



INSTYTUT MASZYN PRZEPIWOWYCH

im. Roberta Szewalskiego

POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Proces ciemnej fermentacji odpadów garbarskich- badania eksperymentalne i modelowanie

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Paulina Bandrów

Promotor: dr hab. inż. Adam Cenian

Promotor pomocniczy: dr hab. inż. Szymon Szufa

Gdańsk, 2025

**Badania zostały wykonane w ramach projektu pt:
Modelowanie i weryfikacja eksperymentalna procesu ciemnej
fermentacji odpadów garbarskich- DWD/5/0397/2021
finansowanego przez Ministerstwo Edukacji i Nauki,
w ramach V edycji programu pn. „Doktorat wdrożeniowy”.**

**Badania przedstawione w niniejszej rozprawie zostały
zrealizowane na potrzeby firmy Bader Polska Sp. z o.o.
w Bolesławcu i dotyczyły możliwości zagospodarowania
odpadów garbarskich generowanych podczas procesu
produkcyjnego.**

Szczególne wyrazy wdzięczności kieruję do moich rodziców za nieustające wsparcie, cierpliwość, wiarę we mnie oraz za motywację, dzięki której mogłam podążać drogą naukową i realizować swoje pasje badawcze.

Bez waszej obecności i poświęcenia ta praca nie byłaby możliwa.

Pragnę również serdecznie podziękować mojemu promotorowi, Profesorowi dr hab. inż. Adamowi Cenianowi, za nieocenione wsparcie, inspirujące rozmowy oraz cenne wskazówki, które towarzyszyły mi podczas całego projektu badawczego.

Dziękuję dr inż. Szymonowi Szufie za pomoc, współpracę i merytoryczne dyskusje, które znacząco przyczyniły się do rozwoju mojej pracy badawczej.

Szczególne podziękowania składam Panu mgr inż. Mateuszowi Brykowi za owocną współpracę przy realizacji symulacji CFD, których wyniki stanowiły ważny element moich badań.

Na końcu pragnę wyrazić wdzięczność zespołowi Instytutu Maszyn Przepływowych w Gdańsku za okazaną pomoc, wsparcie organizacyjne oraz inspirującą atmosferę, dzięki której praca podczas projektu naukowego była nie tylko wyzwaniem, ale cennym doświadczeniem.

SPIS TREŚCI

1	WSTĘP	9
2	PRZEGLĄD LITERATURY PRZEDMIOTU	10
2.1	ROLA MIKROORGANIZMÓW W DEGRADACJI SKÓRY	10
2.2	CHARAKTERYSTYKA SKÓR	11
2.3	PRODUKCJA SKÓR W EUROPIE I NA ŚWIECIE	12
2.4	PRODUKCJA SKÓR.....	15
2.5	WARSZTAT MOKRY	16
2.5.1	<i>Garbowanie roślinne.....</i>	<i>18</i>
2.5.2	<i>Garbowanie chromowe</i>	<i>19</i>
2.6	WYKOŃCZANIE SKÓR	20
2.7	PRZEMYSŁ GARBARSKI A OCHRONA ŚRODOWISKA – ŹRÓDŁA ZANIECZYSZCZEŃ W GARBARNI.....	21
2.8	GOSPODARKA ODPADAMI PRZEMYSŁU GARBARSKIEGO ORAZ WYZWANIA W ICH ZAGOSPODAROWANIU.....	23
2.9	ASPEKTY PRAWNE DOTYCZĄCE ODPADÓW GARBARSKICH	31
2.10	RYNEK MOTORYZACYJNY.....	33
2.11	CHARAKTERYSTYKA FIRMY	35
2.12	WODÓR JAKO PALIWO PRZYSZŁOŚCI	37
2.13	CIEMNA FERMENTACJA.....	40
2.13.1	<i>Substraty dla procesu ciemnej fermentacji</i>	<i>45</i>
2.13.2	<i>Bakterie w procesie ciemnej fermentacji.....</i>	<i>51</i>
2.13.3	<i>Obróbka inokulum w procesie ciemnej fermentacji- przegląd metod i znaczenie technologiczne</i>	<i>53</i>
2.13.4	<i>Znaczenie temperatury w procesie ciemnej fermentacji.....</i>	<i>55</i>
2.13.5	<i>Znaczenie pH w procesie ciemnej fermentacji.....</i>	<i>56</i>
2.13.6	<i>Wpływ procesu mieszania na efektywność fermentacyjnej produkcji wodoru</i>	<i>58</i>
2.14	MODELOWANIE W PROCESIE CIEMNEJ FERMENTACJI Z WYKORZYSTANIEM SYMULACJE CFD (ANG. COMPUTATIONAL FLUID DYNAMICS) ORAZ MODELU GOMPERTZA.....	60
3	CEL, HIPOTEZA ORAZ PROBLEM BADAWCZY ROZPRAWY	65
4	WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA	66
4.1	OPIS INSTALACJI BADAWCZEJ, SUBSTRATÓW I ZASTOSOWANEJ METODYKI	66
4.2	ANALIZA PORÓWNAWCZA EFEKTYWNOŚCI SUBSTRATÓW W PROCESIE CIEMNEJ FERMENTACJI	71
4.3	ANALIZA WPŁYWU OBRÓBK SUBSTRATU NA WYDAJNOŚĆ GENEROWANEGO WODORU	81
4.4	ANALIZA WPŁYWU ROZDROBNIENIA MATERIAŁU NA WYDAJNOŚĆ GENEROWANEGO WODORU.....	85
4.5	ANALIZA WPŁYWU MIESZANIA NA WYDAJNOŚĆ GENEROWANEGO WODORU	88
4.6	ANALIZA CFD REAKTORÓW DLA PROCESU CIEMNEJ FERMENTACJI	98
4.7	PROJEKT REAKTORÓW Z MIESZADŁEM DLA PROCESU CIEMNEJ FERMENTACJI	119
5	ANALIZA WYDAJNOŚCI I OPŁACALNOŚCI PRODUKCJI WODORU Z RÓŻNYCH SUBSTRATÓW W PROCESIE CIEMNEJ FERMENTACJI.....	122
6	PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE	124
7	BIBLIOGRAFIA.....	131

WYKAZ SKRÓTÓW	6
STRESZCZENIE/ABSTRACT	7/8
SPIS RYSUNKÓW	127
SPIS TABEL	130
DOROBK NAUKOWY W ZAKRESIE PUBLIKACJI	146

Wykaz skrótów i pojęć

ChZT-chemiczne zapotrzebowanie na tlen

BZT- biologiczne zapotrzebowanie na tlen

mS- milisekunda

N_{og}-azot ogólny

P_{og}- fosfor ogólny

LZO- lotne związki organiczne

OEM- Original Equipment Manufacturer

kGy- kiloGray

y(t)- skumulowana objętość wodoru w czasie t

V_{max}- maksymalna ilość wodoru możliwa do uzyskania

μ_{max}-maksymalna szybkość produkcji wodoru

λ- opóźnienie w rozpoczęciu produkcji wodoru, faza lag, czas adaptacji

t- czas

e- stała matematyczna – Eulera

S.M.- sucha masa

S.M.O.- sucha masa organiczna

Cr- chromowa

RPM- obr/min.

Inokulum- w ciemnej fermentacji to materiał biologiczny zawierający mikroorganizmy zdolne do rozkładu substratu i produkcji wodoru, który wprowadza się do reaktora w celu zainicjonowania procesu fermentacji.

Streszczenie

Celem rozprawy doktorskiej było opracowanie i ocena technologii biologicznej produkcji wodoru z odpadów garbarskich, ze szczególnym uwzględnieniem strużyn chromowych, w warunkach ciemnej fermentacji. Prace badawcze prowadzono w warunkach rzeczywistych, w oparciu o instalację laboratoryjną zlokalizowaną w zakładzie przemysłowym Bader Polska Sp. z o.o. w Bolesławcu, z zastosowaniem różnych konfiguracji substratów, parametrów procesowych i metod wspomagających fermentację.

W badaniach uwzględniono wpływ rodzaju i składu substratów (m.in. strużyna, słoma, glukoza, plewy z gryki), sposobów ich wstępnej obróbki (termicznej, chemicznej), intensywności i technik mieszania oraz rozdrobnienia materiału. Uzyskane dane umożliwiły opracowanie optymalnych warunków fermentacyjnych prowadzących do maksymalizacji wydajności i szybkości produkcji. Zastosowanie modelu Gomperta pozwoliło opisać kinetykę procesu i porównać efektywność poszczególnych wariantów.

Równolegle przeprowadzono symulacje CFD (Computational Fluid Dynamics), umożliwiając analizę dynamiki mieszania w reaktorach fermentacyjnych. Modele te pozwoliły na ocenę rozkładu prędkości i homogenizacji mieszaniny, a także na wskazanie najbardziej efektywnych geometrii mieszadeł i prędkości obrotowych.

Wyniki badań wskazują, że wykorzystanie odpadowych strużyn chromowych, szczególnie w połączeniu z lignocelulozowymi kosubstratami, pozwala nie tylko na uzyskanie wysokiej wydajności wodoru, ale także znacząco obniża koszty zagospodarowania odpadów, przekształcając je w cenny surowiec energetyczny. Analiza ekonomiczna wykazała, że fermentacja bez kosztownej obróbki wstępnej, z udziałem substratów przemysłowych może być opłacalna i skalowalna.

Opracowana technologia wpisuje się w założenia gospodarki o obiegu zamkniętym, przyczyniając się do zmniejszenia śladu węglowego i wspierając rozwój odnawialnych źródeł energii.

Abstract

The aim of this doctoral thesis was to develop and evaluate a biological hydrogen production technology based on dark fermentation of tannery waste, with particular emphasis on chromium-containing leather shavings. The research was conducted under real conditions using a laboratory-scale setup located in an industrial facility Bader Polska Sp.z o.o. in Bolesławiec. Various substrate configurations, proces parameters and fermentation-enhancing methods were tested.

The study examined the effects of substrate type and composition (including leather shavigs waste, straw, glucose, buckwheat husks), as well as different pretreatment methods (thermal, chemical), substrate particle size and mixing intensity on hydrogen production efficiency. The modified Gompertz model was applied to describe fermentation kinetisc and compare the performance of tested configurations.

Parallel to the experimental work, CFD (Computational Fluid Dynamics) simulations were performer to analyze mixing dynamics within the fermenters. The models enabled exaluation of flow patterns, mixing uniformity and identification of the most efficient impeller geometries and rotation speeds.

The results indicate the chromium-containing leather waste, especially when co-fermented with lignocellulosic materials, can be effectively used for hydrogen production. The proces not only achieves high hydrogen yields but also reduces tannery waste management costs by converting industrial residues into valuable Energy carriers. Economic analysis demonstrated that dark fermentation using raw industrial waste may be feasible and scalable.

The developed technology contributes to circular economy goals by minimizing environmental impact and supporting the transition toward renewable energy systems.

1 Wstęp

Postępująca transformacja energetyczna, realizowana zgodnie z założeniami polityki klimatyczno-energetycznej Unii Europejskiej oraz Polskiej Strategii Wodorowej do roku 2030 z perspektywą do 2040, wskazuje wodór jako jedno z kluczowych paliw przyszłości. Stanowi on nie tylko obiecujące medium energetyczne o szerokich możliwościach zastosowania w sektorze transportowym, przemysłowym i energetycznym, lecz także istotny element dążenia do neutralności klimatycznej. Jego znaczenie w kontekście rozwoju technologii nisko- i zeroemisyjnych nieustannie rośnie, a jednocześnie poszukiwane są nowe, efektywne i zrównoważone metody jego produkcji.

Równolegle jednym z istotnych problemów przemysłowych pozostaje gospodarka odpadami, w tym szczególnie odpadami skórzanymi generowanymi w procesach garbarskich. Odpady te są generowane w znacznej skali ilościowej i obecnie są traktowane jako bezużyteczny materiał, którego kosztowna utylizacja stanowi poważne obciążenie ekonomiczne i środowiskowe, ograniczając rozwój cyrkularnej gospodarki. Przykładem jest przedsiębiorstwo Bader Polska Sp. z o.o., specjalizujące się w produkcji tapicerek samochodowych, które rocznie wytwarza kilka tysięcy ton tego typu odpadów, ponosząc milionowe wydatki związane z ich neutralizacją, przy jednoczesnym braku technologii na ich racjonalne wykorzystanie. Tymczasem odpady te mogą być cennym źródłem energii, jeśli zostaną odpowiednio przetworzone.

Niniejsza rozprawa koncentruje się na opracowaniu i przebadaniu innowacyjnej technologii utylizacji odpadów skórzanych poprzez ich wykorzystanie do produkcji wodoru w procesie ciemnej fermentacji. Głównym celem pracy jest opracowanie i optymalizacja warunków procesu, ze szczególnym uwzględnieniem metod i intensywności mieszania pulpy fermentacyjnej oraz możliwość zastosowania kosubstratów lignocelulozowych. Integralną częścią pracy będzie również opracowanie modelu numerycznego procesu ciemnej fermentacji, a także analiza ekonomiczna, pozwalająca ocenić opłacalność zastosowania proponowanego rozwiązania w warunkach przemysłowych.

Korzyści płynące z wdrożenia tej technologii są wielowymiarowe. Z punktu widzenia firmy Bader Polska Sp. z o.o. oznaczają znaczące ograniczenie kosztów związanych z utylizacją odpadów oraz przekształcenie materiału problematycznego w cenny surowiec energetyczny. W wymiarze środowiskowym pozwolą na redukcję ilości odpadów kierowanych na składowisko, wspierając realizację zasad cyrkularnej gospodarki. Z kolei w ujęciu strategicznym badania wpisują się w cele krajowej i europejskiej polityki wodorowej, otwierając nowe możliwości zarówno dla nauki, jak i praktyki przemysłowej.

2 Przegląd literatury przedmiotu

Skóra zwierzęca od wieków pełniła istotną rolę w życiu człowieka, będąc niezbędnym materiałem w codziennych czynnościach. Już w czasach prehistorycznych wykorzystywano ją do ochrony ciała, co z kolei wymusiło na ludzkości konieczność zabezpieczania tego cennego surowca przed naturalnym procesem gnicia i rozkładu. To nieustanne poszukiwanie nowych metod oraz udoskonalanie starych przyczyniło się do dynamicznego rozwoju rzemiosła garbarskiego.

Garbowanie jest procesem przetwarzania surowych skór, które ulegają szybkiemu rozkładowi i gniciu, w materiał trwałe o odpowiednich właściwościach fizycznych, gotowy do dalszej obróbki. Proces ten składa się z szeregu złożonych reakcji chemicznych, mających na celu nadanie wysokiej trwałości [1] oraz wygląd zgodny z wymaganiami klientów, ale także odporność na temperaturę i wilgoć. Skóra zyskuje również wymaganą miękkość i ścisłość oraz przepuszczalność potu czy powietrza.[2]. Dodatkowo skóra poddawana jest mechanicznym procesom przygotowania oraz wykończenia.[1] Przetwarzanie naturalnego surowca, jakim jest surowa skóra, do wysokiej jakości gotowego produktu to proces obarczony wysokimi wymaganiami jakościowymi, środowiskowymi i technologicznymi. Przyczyną jest duża podatność skóry na gnienie i uszkodzenia, które są możliwe nie tylko w procesie jej przetwarzania, ale również już podczas hodowli zwierząt czy uboju.[3]

Zanim skóra surowa trafi do procesu garbowania przechodzi skomplikowany etap zdjęcia jej ze zwierzęcia aż po transport oraz magazynowanie w garbarni. Ważna jest w tym momencie szybka konserwacja surowca, zwłaszcza w okresie letnim, gdyż opóźnienia sprzyjają rozwojowi mikroflory (np. bakterie proteolityczne), co skutkuje pogorszeniem właściwości materiału oraz inicjacją procesów gnilnych.[4] Dlatego też kluczowe jest szybkie jej schłodzenie, oczyszczenie oraz zakonserwowanie.[5]

2.1 Rola mikroorganizmów w degradacji skóry

W celu lepszego zrozumienia procesów rozkładu surowej skóry należy bliżej przyjrzeć się rodzajom rozwijających się na niej drobnoustrojów, które są odpowiedzialne za procesy degradacji. Ze względu na sprzyjające środowisko, na surowej skórze znajdują się bakterie, drożdże, pleśniaki, grzyby oraz wirusy.[6] Mikroorganizmy te ze względu na wysoką wilgotność (50-70%) oraz temperaturę zbliżoną do ciała, rozwijają się bardzo intensywnie. Z zwłaszcza bakterie mają zdolność namnażania w optymalnych warunkach co 30 min., tworząc z jednej komórki nawet 280 milionów nowych bakterii w ciągu dwóch dni. Bakterie te dzielą się na

aerobowe (tlenowe), anaerobowe (beztlenowe) oraz fakultatywne. Na skórze martwej zauważalny jest intensywny wzrost bakterii proteolitycznych, czego wynikiem jest rozkład białek oraz gnicie, z powstawaniem amoniaku. Cechą charakterystyczną ich działania są zmiany barwy skóry, szczególnie od strony odmięsnej.[5] Drożdże nie mają wpływu bezpośredniego na skórę, mogą natomiast zakłócać procesy zachodzące podczas garbowania, prowadząc do fermentacji cukrów. [7]

Najbardziej zaawansowanymi organizmami są pleśniaki. Rozwijają się one nie tylko na powierzchni skóry, ale wnikają również między włókna, powodując degradację struktur skóry. Ich rozwój wspomaga rozmnażanie się bakterii. Grzyby skórne stanowią grupę pasożytów na żywych zwierzętach, czego skutkiem są liczne choroby obniżające jakość surowca. Wirusy stanowiące najmniejsze z drobnoustrojów, stanowią zagrożenie poprzez przenoszenie chorób zwierząt (np. pryszczycy). Są one odporne na liczne środki chemiczne, natomiast ich eliminacja jest możliwa za pomocą formaliny czy silnych zasad.[5]

Drobnoustroje te działają na skórę poprzez wydzielanie enzymów w postaci proteazy, lipazy czy karbohydrazy. Za rozkład białek skóry odpowiedzialne są proteazy, prowadząc tym samym do ich rozkładu na peptony, po czym na aminokwasy, przyspieszając procesy gnilne. Tłuszcze są rozkładane przez lipazy, natomiast hydroliza cukrów złożonych odbywa się za pomocą karbohydrazy, co znacznie osłabia strukturę skóry.

Wpływ na rozwój mikroorganizmów oraz aktywność enzymów mają czynniki środowiskowe tj. temperatura (20-70°C), wilgotność (min.30% dla bakterii oraz drożdży, 12% dla pleśniaków) oraz pH środowiska 6,5-8,4. Promieniowanie ultrafioletowe oraz stosowanie środków chemicznych w postaci soli, fenoli czy etanolu, skutecznie hamuje rozwój mikroflory. Kluczowe jest szybkie schłodzenie skór, oczyszczenie oraz zakonserwowanie, powodując tym samym zahamowanie działania enzymów.[5]

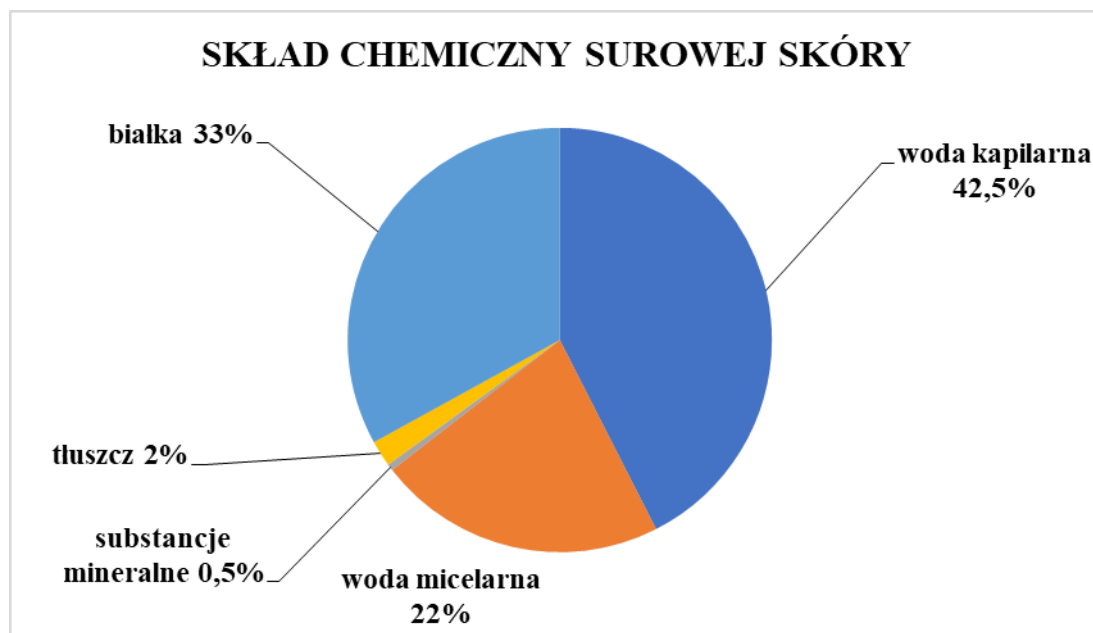
2.2 Charakterystyka skór

Skład skóry surowej jest zależny od wielu czynników, np. rasy, płci czy gatunku zwierzęcia. Możliwe jest jednak określenie przeciętnego chemicznego składu skóry, który przedstawiono na rys. 1.[5]

Białka występujące w surowej skórze są podzielone na włókniste (tzw. strukturalne) oraz bezpostaciowe (tzw. globularne). Do białek włóknistych zalicza się kolagen, elastynę i keratynę. Podczas garbowania chromowego zawartość kolagenu rośnie równocześnie z ubytkiem wody, a jego zawartość może wzrosnąć nawet do 72%. Podczas garbowania roślinnego tylko do 41%, co jest wynikiem wprowadzania dużych ilości roślinnych garbników. Natomiast

białka bezpostaciowe powinny zostać usunięte ze skóry już podczas procesów przygotowawczych.[5]

Woda kapilarna utrzymywana jest siłami włoskowatości pomiędzy włóknami. Usunięcie jej ze skóry jest procesem odwracalnym. Woda micelarna, stanowiąca 1/3 całkowitej wody w skórze, jest związana chemicznie z treścią komórki- wewnątrzkomórkowa. Usunięcie jej jest procesem trwałym, bez możliwości odwrócenia. Skóra surowa, w której nastąpił ubytek wody micelarnej w wyniku suchej konserwacji czy intensywnego suszenia, jest gorszej jakości i bardzo trudno ją rozmoczyć. Natomiast tłuszcze jak i substancje mineralne występują w niewielkich ilościach. Najbogatsza w tłuszcze jest warstwa podskórna. Skład chemiczny tłuszczu skórniego zwierzęcia przedstawia się następująco: C- 76,5%, O- 11,5%, H-12%. Natomiast substancje mineralne nie mają wpływu na jakość skóry jako garbarskiego surowca.[5]



Rys. 1. Skład chemiczny surowej skóry.

2.3 Produkcja skór w Europie i na świecie

We wczesnym etapie rozwoju technologii, przetwarzanie skóry opierało się głównie na jej suszeniu, co skutkowało powstawaniem twardej i łamliwej skóry. Z czasem, dzięki wprowadzeniu tłuszczu zwierzęcych podczas procesu ugniatania, zaczęto osiągać odpowiednią miękkość materiału. Tak narodziła się pierwsza metoda garbowania – garbowanie tłuszczowe. Kolejnym krokiem było wykorzystanie kory i liści jako naturalnych garbników, co doprowadziło do rozwoju garbowania roślinnego. Jednak, skóra garbowana nadal pozostawała pokryta włosami. Z biegiem czasu zauważono, że proces gnicia, zachodzący na skórze, prowadzi do

naturalnego usuwania włosów. Skóra pozbawiona sierści okazała się znacznie bardziej użyteczna dla człowieka, otwierając możliwości produkcji większej ilości praktycznych wyrobów.[5]

Pierwsze wzmianki dotyczące garbowania i barwienia skór sięgają 4500 lat wstecz, na co wskazują starożytne papirusy egipskie. Wkrótce potem pojawiły się informacje na temat europejskich prób przetwarzania skór, które przyczyniły się do dynamicznego rozwoju tego sektora przemysłu. To z kolei skłoniło do poszukiwania coraz doskonalszych metod oraz szerszego zastosowania skór zwierzęcych.

Rozwój chemii w XVIII i XIX wieku zapewnił nowe możliwości dla garbarstwa. Naukowcy zaczęli eksperymentować, aby wprowadzić naukowe osiągnięcia do tego rzemiosła, co ostatecznie doprowadziło F. Knappa do opracowania tzw. garbowania chromowego.

Lata dwudzieste XX wieku były przełomowym okresem dla branży garbarskiej. Naukowcy z całego świata angażowali się w badania ukierunkowane na udoskonalanie procesu garbowania skór. Skóry sprowadzane z regionów zamorskich, ze względu na swoje właściwości, stanowiły wyzwanie technologiczne, co wymusiło opracowanie nowych metod ich przetwarzania i sprzyjało dalszemu rozwojowi.[5]

Naturalna skóra jest wykorzystywana jako podstawowy materiał do produkcji niezbędnych przedmiotów np.: odzieży i butów oraz wysokiej jakości produktów luksusowych mających na celu podwyższenie wartości i polepszenie estetyki wyrobów, takich jak tapicerka samochodowa czy meble.

Proces przetwarzania skór od dłuższego czasu pozostaje niemal niezmienny technologicznie, choć równocześnie rozwinięto rozwiązania zorientowane na ochronę środowiska. Podstawowymi zmianami prawnymi mającymi na celu minimalizację negatywnego wpływu na poszczególne elementy środowiska są korekty przepisów o kontroli zanieczyszczeń, np. wspierające minimalizację powstających odpadów czy ich racjonalne wykorzystanie, jak również rodzaj stosowanych chemikaliów. Bardzo istotna jest tutaj dokładna analiza ryzyka oraz związane z tym rozwiązania, pozwalające w przypadku ewentualnej awarii ograniczyć wpływ jej na środowisko. Ocena rozwiązań mających służyć ochronie środowiska powinna być przeprowadzana z perspektywy zarówno kosztów, jak i ogólnych korzyści środowiskowych. Jakakolwiek zmiana procesu może silnie wpływać na pozostałe moduły technologiczne. Stąd też wybierane powinny być techniki, które pozwolą osiągnąć minimalny wpływ na środowisko naturalne jako całość. Na podstawie tych kryteriów wybierane zostają najlepsze dostępne techniki, mogące dotyczyć ograniczania zanieczyszczeń na poszczególnych etapach procesu jak również na końcu łańcucha.

Równie istotne stają się regularne przeglądy maszyn, procesu oraz ich odpowiednia eksploatacja, w tym także odpowiednie szkolenie pracowników.[8]

Produkcja skór w Europie i na świecie jest uzależniona od kilku kluczowych czynników, wśród których znajdują się liczebność populacji zwierząt, ich konsumpcja oraz związane z tym tempo uboju. Spośród krajów o największych zasobach bydła znajdują się Stany Zjednoczone, Chiny, Argentyna, Brazylia, Indie, Unia Europejska oraz Rosja. Różnice w jakości skóry są wyraźnie widoczne, zwłaszcza porównując skóry bydła hodowanego w Europie a to z systemów ranczerskich i pasterskich, gdzie zwierzęta znacznie częściej narażone są na uszkodzenia czy też są oznaczane za pomocą wypaleń. Dzięki temu, skóry bydła europejskiego oferują znacznie większą powierzchnię użyteczną, co pozwala tym samym na redukcję odpadów. Dodatkowo, skóry te są wolne od zakazanych pestycydów.[8]

Na przestrzeni lat można zaobserwować znaczny wzrost importu skór do Unii Europejskiej. Mimo że zakłady garbarskie borykają się z trudnościami w pozyskiwaniu odpowiedniej ilości tego surowca, zwłaszcza z krajów rozwijających się, jedną z głównych przeszkód handlowych są cła oraz pewne ograniczenia dotyczące eksportu surowych skór i półproduktu w formie „wet white”/ „wet blue”. [9] Wysokie i niestabilne ceny surowca oraz jego niedobór są spowodowane tym, że na wolny rynek międzynarodowy trafia średnio tylko ok.40% dostępnych na skalę światową skór.[3]

Według danych European Commission (EC) zawartych w Integrated Pollution Prevention Control (IPPC), Reference Document on Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Leather (EC-IPPC, 2013), kraje rozwijające się posiadają 78% światowej populacji bydła, jednak tylko 64% skór jest poddawanych dalszemu przetwarzaniu, co odpowiada jedynie 57% w przeliczeniu na wagę. Natomiast handel skórami bydlęcymi na świecie ulega dynamicznym zmianom – coraz więcej krajów rozwijających się przekształca się z eksporterów netto w importerów netto. Taki stan rzeczy jest wynikiem wzrostu możliwości produkcyjnych garbarni w Ameryce Łacińskiej oraz na Dalekim Wschodzie.[8]

W porównaniu do poprzedniego stulecia, import skór bydlęcych na początku bieżącego wieku znacznie zmalał. W ciągu 7 lat spadek ten wyniósł prawie 65%, z 353 575 ton w roku 2000 do 124 000 ton w 2007 roku.[8] Zgodnie z danymi przedstawionymi przez Eurostat, głównym dostawcą skóry surowej do Unii Europejskiej są Stany Zjednoczone, natomiast największe ośrodki produkcyjne znajdują się w takich krajach jak Meksyk, Brazylia, Argentyna, Korea Południowa, Pakistan, Chiny oraz Indie. Porównując wyniki Europy z Azją i obiema Amery-

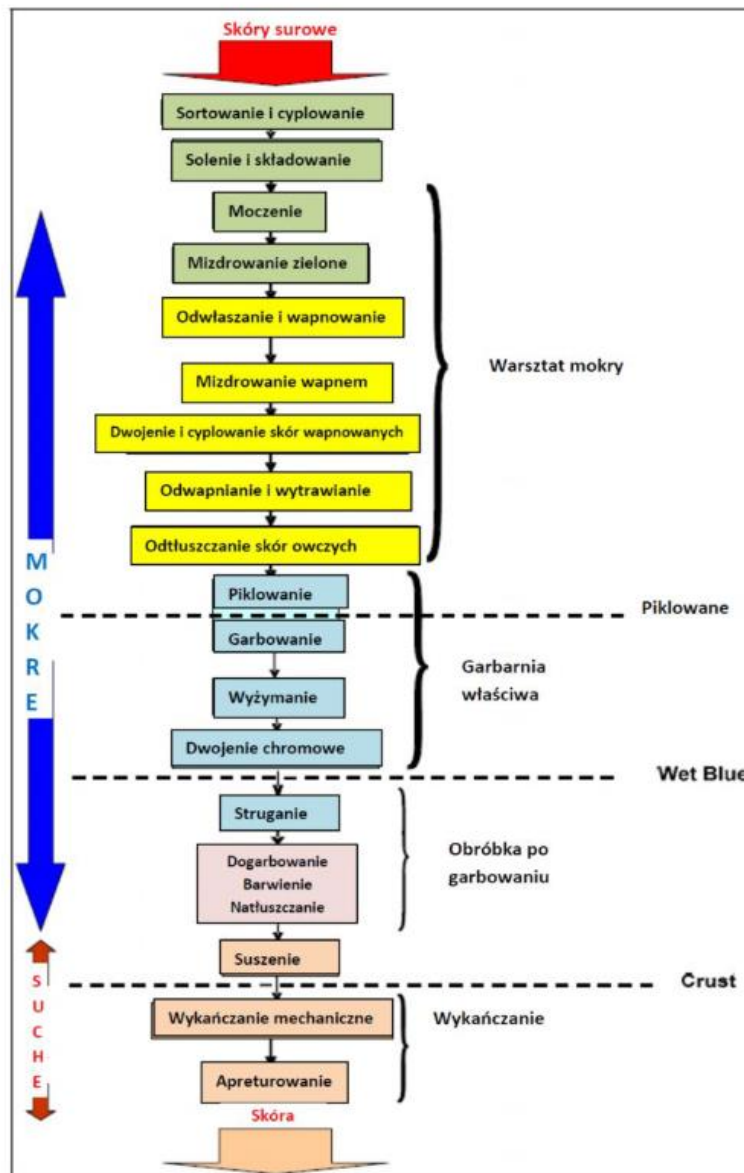
kami [8], można zaobserwować, że udział Europy na globalnym rynku wyraźnie maleje, podczas gdy w przypadku pozostałych regionów rośnie. Włochy pełnią kluczową rolę w europejskim przemyśle skórzanym, a ich dominująca pozycja opiera się na kilku istotnych czynnikach, takich jak wielkość zatrudnienia, liczba przedsiębiorstw oraz obroty i produkcja. Na drugim miejscu znajduje się Hiszpania, która wraz z Niemcami, Wielką Brytanią, Francją i Portugalią, reprezentuje znaczną część pozostałych rynków skórzanych w Europie.[8] Obecnie we Włoszech działa około 1200 garbarni, choć ich wielkość jest znacznie mniejsza w porównaniu do innych krajów — Hiszpania ma ich około 98, Francja 45, a w Niemczech można znaleźć tylko około 12. Kraje skandynawskie, choć w przeszłości dysponowały silnie rozwiniętą branżą skórną, obecnie mają jedynie kilka działających zakładów.

W niniejszej pracy doktorskiej opieram się w dużej mierze na dokumencie Reference Document on Best Available Techniques for the Tanning Hides and Leathers z roku 2013 oraz innych starszych źródłach, ponieważ ze względu na specyficzny charakter branży garbarskiej dostępne dane są ograniczone, a nowsze opracowanie o charakterze kompleksowym nie istnieje. Pomimo licznych zakładów, technologia stosowana w przemyśle oraz sam charakter tej branży na przestrzeni lat ulegały niewielkim zmianom. W efekcie dostępne starsze źródła wciąż pozostają aktualnym punktem odniesienia, pozwalając na rzetelną analizę i ocenę badanego zagadnienia.

2.4 Produkcja skór

Proces przetwarzania skór jest niezwykle złożony i skomplikowany ze względu na ilość operacji technologicznych. Opiera się na procesach chemicznych oraz mechanicznych. Każda z garbarni posiada indywidualny, specyficzny dla niej, proces technologiczny, mimo że ogólny zarys procesów garbarskich jest stały. Wynika to zarówno z surowca jak również branży, dla której produkowane są skóry.

Ogólny schemat przetwarzania skór ukazano na rys. 2 i opiera się na trzech podstawowych etapach obróbki: warsztat mokry z produktem Wet-Blue/Wet-White, dogarbowanie skór z produktem Crust oraz ich wykończanie do tzw. skóry gotowej. [5]



Rys. 2. Proces przetwarzania skór- schemat ogólny.[8]

2.5 Warsztat mokry

Po zdjęciu ze zwierzęcia, skóry w pierwszym etapie są poddawane soleniu, po czym są magazynowane w chłodnych, ciemnych pomieszczeniach z niebieskim światłem, mającym na celu ograniczenie procesów gnicia i rozwoju organizmów rozkładających materiał organiczny. Skóry takie są sortowane na kategorie pod względem wagi.

Pierwszą operacją przetwarzania skór surowych jest moczenie, które ma na celu zwiększenie ich podatności na kolejne chemiczne jak i fizykochemiczne procesy. Polega ono na przywróceniu stanu skóry z momentu zdjęcia jej z danego zwierzęcia, a tym samym na odzysku wody kapilarnej. Całkowita zawartość wody w świeżej skórze wynosi około 65%.[5] Samo nawodnienie przebiega znacznie lepiej od strony tzw. mizdry (odmięśna strona skóry). Skóry,

które były solone na sucho lub wysuszone, są znacznie trudniejsze do namoczenia, a czasami okazuje się, że jest to wręcz niemożliwe. Kluczowe czynniki wpływające na proces namaczania to:

- a) metody konserwacji – mokre solenie umożliwia szybsze uzyskanie pożądanej wilgotności, ponieważ struktura mikroskopowa skóry nie zostaje naruszona;
- b) środki przyspieszające namaczanie – najlepsze rezultaty osiąga się stosując substancje o zasadowym odczynie, ich ilość powinna zależeć od stopnia odwodnienia skóry;
- c) czas moczenia – jest uzależniony od temperatury oraz zastosowania antyseptyków;
- d) skład chemiczny wody – woda miękka ułatwia proces namaczania skór;
- e) temperatura kąpieli – wyższa temperatura przyspiesza nawadnianie, ale zmniejsza stopień wchłaniania, podczas gdy zbyt niska temperatura opóźnia proces, prowadząc do nadmiernego nabrzmienia;
- f) współczynnik kąpielowy - odnosi się do stosunku objętości wody do tzw. zielonego ciężaru surowca – ma istotny wpływ na rozwój bakterii oraz częstość wymiany wody;
- g) oddziaływanie mechaniczne – obrotowe bębny znacznie ułatwiają proces namaczania skóry;
- h) środki dezynfekujące – ich zastosowanie ogranicza rozwój mikroorganizmów, dzięki czemu możliwe jest stosowanie substancji zwilżających oraz podnoszenie temperatury procesu bez ryzyka namnażania bakterii, co w efekcie wspomaga przebieg namaczania skór.

Tak przygotowane skóry mogą być następnie przekazywane do kolejnego etapu, jakim jest odwłaszanie. Jest to pierwszy proces technologiczny, prowadzący do zmian w tkance skórnej, mający na celu usunięcie zarówno włosów, jak i naskórka.

Odmięśnianie, zwane też mizdrowaniem, polega na usunięciu tkanki podskórnej wraz z resztkami tkanki tłuszczowej i mięśni.

Wapnowanie zazwyczaj przeprowadza się za pomocą wodorotlenku wapnia, choć możliwe jest także zastosowanie siarczków metali alkalicznych. Celem tego procesu jest:

- a) częściowe zmydlenie naturalnego tłuszczu - polega na usunięciu tłuszczu naturalnego ze skóry,
- b) rozluźnienie włókien - pozwalając na wnikanie garbników pomiędzy włókna,
- c) osłabienie wiązań naskórka i włosa ze skórą właściwą - co pozwala na usunięcie włosa w kolejnych etapach.

Dwojenie z kolei polega na ścięciu odmięsnej strony skóry, gdy z ciężkich skór konieczne jest uzyskanie lżejszych.[5]

Odwapnianie jest procesem, podczas którego ze skóry usuwane są dodane we wcześniejszych etapach wodorotlenek wapnia, siarczek sodowy oraz inne związki zasadowe.[10]

Przeprowadzane jest za pomocą wymywania oraz użycia specjalnych środków chemicznych, które w reakcji z wapnem tworzą rozpuszczalne w wodzie związki.[10,11]

Procesem opartym na pracy enzymów jest wytrawianie. Głównie wykorzystywane są tu proteazy, które umożliwiają usunięcie pozostałości wodorotlenku wapnia ze skóry. Dodatkową funkcją tego procesu jest poprawa lica, nadanie goliźnie prężności oraz spowodowanie, że stanie się ona śliska i miękka, rozluźnienie naskórka, cebulek włosa jak i pigmentu, zmydlenie tłuszczu, a także zwiększenie przepuszczalności powietrza tkanki skórnej i ciągliwości.[5]

2.5.1 Garbowanie roślinne

Garbowanie roślinne odbywa się z wykorzystaniem naturalnych garbników roślinnych, czyli organicznych substancji wytwarzanych w różnych częściach roślin. Najczęściej pozyskiwane są z kory, ale można je również znaleźć w drewnie, liściach, owocach oraz korzeniach. Na rynku dostępnych jest wiele takich środków, a nowe są wciąż produkowane i testowane, zwłaszcza z tropikalnych roślin. Niestety, nie wszystkie nadają się do garbarstwa, ponieważ mają zbyt niską zawartość garbników lub słabą jakość. Ważne jest również, jak garbniki są rozmieszczone w roślinie oraz jak łatwo można je pozyskiwać.

Garbniki występują jako układy koloidalne w wodzie, charakteryzujące się różnym stopniem dyspersji. Istnieją także tzw. półgarbniki, które w odpowiednich warunkach przechodzą pewne przemiany chemiczne, co pozwala im nabyć właściwości garbujące. Półgarbniki charakteryzują się tym, że znajdują się na granicy roztworów właściwych i koloidalnych.

Jedną z kluczowych cech garbników roślinnych jest ich łatwa rozpuszczalność w wodzie. Powinny one również wykazywać wysoką zdolność do reakcji z białkowymi substancjami.

Surowce do pozyskiwania garbników dzielą się na trzy grupy:

- a) ubogie w garbniki: zawartość garbnika ok. 6%
- b) średnio bogate w garbniki: zawartość garbników 10-20%
- c) bogate w garbniki: ponad 20%

Garbowanie skór metodą roślinną odbywa się w wodnych roztworach danego garbnika roślinnego, uzyskiwanego w wyniku ekstrakcji. Środki garbujące są ługowane przy użyciu wody. Produkt może występować w formie stałej lub płynnej.

Proces garbowania z wykorzystaniem roślinnych garbników jest oparty na ich dyfuzji w głąb tkanki goliźny. Obserwowanie wnikania garbnika jest możliwe, ponieważ podczas tego kolor skóry zmienia się na brązowy. Wnikanie garbnika w skórę związane jest z jego natychmiastowym wiązaniem z aktywnymi grupami białek włóknistych. Przeprowadzony prawidłowo pro-

ces przebiega w taki sposób, iż cząsteczki danego garbnika nie zostają zatrzymane na powierzchni skóry a przechodzą równomiernie w jej głąb. Po garbowaniu roślinnym skóry nazywane są „wet-white” oraz posiadają żółty kolor.

Odpady po takim ługowaniu, w przypadku gdy jest to kora lub drewno, mają wysoką zawartość wody, na poziomie około 80%. Dlatego tak ważne jest jego wysuszenie do około 50% zawartości wody, a następnie połączenie z miałem węglowym i wykorzystanie w kotłowniach. [12]

2.5.2 Garbowanie chromowe

Garbowanie chromowe wykorzystuje garbnik w postaci chromu (III). Ekstrakty chromowe występują w formie zielonych proszków zawierających od 25% do 35% Cr_2O_3 , a także w postaci cieczy o stężeniu 18% Cr_2O_3 . Brzeczką chromową nazywany jest roztwór rozcieńczonego ekstraktu w wodzie, który następnie jest gotowany i utrzymywany w tej temperaturze przez 12-24 godzin. Pierwszym etapem procesu garbowania jest regulacja wnikania garbnika do tkanki skórnej, zw. piklem. Po zakwaszeniu skóry roztworem chlorku sodu i kwasu siarkowego rozpoczyna się właściwe garbowanie. Neutralna sól przeciwdziała kwasowemu pęcznieniu skór.

Garbowanie chromowe może przebiegać dwiema głównymi metodami. Pierwsza z nich to jednokąpielowe garbowanie, w którym wykorzystuje się zasadowe siarczany chromu (III) w połączeniu z modyfikującymi związkami o zasadowości 33%. W tej metodzie początkowo dodaje się do bębna brzeczkę o niskiej zasadowości, a podczas procesu wnikania garbnika zasadowość wzrasta. Dzięki temu garbnik wnika równomiernie, nadając skórze gładkość i delikatność. Proces ten jest następnie wzmacniany przez dodatek węglanu sodu, co zwiększa wiązanie garbnika z tkanką skórną.

Drugą metodą jest garbowanie dwukąpielowe, które składa się z dwóch etapów: impregnacji oraz redukcji. W pierwszej kąpieli skóra (zw. golizna) jest nasycana dwuchromianem sodu w połączeniu z kwasem mineralnym. W drugiej etapie kwas dwuchromowy, obecny na kolagenowych włóknach, zostaje zredukowany przy użyciu tiosiarczany sodowego oraz kwasu siarkowego, co wiąże chrom w postaci zasadowej. Jednak ze względu na czasochłonność oraz nieefektywność wykorzystania chromu, ta metoda została w dużej mierze zastąpiona metodą jednokąpielową.

Garbnik chromowy wiąże się z wolnymi grupami karboksylowymi kolagenu, tworząc kompleksy kationowe, które wbudowują się w główne łańcuchy białek skórnych. Dzięki temu jeden kompleks chromowy może połączyć szereg cząsteczek kolagenu. Sole chromowe zawie-

rające zasadowe grupy OH wykazują właściwości garbujące. Takie zasadowe roztwory chromowe mają zdolność do kondensacji, co pozwala im tworzyć cząsteczki wystarczająco duże, by wiązać wiele łańcuchów polipeptydowych. Efektem tego procesu jest skóra charakteryzująca się wysoką temperaturą skurczu oraz odpornością na pęcznienie w obecności zarówno kwasów, jak i zasad, a także na hydrolizę i degradację enzymatyczną.

Najważniejsze czynniki wpływające na proces garbowania chromowego to:

- a) dyfuzja garbnika
- b) wiązanie garbnika z białkiem

Produktu końcowego można się spodziewać w postaci skór o niebieskim odcieniu, nadawanym przez chrom, znanych jako „wet-blue”. [12]

2.6 Wykończanie skór

Zgodnie z rys. 2 warsztat mokrej produkcji skór, zarówno w garbarni właściwej, jak i podczas dogarbowania, opiera się przede wszystkim na procesach związanych z "kąpielami" oraz operacjami przeprowadzanymi w wodzie. Po zakończeniu tych operacji skóry są suszone do osiągnięcia odpowiedniej wilgotności, która jest dostosowana do każdego rodzaju skóry. [8]

W przeszłości procesy w dziale mokrym odbywały się w specjalnych zagłębieniach oraz w przymocowanych pojemnikach, w których przenoszono skóry pomiędzy kolejnymi etapami. Taka metoda jest wciąż stosowana w krajach Dalekiego Wschodu. Pojemników nie opróżniano pomiędzy różnymi partiami skór, zamiast tego, w ramach używania kilku zbiorników, w każdym z nich znajdował się ten sam roztwór o coraz wyższym stężeniu. [13,14]

Dziś wszystkie przemysłowe garbarnie są wyposażone w nowoczesne bębny obrotowe, które umożliwiają przeprowadzanie kilku etapów procesu w jednym zbiorniku, eliminując potrzebę wyciągania skór i ich przenoszenia. Płyn jest automatycznie wymieniany i dostarczany bezpośrednio do bębna. Tego rodzaju procesy mogą trwać od kilkunastu do nawet kilkudziesięciu godzin, w zależności od etapu technologicznego oraz rodzaju skór, a ich działanie penetruje środki chemiczne głęboko w strukturę skóry.

W trakcie mokrego przetwarzania skór wykorzystuje się różnorodne środki chemiczne, mające na celu:

- otwarcie skóry i jej porów, co ułatwia wnikanie innych substancji (środki neutralizacyjne),
- nadanie skórze koloru (barwniki),
- dogarbowanie i wzmocnienie struktury włókien (środki dogarbowujące),
- zamknięcie skóry, co pozwala na zatrzymanie wcześniej dodanych chemikaliów pomiędzy włóknami kolagenowymi (kwas mrówkowy). [2]

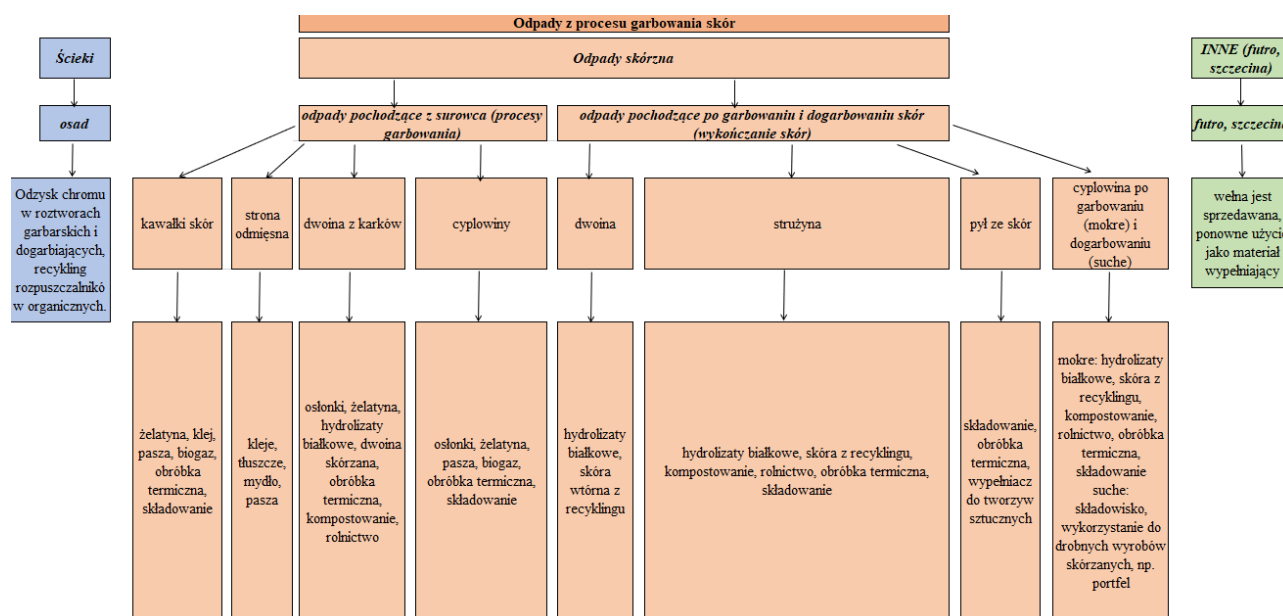
Po opróżnieniu bębnow, skóra jest starannie wyżymana (mechaniczne wyciskanie wody ze skór umieszczonych pomiędzy dwoma wałami) i suszona, a następnie poddawana dalszej obróbce mechanicznej, która nadaje jej odpowiednie właściwości. Po wybarwieniu oraz uzyskaniu wymaganych cech dla skór typu Crust (półprodukt, czyli skóra wybarwiona i dogarbowana, lecz niewykończona), poddawane są procesowi wykończenia.

Wykończanie jest już etapem, który głównie wpływa na poprawę właściwości fizycznych oraz walorach estetycznych. Na tym etapie używane są zestawy wykończeniowe w postaci różnego typu podkładów, past i lakierów. Podczas procesu wykończania, skóra poddawana jest wielu operacjom. Poza nadaniu jej odpowiedniej wytrzymałości na zużycie, poprawiana jest jej miękkość oraz nadawany jest deseń mający na celu polepszenia estetyki.[12]

2.7 Przemysł garbarski a ochrona środowiska – źródła zanieczyszczeń w garbarni

Silny i szybki wzrost zapotrzebowania na skórę spowodował generowanie potężnych ilości produktów ubocznych, co stało się głównym problemem zakładów garbarskich i całego przemysłu skórzanego. Niestety tego typu zakłady nadal określane są jako „truciele”. Powodem jest nie tylko generowanie odpadów, ale również wydzielanie nieprzyjemnego zapachu czy ogromna produkcja ścieków, zawierających różnego rodzaju związki chemiczne, np. chrom. Nieodpowiednia utylizacja takich odpadów może skutkować silnym zanieczyszczeniem środowiska.[12] Podczas obróbki skóry surowej o wadze 1Mg otrzymywane jest jedynie około 200 kg produktu, pozostałe 800 kg stanowi odpad [15] pochodzący m.in. ze skór niegarbowanych, garbowanych oraz osad pochodzący z podczyszczalni ścieków.[16] Rozwiązanie problemów związanych z utylizacją tych odpadów ma kluczowe znaczenie w skali światowej, zarówno z ekonomicznego, jak i społecznego punktu widzenia.[11]. Wyniki badań dotyczących różnych rodzajów odpadów garbarskich umożliwiają opracowanie rozwiązań minimalizujących ich negatywny wpływ na zdrowie ludzi oraz środowisko. Osiąga się to poprzez ograniczenie lub całkowite wyeliminowanie składowania odpadów oraz zastosowanie skutecznych metod neutralizacji emisji gazów jak i uciążliwych zapachów.[17,18] Najważniejszymi aspektami ochrony środowiska w garbarniach są emisje, zarówno pod względem ładunku zanieczyszczeń, jak i stężenia, które skumulowane zostają w glebie, wodach i atmosferze. Kluczowe jest nie tylko monitorowanie tych emisji, ale również ich kontrola. W procesach technologicznych stosuje się znaczne ilości różnych środków chemicznych, które nadają wygarbowanej skórze pożądane właściwości chemiczne i fizyczne – na przykład sprawiają, że skóra staje się odporna

na gnicie oraz wyjątkowo wytrzymała na rozdzieranie. Warto także zwrócić uwagę na zanieczyszczenia, które mogą być generowane w wyniku niekontrolowanych wycieków do gleby i wód gruntowych podczas awarii, a także na skutki obróbki odpadów i ścieków.[12]



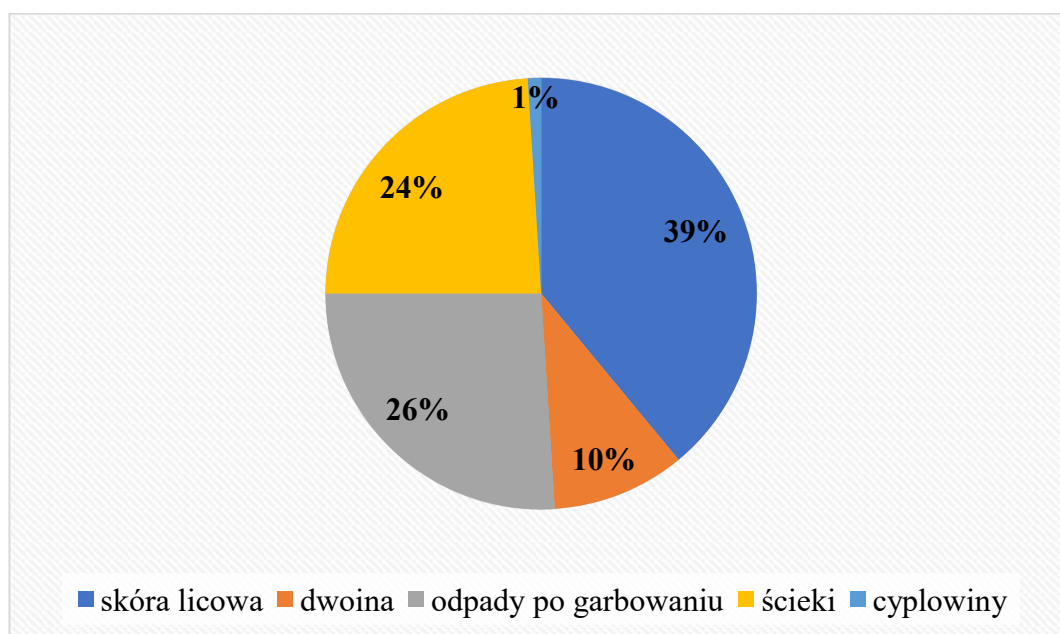
Rys. 3. Schemat wykorzystania odpadów generowanych w procesie przetwarzania skór. Modyfikacja ze źródła: Joanna Alvarez, Magdalena Panek: Ocena możliwości zastosowania odpadowego włókna kolagenowego w technologii wytwarzania materiałów skóropodobnych. Technologia i Jakość Wyrobów 62, 2017. Na rysunku w drugim kwadracie odpady skórzane

Na rys. 3 zobrazowano rozkład odpadów generowanych podczas procesu garbowania skór. Dominującą część stanowią odpady stałe, które są wytwarzane w rezultacie mechanicznej obróbki skór. Należy jednak zauważyć, że niektóre z tych odpadów wykorzystywane są jako produkty uboczne procesu garbowania.[19] Odpady pochodzące z procesu garbowania skór są znacznie trudniejsze w wykorzystaniu i przetwarzaniu. Dopiero w ostatnich latach rozpoczęto intensywne badania nad ich potencjalnym zastosowaniem. Niestety osady wciąż pozostają w dużej mierze bez dalszego przetwarzania i traktowane są jedynie jako odpady.[17,18] Ocena efektywności operacji związanych z procesem garbowania stanowi kluczowy element każdego audytu dotyczącego odpadów garbarskich. Pracownicy zakładów garbarskich dysponują szczegółowymi informacjami na temat odpadów generowanych w trakcie poszczególnych etapów produkcji, jednak rzadko mają pełny obraz całości wytwarzanych odpadów.

Nieużyty materiał często staje się produktem ubocznym, który wciąż znajduje zastosowanie, natomiast reszta to po prostu odpady. Szacuje się, że globalny przemysł garbarski generuje od 600 tysięcy do 4 milionów ton stałych odpadów rocznie, z czego polskie garbarnie wytwarzają około 250 ton/rok.

Jakość oraz ilość odpadów i emisji generowanych podczas procesów w garbarni w dużej mierze zależą od rodzaju i pochodzenia przetwarzanej skóry, a także od stosowanych metod obróbki. Cały proces technologiczny wiąże się z wysokim zużyciem energii.[20] Wynika to z potrzeby ogrzewania powietrza w trakcie procesów suszenia, a także podgrzewania wody do różnych operacji wymagających dostarczenia pary, jak i do zasilania maszyn używanych podczas obróbki mechanicznej. Ograniczenie zużycia energii stanowi jeden z kluczowych celów tego przemysłu, zarówno z perspektywy ekonomicznej, jak i środowiskowej.[3]

Bilans chromu zaprezentowano na rys. 4 wykazuje, że w przypadku tradycyjnej technologii stosowanej w garbarniach, mniej niż 50% użytego chromu wiąże się ze skórą, podczas gdy reszta ulega usunięciu w postaci odpadów. Tylko dzięki nowoczesnym metodom garbowania oraz procesom odzysku możliwe jest znaczne zwiększenie efektywności wykorzystania chromu.[21]



Rys. 4. Zawartość chromu w skórze gotowej, stałych odpadach i ściekach.

2.8 Gospodarka odpadami przemysłu garbarskiego oraz wyzwania w ich zagospodarowaniu

W ostatnich latach ważnym wyzwaniem dla zakładów garbarskich stało się zagospodarowanie odpadów, a co za tym idzie, ich unieszkodliwianie. Mimo wielu prowadzonych prac,

współczesne metody ich zagospodarowania nadal pozostają niewystarczające oraz generują wysokie koszty.[22] Konsekwencją tego, podstawowym sposobem ich zagospodarowania pozostaje składowanie. Natomiast jest to rozwiązanie wiążące się z wysokim ryzykiem przenikania produktów rozkładu do gleby i wód gruntowych oraz emisją lotnych zanieczyszczeń do atmosfery. Ponadto istnieje niebezpieczeństwo samozapłonu składowanych odpadów, co tym samym podwyższa zagrożenie dla środowiska naturalnego.[23]

Ze względu na wspomniane powyżej zagrożenie towarzyszące składowaniu, nie jest to metoda akceptowalna oraz konieczne jest opracowanie nowych rozwiązań. [24] Podjęto liczne działania mające na celu rozwiązanie problemów gospodarki odpadami dla przemysłu garbarskiego, jednak ze względu na ich różnorodny charakter oraz postać, konieczne jest indywidualne podejście do każdego z nich. Skuteczne rozwiązanie dla jednego z odpadów, bardzo często jest nieefektywne dla innych odpadów.[25]

Najwyższy stopień wykorzystania odpadów określany jest dla niegarbowanych odpadów, surowych. Stanowią prostą formę do dalszego wykorzystania, ponieważ są nieprzetworzone oraz niezabezpieczone środkami chemicznymi. Występują w postaci skrawków oraz kawałków skór, dlatego też mogą być wykorzystane w innych gałęziach przemysłu i przeznaczone na produkcję osłonek do mięs, klejów, pasz dla zwierząt, żelatyny, tłuszczów, mydła czy hydrolizatów.[15]

Kluczowym etapem jest odpowiednie ich przesortowanie, podział jak i zakonserwowanie. W przypadku zaniedbania któregośkolwiek z tych czynności może doprowadzić do obniżenia jakości wtórnego surowca, a także całkowitego zniszczenia. Wśród odpadów tych wyróżnia się odpady klejowe, które występują w formie tkanki przymięsnej lub dwoiny. Dzielone są na dwie grupy: klejówki zawierające tkankę przymięsna, a także dwoiny i odzierki (tzw. łebki) nie zawierające tej tkanki. Klejówki są zabezpieczane za pomocą mleka wapiennego. Nie wpływa ono negatywnie na właściwości skóry, dodatkowo nie zakłóca produkcji kleju. Odpady tego rodzaju kierowane są do specjalnych zakładów specjalizujących się w produkcji klejów.[12] Natomiast odzierki są poddawane procesom wypłukiwania, krojenia oraz wapnienia. Dzięki temu możliwa jest neutralizacja kwasów prowadząca do powstania zupy klejowej, z której następnie produkowany jest klej. Z kolei dwoiny swoje zastosowanie znajdują podczas produkcji skór podszewkowych, imitacji weluru, a także sztucznych licowych materiałów, co wpływa na podwyższenie wartości rynkowej. Jeśli jest zbyt cienka, często przeznaczana jest na żelatynę lub osłonki do wędlin. W przypadku produkcji osłonek do mięs istotne jest otrzymanie struktury włóknistej za pomocą procesu rozwłókniania, a następnie pęcznienia. Na tym etapie materiał posiada konsystencję pasty. Podczas produkcji żelatyny niezbędna jest hydroliza białka,

kolagenu. Natomiast dla produktów kosmetycznych, kluczowe jest zachowanie całych molekuł kolagenu. Zarówno osłonki, jak i żelatyna stanowią największą część wtórnego surowca przeznaczonego do przemysłu spożywczego, a niewielka część odpadów jest kierowana na produkcję hydrolizatów.[15] Do produkcji podszepek podczas początkowego etapu garbowania możliwe jest ponowne wykorzystanie zużytych brzeczek.[12] Cenione zarówno w kraju, jak i za granicą są odpady w postaci sierści czy szczeciny. Wykorzystywane są zwykle do produkcji różnorodnych pędzli, filcu czy szczotek, ale także podczas wytwarzania niższej jakości wełny. Generowane odpady tłuszczowe, które stanowią naturalny materiał, są przekazywane do zakładów w celu przetworzenia ich na łój czy podczas produkcji mydła lub gliceryny.[12] Odpady tłuszczowe z procesu odmięśniania są przetwarzane na biodiesel za pomocą transestryfikacji z wykorzystaniem metanolem w obecności katalizatora alkalicznego. Wyniki badań wskazują, że takie paliwo ma parametry porównywalne z konwencjonalnym dieslem, przy jednoczesnej niższej emisji gazów cieplarnianych i zadymienia.[26]

W przypadku kolejnych procesów dogarbowania i wykończenia, generowane są różnorodne odpady, które można sklasyfikować według ich postaci (stałe, ciekłe i gazowe), sposobu garbowania (chromowe, niechromowe oraz mieszane) i pochodzenia, czyli etapu, podczas którego są wytwarzane.[27]

Szczególnie istotne są odpady stałe, które zawierają znaczne ilości związków organicznych (białka, tłuszcze) oraz związki wprowadzane do skóry podczas wcześniejszych faz obróbki. Już na samym początku procesu w dziale dogarbowania generowane są tzw. **strużyny**, które generowane są w wyniku mechanicznego usuwania warstwy odmięsnej (potocznie zwanej mizdrą) za pomocą wałów nożowych (rys. 5). Stanowią one znaczną część odpadów sięgającą 2-20% masy wygarbowanej skóry [10], w typowej garbarni generują średnio 2400 ton/rok (tab.1). Co stanowi około 40-50% wszystkich odpadów. Ilość tych odpadów zależna jest od grubości skór przed procesem strugania oraz wymaganej grubości produktu końcowego. Strużyny dzielą się na chromowe (niebieskie), niechromowe- roślinne (żółte), a także nowo pojawiające się rodzaje, jak jasnozielone (z garbowania z ekstraktu z liści oliwek) oraz białe (z garbowania łuskami kawy). Chromowe skóry, z siarczanem chromu (III) w postaci garbnika, wciąż dominują na rynku, stanowiąc często nawet 50% całkowitej produkcji dzięki wysokiej jakości uzyskiwanych wyrobów. Strużyny chromowe są trudne do zagospodarowania ze względu na wysoką zawartość chromu (III) (31,6 g/kg), chlorków, fluorków, siarczków oraz wysoką wilgotność (50-60%). Gęstość nasypowa wynosi dla nich 285 kg/m³. Przedstawione dane są przykładowe i mogą się różnić w zależności od procesu technologicznego garbowania skór, garbarni oraz jej specyfiki pracy czy wielkości.



Rys. 5. Strużyny: chromowe (lewa) i niechromowe (prawa)- źródło własne.

Tab. 1. Przykładowe parametry strużyn- źródło własne.

Parametry	Wartości
Roczny uzysk [ton]	2400
Stosunek chromowe/ niechromowe (wartości przykładowe)	70/30
Rozpuszczony węgiel organiczny (OC) [mg/kg]	1300
Zawartość chromu (dla strużyn chromowych) [mg/kg]	31 600
Zawartość chromu (dla strużyn chromowych)	65,20%
Sucha masa w 105°C	58,40%
Chlorki [mg/kg]	18 400
Fluorki [mg/kg]	5,78
Siarczany [mg/kg]	6 780
Gęstość nasypowa [kg/m ³]	285

Obecnie większość strużyn trafia na składowiska, co jest kosztowne i ograniczone prawnie.[8] Trwają jednak badania nad metodami ich wykorzystania, w tym kompostowanie, choć problem stanowi intensywny zapach.[3]

Opracowywane są jednak inne metody ich zagospodarowania, takie jak hydroliza białkowa, pozwalająca na odzyskanie białka do produkcji żelatyny, klejów czy nawozów [7,28] oraz wykorzystanie jako wypełniacz [11] w tworzywach sztucznych.[29] Co ważne, ze strużyn

wytwarza się biowęgle oraz hydrolizaty białkowe, które znajdują zastosowanie w rolnictwie.[30] Dzięki wysokiej zawartości azotu (ok.10%) działają jako nawozy organiczne, a także nośniki mikroelementów.[31] Badania potwierdziły, że wzbogacony biowęgiel zwiększa efektywność wykorzystania azotu (nawet 100%), ale również poprawia plony i biomasę roślin, np. w uprawie żyłcy, co czyni go obiecującym produktem dla rolnictwa ekologicznego.[32,33]

Jeżeli chodzi o metody termiczne, wyróżnia się kilka technologii. Spalanie jest prostą metodą, ale odpady zawierające chrom wymagają dwuetapowego procesu w celu uniknięcia utleniania chromu (III) do chromu (VI), który jest wysoce toksyczny. Istotne jest utrzymanie temperatury powyżej 1123K dla niszczenia furanów i dioksyn.[8] Piroliza prowadzi do rozkładu materiału w warunkach beztlenowych, umożliwiając odzysk energii i produkcję biowęgla.[34] Zgazowanie pozwala na wytwarzanie wysokoenergetycznego gazu syntezowego jako dodatkowe źródło odnawialnej energii.[35,24] Produktem ubocznym omawianych procesów jest popiół, który jest znacznie łatwiejszy do utylizacji niż odpady będące wstępnym surowcem wykorzystywanym w tych procesach termicznych. Każda z tych metod wymaga jednak ścisłego monitorowania emisji, co zwiększa koszty. Procesy termiczne są również sposobem na odzysk chromu. Pozwalają one na jego odzyskanie w postaci tlenku chromu (III). Następnie on może być wykorzystywany np. podczas produkcji stali w przemyśle hutniczym. [36]

Odpady garbarskie mogą być również wykorzystywane do produkcji biogazu w drodze fermentacji. Osad, stanowiący pozostałość po procesie, może zostać wykorzystany jako nawóz ze względu na bogaty skład związków odżywczych.[37,38]

Dodatkowym zanieczyszczeniem generowanym w trakcie strugania skór jest pył, który generowany podczas strugania i unosi się w powietrzu. To zjawisko wymusza konieczność ochrony dróg oddechowych operatorów maszyn.[39]

Kolejnym odpadem są **dwoiny** (rys.6), usuwane są przy wyrównywaniu grubości skóry, które odpowiadają za 3-5% ilości całkowitych odpadów (ok.10 ton/miesiąc). Wielkość ta jest uzależniona od procesu technologicznego oraz wymagań klientów. W przypadku, gdy po garbowaniu skóra generuje znaczną ilość odpadów, te najczęściej przekazywane są producentom szewskiej tektury, jednak w wielu przypadkach trafiają po prostu na składowisko.[12]



Rys. 6. Dwoina- źródło własne.

Cyplowiny (rys.7 i rys.8) są to skrawki skór generowane przed (mokre) i po (suche) procesie dogarbowania skór, stanowiąc około 2% odpadów. Ich potencjalne wykorzystanie opiera się na rozdrabnianiu i zastosowaniu jako komponenty w materiałach izolacyjnych, papierze, płytach pilśniowych czy obuwiu.



Rys. 7. Cyplowiny surowca niechromowego (lewa) i chromowego (prawa) - źródło własne.



Rys. 8. Cyplowiny suche- źródło własne.

Odpady w postaci **pyłów**, przedstawiono na rys.9, wytworzone są w znacznie mniejszych ilościach- ich udział wynosi około 1%. Generowane są one w procesie międlenia bębnowego skór oraz ich odpylania. Charakteryzują się dużym stopniem rozdrobnienia i niską wilgotnością, wynoszącą około 10%.



Rys. 9. Pył- źródło własne.

Osobną grupę stanowią **ścieki i osady** z oczyszczania ścieków po procesie dogarbowania. Należą do najbardziej zanieczyszczonych w przemyśle, co wynika z ich zmiennego składu i obecności m.in. chromu, siarczków, soli, tłuszczów i środków garbujących.[40,41,42] Średnia roczna produkcja ścieków w garbarni wynosi około 60 000-80 000m³ przy zużyciu wody na

poziomie 80 000-90 000 m³. Ilość wody procesowej w dużym stopniu zależy od rodzaju produkcji, używanego surowca oraz końcowych produktów.[3] Ścieki surowe mają pH 4-4,5, ChZT 8000-14000 mg O₂/l, a po oczyszczeniu pH wzrasta do 7,5-8,5, natomiast ChZT obniżone zostają do 4000-7000 mg O₂/l, choć wymaga to dalszej redukcji.[20,43] Dopuszczalne wartości odprowadzanych ścieków z garbarni do miejskiej oczyszczalni ścieków powinny mieć pH 6,5-9,5 oraz ChZT do 8000 mg O₂/l. Porównanie poszczególnych parametrów dla ścieków surowych, oczyszczonych wstępnie oraz wartości dopuszczalnych zostały przedstawione w tab. 2.

Tab. 2. Średnie przykładowe parametry ścieków powstających podczas procesów garbowania skór.

Parametry	Ścieki surowe	Ścieki oczyszczone	Maksymalna dopuszczalna wartość
pH	4-4,5	7,5-8,5	6,5-9,5
Przewodność [mS/ml]	9-11	12-19	-
Chlorki [mg/l]	500-2000	2000-5500	200
NH ₄ [mg/l]	2-9	5-14	6000
Siarczany [mg/l]	2000-4000	2000-4000	5000
ChZT [mg O ₂ /l]	8000-14000	4000-7000	8000
BZT [mg O ₂ /l]	-	1500-2000	3000
Cr ³⁺ [mg/l]	12-40	0,2-1,0	1
N og [mg/l]	70-100	40-60	300
P og [mg/l]	30-60	2-6	15
Zawiesina ogólna [mg/l]	-	30-70	1500

Niestety aż 85% użytych środków chemicznych przedostaje się do ścieków, co zwiększa ich toksyczność.[39] Powstałe po oczyszczeniu osady (ok. 300 ton/miesiąc z wilgotnością ok. 80%) są składowane, gdyż nie zostały opracowane zadowalające metody zagospodarowania na skalę przemysłową.[8] Trwają jednak badania dotyczące metod ich zagospodarowania, które pozwolą nie tylko ograniczyć ilość tych odpadów, ale także odzyskać z nich cenne surowce. Jednym z takich rozwiązań jest odzysk chromu poprzez zastosowania hydrolizy, wmywanie kwasami mineralnymi (HCl, H₂SO₄)[44], a także zastosowanie chelatów organicznych, tworzących stabilne kompleksy z chromem (III), odrywając go od kolagenu i pozwalając odzyskać zarówno chrom do ponownego użycia jako garbnik, jak i cenne frakcje białkowe do nawozów i pasz.[45,46] Osady garbarskie mogą być poddane fermentacji beztlenowej, co również umożliwia produkcję biogazu i metanu, jednak wymagany jest proces wstępnego oczyszczenia z siarki, aby zapobiec emisji toksycznego siarkowodoru, co zwiększa koszty.[8] Opracowano

metody kompostowania mieszanki osadów garbarskich z odpadami rolniczymi, które wykazały zadowalający efekt postaci zwiększonej liczby owoców, liści i zawartości chlorofilu w uprawach papryki ozdobnej.[47] Niemniej jednak w Europie stosowanie takich osadów w rolnictwie jest regulowane przepisami, które ustalają limity zawartości metali ciężkich i patogenów, aby chronić jakość gleby.[8]

Dzięki aktywacji chemicznej odpadów kolagenowych możliwe jest wytwarzanie mikroporowatych węgli aktywnych, które działają jako skuteczne adsorbenty zanieczyszczeń gazowych i wodnych [48], a także jako materiały elektrodowe ze stabilną oraz wysoką pojemnością elektryczną.[49] Innowacyjnym kierunkiem jest także produkcja dźwiękochłonnych materiałów, w których hydrolizat kolagenu jest elektroprzędzony z poliwinylowym alkoholem i umieszczany między warstwami poliakrylonitrylu, co przekłada się na bardzo dobre właściwości akustyczne.[50]

Dodatkowo garbarnie emitują do atmosfery węglowodory alifatyczne, siarkowodór, amoniak, NO₂ i pyły, co wymaga stosowania filtrów i systemów wentylacyjnych.[25,3] Procesy garbarskie są także energochłonne, aż 45% zużycia energii pochłania suszenie skór, dlatego kluczowe jest stałe monitorowanie zużycia i modernizacja technologii.[20]

Efektywne gospodarowanie odpadami garbarskimi wymaga kompleksowego systemu działań, w którym każda z metod jest dostosowana do rodzaju odpadu i cennych surowców możliwych do odzyskania. Przemysł garbarski stoi przed wyzwaniem nie tylko ograniczenia ilości odpadów w ramach zrównoważonej gospodarki o obiegu zamkniętym, z odzyskiem lub generowaniem cennych produktów.

2.9 Aspekty prawne dotyczące odpadów garbarskich

Zarówno na poziomie krajowym jak i unijnym, odpady garbarskie podlegają wynikającym z licznych przepisów prawnych regulacjom. W Polsce podstawowym dokumentem regulującym zagadnienia gospodarki odpadami jest ustawa z dnia 14 grudnia 2012 roku o odpadach (Dz. U. z 2018 r. poz. 996). Zgodnie z powyższą obowiązującą ustawą, odpady garbarskie są uznawane za odpady niebezpieczne. Związana jest z tym konieczność szczególnego postępowania w zakresie ich przechowywania, transportu, przetwarzania i unieszkodliwiania. Istotne jest, żeby odpady takie były zarówno zbierane jak i składowane w sposób umożliwiający ochronę środowiska i zdrowia publicznego. Przed przekazaniem ich na składowisko czy też do odpowiedniej instalacji przetwarzającej muszą być poddane odpowiednim procedurom, które pozwolą na zmniejszenie ich szkodliwości, a także ograniczenie negatywnego wpływu na śro-

dowisko. Wymóg ten nakłada na zakłady Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 29 grudnia 2016 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. z 2016 r. poz. 2215). Przy przetwarzaniu odpadów garbarskich koniecznością jest uzyskanie odpowiednich zezwoleń, ale także spełnienie wymogów zawartych w przepisach prawnych, tj. ustawa o ochronie środowiska, ustawa o ocenach oddziaływania na środowisko oraz odpowiednie rozporządzenia wykonawcze. Regulacje dotyczące tego rodzaju odpadów w Unii Europejskiej są zawarte w dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE z dnia 19 listopada 2008 roku, dotyczącej odpadów, a także w dyrektywie 94/62/WE z dnia 20 grudnia 1994 roku, która dotyczy opakowań i odpadów opakowaniowych. Na przedsiębiorców nakładane są przepisy prawne o obowiązku przestrzegania wymogów dotyczących gospodarki odpadami. Jednocześnie wprowadzają konsekwencje prawne za ich naruszenie i przedsiębiorca za złamanie ich ponosi odpowiedzialność administracyjną, cywilną bądź karną. Pomimo różnorodności procesów garbujących i ciągłemu poszukiwaniu innowacyjnych, ekologicznych rozwiązań, a także rosnącej świadomości odnośnie zanieczyszczeń środowiska, większość światowej produkcji skór opiera się nadal na garbowaniu skór za pomocą soli chromu (III). Natomiast warto zauważyć, że załącznik X Ramowej Dyrektywy Wodnej 2000/60/WE, po aktualizacji wynikającej z dyrektywy 2008/105/WE, nie uwzględnia chromu (III) jako substancji priorytetowej w swoim spisie. Dodatkowo europejski wykaz odpadów niebezpiecznych (zw. Katalog odpadów niebezpiecznych) nie zawiera odpadów garbarskich z chromem (III), sklasyfikowane zostały jako " Odpady skóry wygarbowanej zawierające chrom (wióry; obcinki; pył ze szlifowania skór)" i znajdują się pod kodem 04 01 08, co potwierdzono w tab.3.[8] Spowodowane jest to brakiem charakterystyk, które stanowią podstawę do podporządkowania ich jako odpad niebezpieczny.[14] Chrom (VI) nie jest w ogóle stosowany w trakcie procesu garbowania skór, może być generowany na drodze utleniania chromu (III).[8,18] Do reakcji prowadzących do tworzenia się chromu (VI) należą utlenianie pośrednie, wykorzystanie produktów przejściowych w reakcjach chemicznych oraz procesy starzeniowe materiałów, a także działanie promieniowania UV.[2] Jest on rakotwórczy [18] i wysoko toksyczny dla człowieka [19], gdyż posiada zdolność penetracji komórek ludzkiego ciała.[7] Szybkie wchłanianie przez system transportu siarczanów może powodować wiele zmian wewnątrzkomórkowych, a także wywoływać mutacje w DNA.[51] Przepisy Unii Europejskiej, zawarte w Rozporządzeniu Komisji EU nr 301/2014 z dnia 25 marca 2014 roku, wprowadzają dopuszczalny poziom zawartości chromu (VI) w artykułach skórzanych, które mają kontakt ze skórą ludzką.[52] Dlatego też garbarnie podejmują szczególne środki ostrożności w celu zapobiegania utlenianiu chromu (III) do chromu (VI).[51] Zgodnie z normami

ABNT/NBR 10004, wszystkie odpady stałe wytwarzane w garbarniach, które zawierają chrom(III), klasyfikowane są jako odpady „klasy I”.[8]

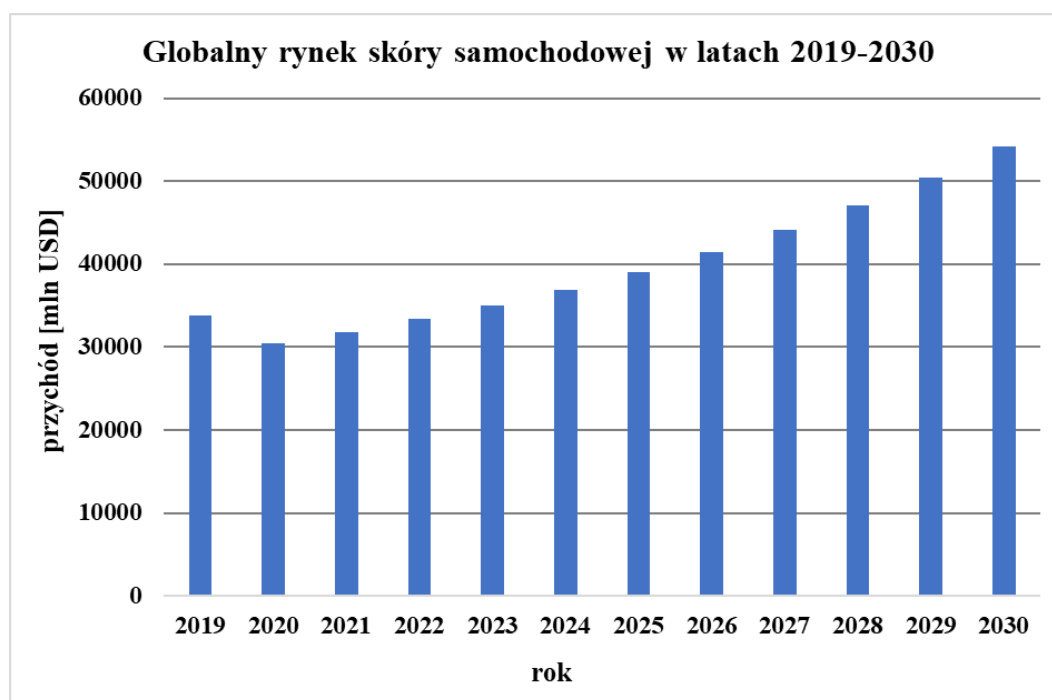
Tab. 3. Europejski katalog odpadów.

Odpady z przemysłu skórzanego i futrzarskiego	
Kod odpadu	Rodzaj odpadu
04 01 01	Odpady z mizdrowania (odzierki i dwoiny wapniowe)
04 01 02	Odpady z wapnienia
04 01 03*	Odpady z odtłuszczania zawierające rozpuszczalniki (bez fazy ciekłej)
04 01 04	Brzezka garbująca zawierająca chrom
04 01 05	Brzezka garbująca nie zawierająca chromu
04 01 06	Osady zawierające chrom, zwłaszcza z zakładowych oczyszczalni ścieków
04 01 07	Osady nie zawierające chromu, zwłaszcza z zakładowych oczyszczalni ścieków
04 01 08	Odpady skóry wygarbowanej zawierające chrom (wióry, obcinki, pył ze szlifowania skór)
04 01 09	Odpady z polerowania i wykańczania
04 01 99	Inne nie wymienione odpady

2.10 Rynek motoryzacyjny

Pojawienie się na rynku samochodów napędzanych silnikiem, spowodowało zainteresowanie skórą naturalną jako materiałem luksusowym. Skóra, co należy podkreślić, jest produktem ubocznym przemysłu mięsnego. Pomimo dostępności tańszych materiałów, cieszy się dużym zainteresowaniem, ze względu na walory estetyczne i praktyczność. Od początku pojawienia się na rynku stanowiła ważną część światowego przemysłu skórzanego, ale w ostatnich latach zaawansowanie tego sektora znacznie wzrosło. Powodem jest wysoki standard wymagany pod względem wydajności jak i specyfikacji. Przełom nastąpił w 2017r., w którym rynek światowy został zdominowany przez skórę naturalną pod względem wartości.

Zgodnie z analizą View Research, wartość rynku wyposażenia samochodowego w 2017r. wyniosła 28,32 mld USD. Już w 2022 roku globalny rynek skórzany związany z tapicerką samochodową szacowano na 33,35 mld USD. Szacuje się, że średnia stopa roczna wzrostu (CAGR) będzie rosła 6,43% w latach 2023-2030. Zauważalny jest rosnący popyt na skórę samochodową, co spowoduje silny popyt na rynku. Prognozy zakładają, że w 2030r. osiągnie wartość 54,22 mld USD, rys. 10.



Rys.10. Przychód roczny ze skór samochodowych w latach 2019-2030.

W roku 2016 sektor motoryzacyjny przejął 15-18% wszystkich skór produkcji światowej.

W 2020 nastąpił wzrost do około 25%. Wzrost ten determinowany jest poprzez rozwój gospodarki wschodniej Azji i Pacyfiku, jak na przykład Chin czy Indii, co wiąże się z przeniesieniem części produkcji motoryzacyjnej do tych państw. Regiony Azji i Pacyfiku są największymi rynkami generującymi przychody w 2022 r., natomiast to Włochy są najszybciej rozwijającym się rynkiem regionalnym i osiągną najwyższy CAGR w latach 2023-2030, a na koniec wartość ta będzie wynosiła 1,361 mld USD.

W 2022r. Ameryka Północna posiadała 19% światowego rynku skóry samochodowej, ale pojawiają się przewidywania, że w 2030r. to Stany Zjednoczone przejmą pozycję lidera na światowym rynku.

Rozwój rynku wnętrz samochodowych jest uzależniony od zapotrzebowania na sztuczne i syntetyczne podłoża, które jest coraz większe. Powodem jest konkurencyjna cena jak i znacznie łatwiejsza produkcja tego typu materiałów w porównaniu do skóry, dlatego ten sektor rozwija się najszybciej.[53]

Biorąc pod uwagę całą branżę skórzaną to artykuły do tapicerki samochodowej są najbardziej wymagającymi produktami ze wszystkich produkowanych artykułów skórzanych.[35] Skóra naturalna używana w branży motoryzacyjnej (automotive) to produkt premium, na który

nakładane są rygorystyczne wymagania jakościowe i środowiskowe, kontrolowane przez producentów oryginalnego wyposażenia (OEM).[54]

Musi ona spełniać kryteria estetyczne, tj. miękkość, kolor, zapach, ale także wykazywać niską emisję lotnych związków organicznych (LZO), trwałość i odporność na warunki atmosferyczne. Zagadnienia emisji LZO oraz norm ich ograniczania, mimo że istotne w skali przemysłowej, nie stanowi przedmiotu badań niniejszej rozprawy doktorskiej, dlatego nie jest szerzej analizowane.[42]

Skóra uchodzi za materiał bardziej zrównoważony niż sztuczne alternatywy, choć zastosowanie powłok polimerowych nie chroni jej całkowicie przed pękaniem i ścieraniem, dlatego przeprowadza się badania starzeniowe oceniające jej długoterminową stabilność np. elastyczność powłok.[40]

W ostatnich latach branża motoryzacyjna rozwija się dynamicznie, a producenci coraz częściej stosują garbniki roślinne i alternatywne (np. aldehyd glutarowy, ekstrakt z liści z oliwek czy łuski kawowe), co pozwala na zmniejszenie metali w skórze i uzyskanie biodegradowalności materiałów.[41]

Wobec rosnącej skali produkcji kluczowym wyzwaniem staje się opracowanie skutecznych metod zagospodarowania odpadów poprodukcyjnych i poeksploatacyjnych, aby branża mogła rozwijać się w sposób naprawdę zrównoważony. Dotyczy to również firmy Bader Polska Sp. z o.o., dla której prowadzono badania będące podstawą niniejszej rozprawy doktorskiej.

2.11 Charakterystyka firmy

BADER Polska Sp. z o.o. (rys.11) jest częścią Grupy BADER – międzynarodowego, rodzinnego koncernu z branży AUTOMOTIVE produkującego wysokiej jakości tapicerkę skórzaną do ekskluzywnych marek samochodów. Zlokalizowana jest w Bolesławcu w województwie dolnośląskim od 1996r. Należy do grupy niemieckiej firmy Bader założonej w 1872r., która zatrudnia ponad 11 000 pracowników. Zakłady rozłożone są na 5 kontynentach w 15 lokalizacjach. Każdego dnia przetwarzanych jest 15 000 skór bydlęcych na tapicerkę samochodową. W zakładach tych produkowane są obicia foteli oraz wykroje, ale także prowadzone są badania nad tworzeniem nowych projektów oraz innowacyjnych metod i idei. W 7 lokalizacjach znajdują się garbarnie. Produkcja światowa sięga 70 000 m³/ dzień, co daje 3000 kompletów samochodowych. W Polsce produkcja sięga 12 000 m³ skór Crust dziennie, a co przekłada się na 200 kompletów samochodowych. Udział firmy Bader na rynku motoryzacyjnym w Europie wynosi 23%, na świecie to ok.19%. Klientami zakładu są topowe marki samochodowe od Acura do Volkswagen.



Rys.11. Główna lokalizacja firmy Bader Polska Sp. z o.o. w Bolesławcu.[źródło: <https://pracabader.pl/o-nas/>]

W firmie Bader Polska Sp. z o.o. odpady skórzane są produktem ubocznym powstającym na poszczególnych etapach produkcyjny przetwarzania skór bydlęcych. Oscylują na poziomie 383 Mg odpadów ze skóry (strużyny). Przetwarzane skóry występują w 4 odmianach w zależności od metody garbowania: chromowe (garbowane chromem) i niechromowe (garbowane garbnikami roślinnymi), do których należy garbowanie standardowymi garbnikami roślinnymi jak na przykład kora drzewna, garbowanie ekstraktem z liści oliwek oraz garbowanie łuskami kawy.

Do najważniejszych grup odpadów należą:

1. strużyny powstające podczas strugania skór, procesu mającego za zadanie wyrównać grubość skór do wcześniej zadanej
2. cypłowiny powstające podczas odcinania zbędnych skrawków skór
3. pył – podczas procesu międlenia i odpylania
4. dwoina- korekcyjne wyrównanie grubości skór do wymagań klienta
5. cypłowiny Crust – ponowne cypłowanie krawędzi skór i skrawków mogących utrudnić dalsze przetwarzanie skór

2.12 Wodór jako paliwo przyszłości

Zapotrzebowanie na energię elektryczną wzrasta bardzo dynamicznie, natomiast podstawowe źródło energii w postaci tradycyjnych paliw kopalnych jest na wyczerpaniu. Dlatego też od lat trwają poszukiwania alternatywnych, odnawialnych źródeł energii, które będą w stanie zaspokoić zapotrzebowanie. Ze względu na aspekty środowiskowe paliw tradycyjnych, których spalanie opiera się na wysokich emisjach oraz zanieczyszczeniach w postaci m.in. CO₂, wodór jako paliwo wzbudza coraz większe zainteresowanie nie tylko wśród naukowców, ale także w przemyśle. Wodór bywa dziś określany mianem paliwa przyszłości. Spowodowane jest to tym, iż wodór może być wykorzystywany w silnikach spalinowych oraz odrzutowych, ale także w turbinach gazowych jak i w ogniwach paliwowych.

Pod względem zastosowań wodór może zrewolucjonizować sektor transport, stając się konkurencyjny wobec pojazdów elektrycznych, które zmagają się z wysokimi kosztami, ograniczonym zasięgiem, długim czasem ładowania i problematyczną utylizacją baterii. [55,56] Wodór może przejąć większą część przemysłu motoryzacyjnego oraz zastąpić pojazdy tradycyjne napędzane benzyną. Dodatkowo może zostać wykorzystany do generowania energii elektrycznej.[57] Wodorowe ogniwa paliwowe mają potencjał nie tylko w transporcie, ale również w energetyce, zwiększając elastyczność systemów i wspierając stabilność sieci w kontekście zmiennej produkcji energii z OZE.[58,59]

Długoterminowym celem jest również wykorzystanie wodoru w budynkach mieszkalnych, poprzez mieszanie go z gazem ziemnym w istniejących sieciach bądź poprzez zastosowanie go w wodorowych kotłach i ogniwach paliwowych.[60] Magazynowanie i transport wodoru, zarówno w formie sprężonej jak i ciekłej, to obszar intensywnych badań. [61,62]

Zaletą wodoru jest wysoka w porównaniu do innych paliw syntetycznych wartość opałowa, którą przedstawiono w tab.4.[63] Wartość opałowa 1 g wodoru odpowiada 2,75 g benzyny. Ponadto, wodór stanowi paliwo konkurencyjne nie tylko w porównaniu do kopalnych paliw, ale tak samo wobec alternatywnych źródeł energii, wśród których znajdują się energia wiatrowa, słoneczna jak i geotermalna.[64]

Tab. 4. Porównanie wartości opałowej paliw.

Paliwo	Wartość opałowa [kJ/g] (przy T= 25°C , p= 1 atm.)
wodór	119,93
metan	50,02
propan	45,60
benzyna	44,50
olej napędowy	42,50
metanol	18,05

Produktem spalania wodoru jest woda, co jest podstawową cechą, dzięki której został on zaklasyfikowany jako czyste paliwo. W momencie produkcji ciepła i energii umożliwia to ograniczenie emisji substancji szkodliwych, a tym samym minimalizowane jest ryzyko zwiększania efektu cieplarnianego.[65]

Spalanie wodoru w obecności tlenu przebiega według poniższej reakcji chemicznej:



Wodór występuje w przyrodzie w postaci związku chemicznego. Dlatego w celu jego otrzymania konieczne jest przekształcenie związków. Tradycyjne źródła otrzymywania wodoru opierają się na paliwach kopalnych tj. gaz ziemny (ok.48%), ropa naftowa (ok.30%), węgiel (ok.18%), a także elektroliza wody (ok. 2%).[66] Jest on szeroko wykorzystywany w przemyśle chemicznym, farmaceutycznym oraz rafineryjnym, m.in. syntezie metanolu i amoniaku, reakcjach uwodornienia olejów ciekłych, hydrowodowania, hydrokrakingu oraz usuwaniu związków siarki i azotu. Natomiast jego zastosowanie na szerszą skalę ograniczają właściwości fizykochemiczne, tj. ryzyko tworzenia wybuchowych mieszanin z tlenem.[67]

Stworzono klasyfikację wodoru cząsteczkowego ze względu na źródło energii oraz metodę produkcji. Najbardziej powszechny jest **wodór szary** generowany w wyniku reformingu parowego metanu (SMR) lub autotermicznego reformingu (ATR)[68], jednak w tym procesie dwutlenek węgla jest uwalniany do atmosfery co czyni go wysoce emisyjnym.[69,70]

Wodór niebieski opiera się na podobnych metodach, z tą różnicą, że dwutlenek wodoru jest już wychwytywany i przechowywany. Dzięki temu wpływ na środowisko jest mniejszy.[70]

Wodór zielony produkowany jest poprzez elektrolizę i stanowi odnawialne źródło energii, co czyni go najczystsza formą wodoru.[71,72] Istnieją również inne warianty: **wodór brązowy i czarny** (z węgla kamiennego i brunatnego)[73], **wodór różowy** (z elektrolizy zasilaną energią jądrową)[74], **turkusowy wodór** (z pirolizy metanu, gdzie produktem ubocznym jest stały węgiel)[75], **wodór żółty** (z elektrolizy zasilanej energią słoneczną)[76], **wodór biały** (naturalnie występuje w złożach podpowierzchniowych, otrzymywany w drodze szczelinowania).[77]

Tradycyjne metody generowania wodoru wykorzystują technologie oparte na reformingu parowym ropy naftowej oraz gazu ziemnego, zgazowanie koksu i węgla oraz utlenianie częściowe węglowodorów ciężkich z frakcji ropy naftowej. Wadą tych procesów konieczność wysokich nakładów energetycznych oraz temperatur powyżej 700°C. Dodatkowo generowana jest wysoka emisja zanieczyszczeń SO_x, NO_x, CO_x oraz popiołu.[66,78]

Wśród alternatywnych metod wytwarzania wodoru wyróżnia się procesy termiczne, m.in. zgazowanie biomasy [79] przeprowadzane w temperaturze 600-1000°C w warunkach

ograniczonego dostępu powietrza, uzyskując przy tym gaz syntezowy (H_2 , CO , CH_4), a także węglowodory, amoniak, parę wodną i CO_2 . Skład końcowych produktów zależy od rodzaju biomasy oraz parametrów procesu (temperatura, wielkość cząstek, stężenie katalizatora, czas zgazowania).[80,81] Piroliza biomasy to kolejna metoda termochemiczna, zachodząca w warunkach beztlenowych przy temperaturze powyżej $500^\circ C$. [82] Prowadzi do wytworzenia węgla drzewnego, gazu drzewnego (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6) i biooleju.[83] Skład produktów również zależy od parametrów procesu tj. rodzaj katalizatora, szybkość nagrzewania, temperatura i czas reakcji.[84,85,86] Jednak szybka piroliza w wysokiej temperaturze pozwala na uzyskanie najwyższych wydajności.[87] Bioolej może być następnie przekształcany w wodór, gaz syntezowy, kwas octowy, alkohole poprzez katalityczny reforming parowy. [88,89,90]

Bardziej ekologiczne metody to: elektroliza wody, biofotoliza, fotofermentacja, ciemna fermentacja oraz metody zaawansowane, takie jak fotokatalityczne rozszczepienie wody, procesy radiolityczne, magnetolityczne i plazmochemiczne.

Elektroliza wody wymaga dużych ilości energii elektrycznej, która może pochodzić z elektrowni węglowych, gazowych lub jądrowych. W przypadku zasilania energią jądrową, emisja CO_2 jest zerowa [91], jednak obecnie udział tej metody w globalnej produkcji wodoru wynosi zaledwie 2%.[69] Elektroliza mikrobiologiczna (MEC) wykorzystuje mikroorganizmy elektroaktywne do produkcji wodoru z biomasy lub ścieków, jednak mimo innowacyjności, metoda ta wymaga optymalizacji i dalszych badań związanych z kosztami i wydajnością.[92,93]

Wśród metod biologicznych wyróżnia się bezpośrednią oraz pośrednią biofotolizę opartą na mikroalgach (zielone algi, cyjanobakterie), które pod wpływem światła przekształcają wodę w wodór i tlen. W bezpośredniej biofotolizie kluczowym enzymem jest hydrogenaza, której aktywność spada w obecności tlenu, ponieważ elektrony uwalniane podczas rozszczepiania wody są wykorzystywane nie do produkcji wodoru, ale do redukcji CO_2 . [94,95,96] Pośrednia biofotoliza rozdziela etap generowania tlenu od etapu produkcji wodoru, utrzymując warunki anaerobowe podczas drugiej fazy.[97,98]

Fotofermentacja polega na przekształcaniu lotnych kwasów tłuszczowych w wodór i CO_2 z udziałem bakterii fotosyntetycznych (*Rhodobacter* czy *Rhodobium*) w warunkach beztlenowych i przy dostępie światła.[99,100] W badaniach dotyczących wykorzystania szczepów cyjanobakterii stwierdzono, że obniżenie poziomu azotu wprowadza komórki w stan stresu, aktywując tym samym enzymy azotowe, co zwiększa produkcję wodoru.[101,102]

Ciemna fermentacja zachodząca bez dostępu światła i tlenu, wykorzystuje organiczne substraty generując wodór, CO₂, alkohole i lotne kwasy tłuszczowe. Wpływ na wydajność generowanego wodoru mają rodzaj substratu, obróbka inokulum, temperatura i rodzaj mikroorganizmów.[103] Ciemna fermentacja zostanie szerzej omówiona w kolejnym rozdziale, ponieważ stanowi podstawę niniejszej pracy doktorskiej. Połączenie ciemnej fermentacji z fotofermentacją w procesie dwustopniowym pozwala na uzyskanie wysokich wydajności wodoru.[104,105]

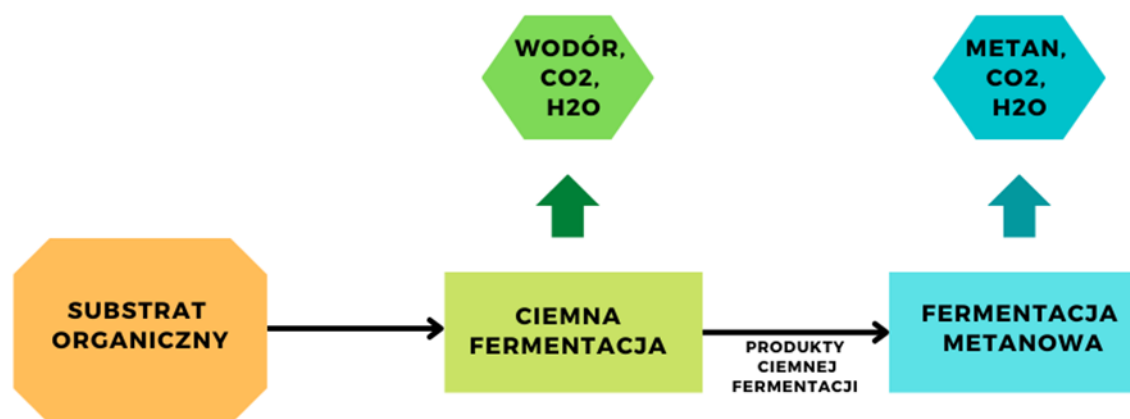
Zaawansowane metody produkcji obejmują fotokatalityczne rozszczepienie wody [106], procesy radiolityczne [107], magnetolityczne [108] oraz plazmochemiczne.[109] Dodatkowo prowadzone są badania związane z reformingiem i zgazowaniem węglowodorów wysokotemperaturową plazmą. W przypadku reformingu, w plazmie znajdują się elektrony wspomagające rozkład materii organicznej, natomiast nieorganiczna materia jedynie częściowo jest poddana rozkładowi. Odpady tworzyw sztucznych oraz pozostałe związki węglowodorowe są rozkładane w bardzo wysokiej temperaturze, generowany jest tzw. gazy syntezowy składający się z wodoru, tlenku węgla oraz kilku wyższych węglowodorów. Reforming plazmowy jest metodą wydajną w przypadku wielu rodzajów odpadów, natomiast co jest kluczowym ograniczeniem jest jego zbyt wysoki koszt energetyczny.[110]

2.13 Ciemna fermentacja

Ciemna fermentacja jest jednym z kluczowych procesów biologicznych, zyskujący w ostatnich latach szczególne znaczenie w kontekście bioenergetyki, odnawialnych źródeł energii oraz gospodarki o obiegu zamkniętym. Znaczenie tego procesu dla rozwoju technologii odnawialnych źródeł energii jest podkreślane w najnowszych badaniach. Albuquerque i in. w swoim przeglądzie podkreślają, że ciemna fermentacja ukierunkowana na produkcję biowodoru jest istotnym elementem strategii dekarbonizacji gospodarki i walki ze zmianami klimatu.[111] W wielu badaniach zwracana jest uwaga na rosnącą rolę omawianego procesu w systemach zintegrowanych bioenergetyki, pozwalające na łączenie różnych odnawialnych źródeł w celach zwiększenia energetycznej wydajności oraz redukcji odpadów. Poprzez możliwości przetwarzania szerokiej gamy surowców w postaci odpadów rolniczych, odpadów komunalnych i przemysłowych, proces ciemnej fermentacji nie tylko umożliwia produkowanie czystej energii, ale również zmniejszenie ilości odpadów, które są poddawane składowaniu.[112] Co więcej technologia stałej fermentacji (solid-state fermentation) otwiera możliwości zagospodarowania organicznych odpadów ukierunkowanego na wytwarzanie bioproduktów.[113] Ciemna fermentacja jest procesem umożliwiającym produkcję wodoru, pełniącego rolę cennego źródła energii, a równocześnie może być włączana w szersze systemy biotechnologiczne, ukierunkowane na

wytwarzanie biogazu, nawozów oraz dodatków paszowych. Analizy zawarte w dalszej części pracy wskazują, że uzyskanie zadowalającej wydajności i jakości wodoru wymaga precyzyjnej kontroli i doboru odpowiednich parametrów procesu, jak i substratu.[113] Energetyczny wskaźnik netto dla procesu ciemnej fermentacji wynosi 1,9 stanowiący potwierdzenie jego opłacalności w warunkach przemysłowych.[114]

Ciemna fermentacja jest to proces beztlenowy, podczas którego związki organiczne m.in. monosacharydy (np. glukoza) są rozkładane przez różne grupy mikroorganizmów (w tym bakterie hydrogenne, archeony) w warunkach braku światła.[113,115] W wyniku tego generowany jest biogaz, składający się z wodoru, dwutlenku węgla, lotnych kwasów tłuszczowych oraz innych produktów ubocznych. W praktyce bardzo często stosuje się technologię dwustopniowej fermentacji wodorowo-metanowej, którą zilustrowano na rys. 12. W pierwszym etapie procesu, stanowiącym ciemną fermentację, wytwarzany jest wodór oraz związki organiczne, stanowiące substrat dla mikroorganizmów metanogennych drugiego etapu - fermentacji metanowej. Fermentacja metanowa pozwala na konwersję kwasów organicznych i wodoru w metan, zgodnie z reakcją[116]:



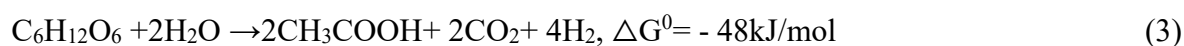
Rys. 12. Ogólny schemat dwuetapowej fermentacji wodorowo-metanowej na podstawie źródła Zamojska-Jaroszewicz A., Szewczyk K.W., Wytwarzanie wodoru i metanu z odpadów z produkcji biopaliw. Nauka Przyroda Technologie, 2011, https://www.npt.up-poznan.net/pub/art_5_51.pdf

Co istotne, w niniejszej pracy koncentrujemy się wyłącznie na ciemnej fermentacji, będącej przedmiotem analizy w tej rozprawie, skupiając się na maksymalizacji generowania wodoru, natomiast fermentacja metanowa stanowi osobny etap biologicznej konwersji substratów.

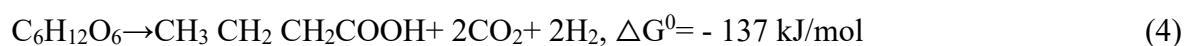
Proces ciemnej fermentacji składa się z kilku kluczowych etapów biochemicznych: hydroliza, podczas której złożone biopolimery (skrobia, celuloza) są rozkładane do cukrów prostych; acidogeneza, czyli fermentacja tych cukrów do lotnych kwasów tłuszczowych, alkoholi, dwutlenku węgla i wodoru oraz acetogeneza, w której jej produkty są przekształcane w octan, wodór i dwutlenek węgla. Każdy z tych etapów stanowi tło dla szczegółowych przemian metabolicznych zachodzących w komórkach mikroorganizmów, tj. na przykład glikoliza.[117]

W ramach tych biochemicznych przemian wyróżnia się także główne przemiany termodynamiczne heksoz podczas ciemnej fermentacji, które zostały opisane przez Sokołowski i in.[118]:

- szlakiem octanowym, który teoretycznie pozwala na uzyskanie najwyższej wydajności wodoru:



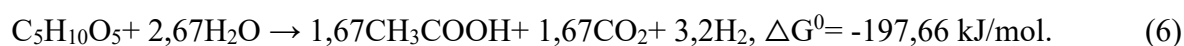
- szlakiem maślanowym, najczęściej spotykanym w praktyce:



- szlakiem octanowo-etanolowym:



Dla pentoz proces przebiega zgodnie z równaniem :



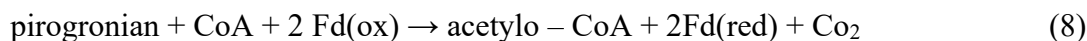
W zależności od substratu i warunków eksperymentów udział tych procesów jest różny. Teoretycznie, w szlaku octanowym z 1 mola glukozy otrzymuje się maksymalnie 4 mole wodoru, 2 mole CO₂ oraz 2 mole octanu.[119] Średnio w procesie ciemnej fermentacji, te ilości są znacznie mniejsze i wynoszą w granicach 1-2,7 mola wodoru/1mol glukozy. Wydajność wodoru wytwarzanego podczas fermentacji jest obniżona również w wyniku rozwoju licznych produktów końcowych, m.in. kwasu octowego, kwasów propionowych i masłowych, jak i metanolu, butanolu lub acetonu. Składniki w postaci białek, węglowodanów czy tłuszczów podczas zachodzącej ciemnej fermentacji ulegają konwersji do lotnych kwasów tłuszczowych.

Te przemiany umożliwiają ogólne zobrazowanie możliwych reakcji, natomiast aby zrozumieć szczegóły przemian biochemicznych należy przyjrzeć się konkretnym mechanizmom zachodzącym w komórkach mikroorganizmów. Pomimo że do produkcji wodoru mogą zostać

wykorzystane różne substraty w postaci węglowodanów, cukrów, białek i lipidów, najpowszechniejszym szlakiem metabolicznym opisującym zachodzenie procesu ciemnej fermentacji jest ten opierający się na rozkładzie glukozy.[120] Wybór ten wynika nie tylko z bogatego zasobu dostępu danych eksperymentalnych, lecz także z fundamentalnego znaczenia glukozy w przemysłowej produkcji biowodoru. Szlak ten opisany jest mechanizmem glikolizy, zaprezentowanym na rys.13. Podczas którego glukoza przekształcana jest w pirogronian[57]:



Pirogronian pełni rolę produktu pośredniego. Dodatkowo, w tej reakcji, biorą udział cząsteczki ATP z jednoczesnym generowaniem formy zredukowanej dinukleotydu nikotynamidoadeninowego (NADH).[119] Ten zostaje utleniony do acetylokoenzymu A, przy równoległej redukcji ferredoksyny (Fd):



Katalizatorem tej reakcji jest oksydoreduktaza pirogronianowo-ferredoksyny.

W ostatnim etapie enzym hydrogenaza utlenia ferredoksynę, w wyniku czego generowany jest molekularny wodór[121]



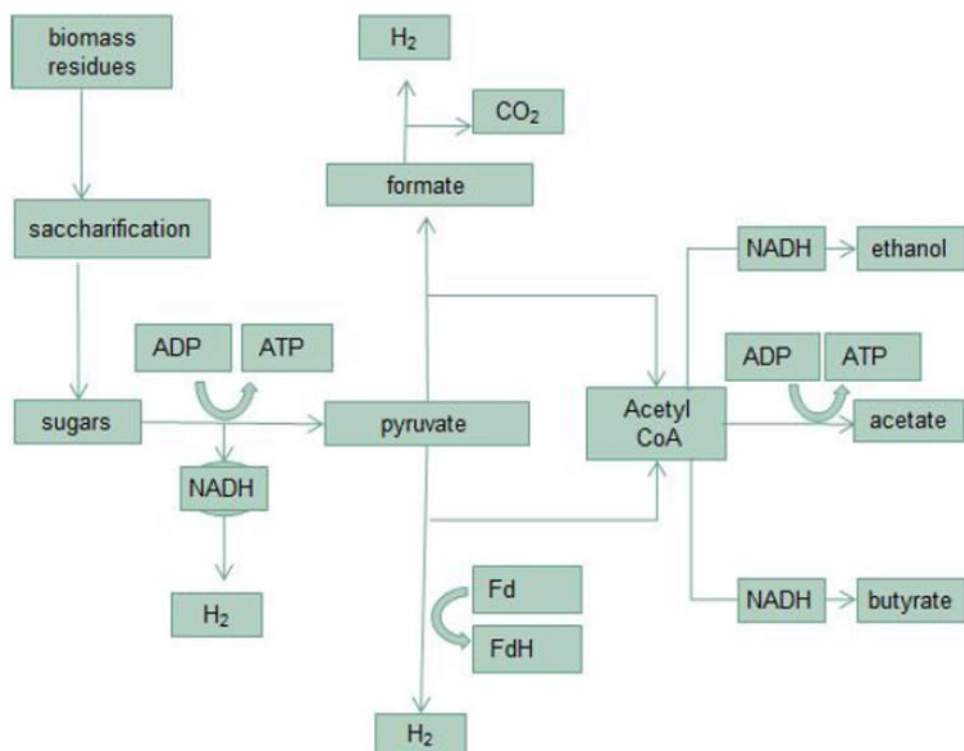
Hydrogenaza wspomaga wytwarzanie wodoru w ostatnim etapie przemian.[119] Wyróżnia się podstawowe dwa rodzaje hydrogenazy (filogenetyczne), posiadające różne miejsca aktywne:

-[FeFe]-hydrogenaza: bardziej aktywna podczas wytwarzania cząsteczkowego wodoru, wrażliwa na tlen,

-[NiFe]-hydrogenaza: katalizują utlenianie wodoru cząsteczkowego.[122]

Umożliwiają one katalizę odwracalnej reakcji:





Rys. 13. Schemat szlaków metabolicznych z przedstawieniem produktów procesu ciemnej fermentacji. [123]

W procesie ciemnej fermentacji można wyróżnić kilka podstawowych przemian metabolicznych, które klasyfikowane są na podstawie dominujących produktów końcowych. Poszczególne przemiany realizowane są przez określone grupy mikroorganizmów, dlatego dobór gatunków bakterii ma istotne znaczenie dla przebiegu procesu.[119] Fermentacja prowadzona przez bakterie z rodziny Clostridium obejmuje wytwarzanie kwasów organicznych (m.in. octanu i maślanu) oraz rozpuszczalników (butanolu, acetonu, etanolu), natomiast mieszana fermentacja kwasowa zachodzi z udziałem gatunków bakterii Enterobacter oraz Bacillus.[124]

Mleczan wytworzony w wyniku fermentacji cukrów staje się głównym substratem dla bakterii Clostridium czy Caproiciproducens. Mleczan jest następnie utleniony do pirogronianu, po czym przekształcony zostaje w acetylo-CoA szlakiem PFOR (pyruvate:ferredoxin oxidoreductase), co generuje zredukowaną ferredoksynę. Dzięki temu elektrony zostają dostarczone do hydrogenaz, powodując generowanie wodoru. Szlak ten jest szczególnie istotny w przemyśle w procesach fermentacji substratów mlecznych, gdzie zawartość cukrów jest niska, a dominują pośrednie związki w postaci mleczanu. Poza nim występuje szlak PFL (pyruvate formate-lyase), który jest typowy dla bakterii Enterobacteriaceae. Polega na rozkładzie pirogronianu do formianu i acetylo-CoA, a następnie przekształceniu formianu w wodór przez kompleks formate-hydrogen lyase. Ostatnim szlakiem jest szlak NFOR (NADH:ferredoxin oxidoreductase),

w którym elektrony z NADH są przekazywane do ferredoksyny, a stamtąd również na hydro-genazy.[125]

Zrozumienie zarówno głównych szlaków metabolicznych, jak i szerokiego spektrum mechanizmów biochemicznych, jest fundamentem skutecznego projektowania procesu ciemnej fermentacji stanowiąc podstawę dla technologii mających na celu zwiększenie produkcji bio-wodoru. Jeśli 60-80% energii umieszczonej w substracie zostaje przekształcone w wodór, jego produkcja z biomasy uważana jest za ekonomicznie korzystną. [83] Jednocześnie proces ciemnej fermentacji określa się jako korzystny w aspekcie ekonomicznym w momencie, gdy istnieje możliwość użycia powstających związków organicznych do innych procesów, np. poprzez ich wyizolowanie z bulionu fermentacyjnego. Kluczowa w tym przypadku wydajność generowanego wodoru zależy od wielu czynników tj. temperatura, pH, rodzaj substratu, mikroorganizmy oraz odpowiednie przygotowanie substratu czy inokulum. Czynniki te zostaną szczegółowo omówione w kolejnych rozdziałach pracy.[126]

2.13.1 Substraty dla procesu ciemnej fermentacji

Biomasa odpadowa wykorzystywana w procesie ciemnej fermentacji jest obiecującym źródłem czystej energii w postaci wodoru, a zarazem efektywnym sposobem na ograniczenie emisji gazów cieplarnianych, w tym dwutlenku węgla. Proces ten wpisuje się w założenia gospodarki o obiegu zamkniętym, umożliwiając przekształcenie odpadów w energię z jednoczesnym racjonalnym zarządzaniem nimi. Wykorzystanie odpadów przyczynia się nie tylko do wzrostu efektywności energetycznej, ale również minimalizuje wpływ przemysłu na środowisko.[112]

Wydajność produkcji wodoru zależy od rodzaju użytego substratu. Substraty, zazwyczaj bogate są w węglowodany, które są podstawowym źródłem energii dla bakterii fermentujących.[127] Mogą pochodzić z różnych źródeł, m.in. przemysłu mleczarskiego, tłuszczowego, spożywczego, papierniczego, z sektora rolniczego oraz z frakcji organicznej odpadów komunalnych (FOOK).[128] W praktyce, substratem często są odpady organiczne takie jak resztki żywności, skrobia, łuski nasion, melasa czy odpady rolnicze.

Najczęściej wykorzystywane są sacharydy, które dzieli się na:

-**monosacharydy**: glukoza, fruktoza,

-**disacharydy**: laktoza, sacharoza,

-**polisacharydy**: skrobia, celuloza, hemiceluloza (polimer).[129]

Korzystne zastosowanie sacharydów jako substratów w procesach fermentacji polega na uzyskiwaniu powtarzalnych wyników, a jednocześnie na prostocie ich obróbki. Ponadto, ich

łatwa dostępność czyni je idealnym substratem dla badań nowych konstrukcji.[130] Warto jednak zaznaczyć, że nie wszystkie sacharydy są odpowiednie do produkcji biopaliw z uwagi na ich koszt, co stanowi wyzwanie dla przemysłu. Skrobia, jako substrat łatwy do hydrolizy, jest często wykorzystywanym materiałem w procesie ciemnej fermentacji. Celuloza, pomimo dużej dostępności, wymaga dodatkowej obróbki wstępnej, aby zwiększyć efektywność jej wykorzystania w procesie fermentacji.[124] Węglowodany proste, w postaci np. glukozy, nie są odpowiednie dla tego typu produkcji ze względu na ich wysoki koszt. Co więcej, węglowodany proste są powszechnie stosowane w produktach spożywczych oraz jako pasze dla zwierząt, tym samym wykorzystanie ich do produkcji biopaliw budzi wiele kontrowersji. Dlatego też badania dotyczące ciemnej fermentacji skupiają się na wykorzystaniu innych substratów, takich jak sacharoza czy laktoza, które umożliwiają osiągnięcie wysokich uzysków wodoru i są bardziej dostępne oraz ekonomiczne korzystne.[131] Sacharoza umożliwia osiągnięcie wydajności 6 moli H_2 / mol, natomiast celobioza 5,4 moli H_2 / mol.[132] Natomiast wydajność generowania wodoru z glukozy zależy od rodzaju użytej kultury bakteryjnej - 1,16 mol H_2 / mol glukozy dla osadu czynnego, do 2,28 mol H_2 / mol glukozy przy użyciu *Bacillus coagulans*. [133] Xing i in.[134] uzyskali 1,93 mol H_2 / mol glukozy w ciągłym procesie z udziałem szczepu YUAN-3, przy produktywności 4,26 mmol/g suchej masy substratu.

Równie istotnym źródłem substratów do ciemnej fermentacji, dzięki dużej zawartości węglowodanów, lipidów i białek, są frakcje organiczne odpadów komunalnych (FOOK). Obejmują one odpady z gospodarstw domowych, instytucji publicznych, przemysłu spożywczego oraz pochodzących z parków, ogrodów i lasów. Rozkład tych związków podczas składowania na wysypiskach powoduje wydzielanie do atmosfery metanu oraz zanieczyszczanie wód gruntowych.[135] Yaashikaa i in.[136] podkreślają, że przetwarzanie FOOK nie tylko ogranicza emisję metanu ze składowisk, ale też umożliwia odzysk energii w postaci biogazu. Co za tym idzie, w ostatnich latach coraz więcej miast kieruje odpady komunalne do biogazowni, gdzie poddawane są przetwarzaniu na energię cieplną i elektryczną dla mieszkańców. Przykład ten pokazuje, że ciemna fermentacja odpadów organicznych ma duży potencjał w produkcji energii odnawialnej i może wspierać działania na rzecz ograniczania zmian klimatu.[137] Natomiast badania Patidar i Dwivedi [138] wykazały, że fermentacja FOOK może prowadzić do generowania pofermentu wykorzystywanego jako nawóz, wspierając gospodarkę zrównoważoną. W praktyce skuteczność procesu zależy od odpowiedniego sortowania materiału wejściowego, usunięcia zanieczyszczeń w postaci tworzyw sztucznych czy metali, a także doboru odpowiedniej kultury bakterii, temperatury i czasu fermentacji.

Wśród odpadów organicznych stosowanych w procesach fermentacji, odpady spożywcze [139] zajmują szczególne miejsce. Stanowią one znaczną część odpadów komunalnych i przemysłowych, a według danych Organizacji Narodów Zjednoczonych do spraw Wyżywienia i Rolnictwa (FAO), nawet 1/3 globalnie produkowanej żywności ulega zmarnowaniu.

Efektywność fermentacji zależy również od składu odpadu zmieniającego się sezonowo. Badania Alibardiego i in.[140] wykazały, że odpady spożywcze zawierające makarony, pieczywo, owoce, warzywa i mięso, dzięki wysokiej zawartości węglowodanów (67%), pozwalały osiągnąć wydajność $85 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 / \text{g VS}$. Natomiast odpady rzeźnicze, w których zawartość białek i lipidów była na poziomie 48%, generowały $25 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 / \text{g VS}$. Różnice w zawartości celulozy, skrobi i tłuszczów potwierdziły, że skład odpadu stanowi kluczowy czynnik determinujący wydajność ciemnej fermentacji.

Badania Kim i in.[141] wskazują na efektywność kofermentacji odpadów spożywczych i osadów ściekowych jako metody zwiększającej uzysk biowodoru. Skuteczność kofermentacji zostało również potwierdzone przez badania Policastro i in.[142] Za pomocą kofermentacji serwatki serowej i ścieków z tłoczni oliwek uzyskano dwukrotnie wyższą wydajność w porównaniu do zastosowania tych odpadów osobno. Podobne efekty uzyskali Campoy z zespołem [143] łącząc odpady spożywcze z odpadami komunalnymi. Oba mają zbliżone pochodzenie i wysoką zawartość białek i lipidów, natomiast odpady spożywcze posiadają większą zawartość materii organicznej, co może prowadzić do obniżenia pH i kumulacji kwasów tłuszczowych. Ich połączenie pozwala nie tylko zrównoważyć skład, ale także ustabilizować pH i poprawić warunki fermentacyjne. Zastosowanie warunków termofilnych oraz kompostowania jako obróbki wstępnej zwiększyło wydajność osiągając $42,9 \text{ L H}_2/\text{kg}$ i zawartości w biogazie 53,9% H_2 .

Potencjał produkcji wodoru oceniony został przy wykorzystaniu stałych i ciekłych odpadów spożywczych (warzywa, mięso, owoce, osady alkoholowe i ścieki przemysłu spożywczego) wzbogaconych preparatem mikrobiologicznym. Dzięki temu osiągnięto efektywność dla odpadów stałych wynoszącą 102 L/kg oraz dla ciekłych $2,3 \text{ L/L}$ w warunkach mezofilnych.[144] Zastosowanie odpadów kuchennych o zróżnicowanym składzie pozwoliło na osiągnięcie wydajności $72 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{g VS}$ i zawartość wodoru w biogazie wynosiła ok. 46%, przy pH 5,6 i temperaturze procesu 100°C . [145] Natomiast Lee i in.[146] odnotowali wydajność $18,4 \text{ mmol H}_2/\text{L}$ i maksymalną szybkość $0,48 \text{ mmol H}_2/\text{gVSS/h}$ dla odpadów kuchennych w warunkach termofilnych i pH 6,0. Fang i in.[147] osiągnęli wydajność $346 \text{ ml H}_2/\text{g}$ węglowodanów z ryżu z maksymalną szybkością właściwą produkcji $2,1 \text{ l/(g-VSSd)}$, przy pH 4,5 i 37°C . W

badaniach Liu i in.[148] wykorzystanie niskostężeniowych ścieków generowanych podczas produkcji napojów pozwoliło osiągnąć szybkość produkcji biowodoru $11,39 \pm 1,39$ L/L/d z wydajnością $0,30 \pm 0,06$ mol H_2 /mol heksozy. Czas hydrauliczny (HRT) wynosił 1h, natomiast stężenie substratu zastosowano na poziomie 5 g całkowitego cukru/L.

Osady ściekowe również wskazują znaczący potencjał jako substraty w produkcji biowodoru. Ich przewagą jest duża dostępność oraz zawartość związków organicznych, w tym węglowodanów prostych. Khan i in.[149] potwierdzają, że również w tym przypadku kluczowa jest kontrola parametrów procesu. Chociaż obecnie procesy prowadzone są głównie w skali laboratoryjnej lub pilotażowej, trwają intensywne badania mające na celu ich optymalizację dla zastosowań przemysłowych. Badania z wykorzystaniem melasy buraczanej wykazały nadwyżkę energetyczną wynoszącą 155%, przy redukcji wpływu środowiskowego o 67% w porównaniu do serwatki i 94% do wytlóków winiarskich. Wytloki winiarskie pozwoliły na wygenerowanie biogazu zawierającego 55% wodoru, melasa 52% a serwatka 54,5%.[150] Wydajność generowanego wodoru z osadów ściekowych określana była w różnych wartościach pH mieszających się w zakresie 4,0-9,0. Najwyższa wydajność została osiągnięta przy pH 5,0 w warunkach termofilnych i wynosiła $92,89$ L/m³ H_2 . Skład osadów oraz stosunek rozpuszczalnych i całkowitych związków organicznych węgla wpływały znacząco na efekt fermentacji. Maksymalna rozpuszczalność została zaobserwowana przy pH 5,0.[151]

Cennym surowcem w generowaniu biopaliw są odpady lignocelulozowe pochodzące z przemysłu rolniczego bądź drzewnego, w postaci kory, słomy, traw, zbóż czy drewna.[152] Ich wartość wynika z dużej dostępności i zawartości złożonych polisacharydów, choć niektóre z nich wymagają obróbki ze względu na strukturę. Baik i in.[153] opisali zastosowanie ksylozy jako substratu w dynamicznym reaktorze membranowym osiągając wydajność wodoru $1,40$ mol H_2 /mol ksylozy, natomiast szybkość produkcji wyniosła $30,26$ l H_2 /L-d. Natomiast wykorzystanie łodyg kukurydzy i mikrokrystalicznej celulozy w obecności bakterii *Clostridium populeti* FZ10, pozwoliło na osiągnięcie dla celulozy wydajności $177,5$ ml/g, przy szybkości wytwarzania $7,7$ ml·g.[154] W przypadku użycia do procesu łodyg kukurydzy zarówno wydajność jak i szybkość produkcji wodoru były niższe i wynosiły kolejno $92,5$ ml/g i $5,9$ ml·g. Podczas procesu doszło do degradacji celulozy w łodydze kukurydzy o 47,2%. Kluczowe podczas tego badania było oczywiście określenie przydatności danych odpadów w procesie ciemnej fermentacji, ale również odkrycie szczepu bakterii, który może być podstawą do kolejnych badań.[154] Kofermentacja z użyciem osadów ściekowych i liści w stosunku 20:80 w roli surowców pozwoliło uzyskać wyższą wydajność generowania wodoru na poziomie $37,8$ ml g⁻¹VS, w

porównaniu do składników użytych osobno wynoszących kolejno 10,3 ml g⁻¹VS dla osadu i 30,5 ml g⁻¹VS dla liści.[155]

Tłuszcze zwierzęce, resztki pożywienia czy gnojowica określane są jako odpady pochodzenia zwierzęcego stanowią również surowiec w procesie ciemnej fermentacji. Jednak duża koncentracja azotu może stanowić istotne ograniczenie. Podczas fermentacji związki te przekształcane są w amoniak, którego nadmiar (powyżej 2 g N/dm³) działa toksycznie na mikroorganizmy odpowiedzialne za produkcję wodoru, ograniczając wydajność procesu. Obornik oraz kompost mogą również pełnić rolę substratu w ciągłej produkcji wodoru.[154] W jednym z eksperymentów obornik został uzupełniony glukozą w ilości 10 g/l jako źródłem węgla. Wydajność produkowanego wodoru wynosiła 1,18-1,63 H₂/mol glukozy. Natomiast zmniejszenie czasu retencji z 24h na 8h doprowadziło do zwiększenia szybkości produkcji z 0,05 na 0,15 l/h/l. Glukozę udało się zredukować o 98%. Uzyskany gaz zawierał do 43% wodoru.[156]

Ostatnią omawianą grupą substratów są odpady garbarskie, które ze względu na swoje właściwości organiczne mogą zostać wykorzystane również jako źródło wodoru w procesie ciemnej fermentacji. Jednak ich stosowanie wiąże się z szeregiem wyzwań, przede wszystkim z obecnością toksycznych związków, tj. chrom, który może negatywnie wpływać na aktywność bakterii fermentacyjnych. Priebe i in.[37] wskazują na konieczność obróbki wstępnej (oczyszczanie, hydroliza), mającej na celu usunięcie tych związków i poprawę warunków procesu. Odpowiednie dobranie parametrów procesu oraz zastosowanie nutrientów wspomaga proces oraz wpływa na wydajność wodoru. Dzięki ich wprowadzeniu do mieszaniny reakcyjnej możliwe jest osiągnięcie wydajności na poziomie 323 ml, przy pH 5,5 oraz temperaturze procesu 37°C. Wcześniej przeprowadzona obróbka inokulum przy wykorzystaniu metody szoku termicznego umożliwia usunięcie metanogennych bakterii.[157] Zróżnicowany skład chemiczny oraz heterogeniczność tych odpadów wymuszają indywidualne traktowanie każdego strumienia oraz często wykorzystanie kosubstratów. Kofermentacja beztlenowa z wykorzystaniem odpadów garbarskich pozwala na redukcję zużycia energii oraz kosztów operacyjnych. Użycie średniej wielkości beztlenowego reaktora, który przetwarza odpady garbarskie umożliwia obniżenie zużycia energii elektrycznej w zakładzie garbarskim o 3,64% oraz energii cieplnej o 5,20%. Zastosowanie odpadów garbarskich w procesie półciągłej współfermentacji beztlenowej, w porównaniu do tradycyjnych metod zagospodarowania, pozwoliło na oszczędność 94,68% w zużyciu energii elektrycznej oraz 45,03 energii cieplnej w garbarni.[158] Istotnym ograniczeniem są również związki chemiczne używane w procesie garbowania. Takie jak garbniki, środki natłuszczające i konserwujące. Zastosowanie warunków termofilnych i umiarkowanej obróbki inokulum pozwala na szybkie uruchomienie fermentacji i zwiększenie efektywności produkcji

wodoru z tych substratów. Choć odpady garbarskie są trudne w obróbce, ich energetyczny potencjał oraz korzyści środowiskowe sprawiają, że stanowią one interesujący kierunek badań dotyczących substratów wykorzystywanych w procesie ciemnej fermentacji.[159]

Warto zaznaczyć, że w porównaniu do odpadów roślinnych, odpady zwierzęce wykazują mniejszą wydajność w produkcji wodoru, lecz jednocześnie posiadają wyższy potencjał metanowy. To czyni je bardziej odpowiednimi do produkcji biogazu zawierającego metan, szczególnie w zastosowaniach energetycznych, tj. wytwarzanie ciepła i prądu. Ich wykorzystanie może być opłacalne w systemach kofermentacyjnych, gdzie łączone są z bardziej wydajnymi substratami roślinnymi, co pozwala zrównoważyć skład chemiczny mieszaniny i zoptymalizować przebieg procesu fermentacyjnego.[169]

Wymienione czynniki powinny być wzięte przy wyborze substratu do procesu, aby osiągnąć najwyższą wydajność oraz jakość produkcji wodoru. Odpowiednio wybrany substrat i kontrola parametrów procesu stanowią podstawę efektywnej produkcji wodoru.[130]

Analizując wpływ stężenia substratów na przebieg ciemnej fermentacji, należy podkreślić, że to właśnie ich odpowiednie rozcieńczenie sprzyja maksymalizacji wydajności wodoru. Hallenbeck wskazał, że optymalne stężenie wynosi 10 g/dm^3 , a wyższe wartości często prowadzą do obniżenia efektywności procesu.[124] Natomiast badania z użyciem sacharozy wykazały, że wydajność wodoru uległa wzrostowi do $2,25 \text{ mol H}_2/\text{mol sacharozy}$ po podwyższeniu stężenia substratu z 10 na 20 g COD/l . [160] Produkty płynne generowane podczas ciemnej fermentacji także zależą od użytego stężenia substratu. Podczas zwiększania stężenia substratu pochodzącego ze ścieków z produkcji wina ryżowego widoczny był spadek stężenia kwasu masłowego i kwasu octowego, nastąpił jednak wzrost stężenia wytwarzanego etanolu i kwasu propionowego.[161] Dla skrobi optymalne stężenie wynosi 2 g skrobi/dm^3 , dalsze zwiększenie powodowało spadek wydajności mimo wzrostu szybkości produkcji.[162] Liu i Shen [163] podczas swoich badań określali wpływ pH początkowego, stężenia azotu i żelaza oraz stężenia substratu w postaci skrobi na wydajność i szybkość produkcji wodoru; dodatkowo zastosowali mieszane bakterie oraz warunki mezofilowe. Optymalne warunki wynosiły: pH 7,0-8,0, stężenie żelaza na poziomie 10 mg/l , azotu $5,64 \text{ g/l}$ oraz stężenie skrobi 15 g/l . Maksymalna wydajność wodoru z użyciem skrobi w roli substratu wyniosła $194 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{g substratu}$. Stężenie substratu, przy którym udało się to osiągnąć to 2 g/l . Natomiast maksymalna szybkość produkcji biowodoru wynosiła $237 \text{ ml/g-VSS} \cdot \text{d}$ dla stężenia skrobi 24 g/l . [163] Badanie dotyczące ścieków z produkcji wina ryżowego obejmowało zakres COD $14\text{-}36 \text{ g/l}$. Ustalono, że wodór wytwarzany był przy udziale 53-61% objętości biogazu. Optymalna szybkość produkcji wynosiła $9,33 \text{ l H}_2/\text{gVSSd}$ przy parametrach HTR-2h, pH-5 oraz temperaturze 55°C , natomiast COD

było równe 34 g/l. Osiągnięta efektywność wodoru natomiast utrzymywała się na poziomie 1,37-2,14 mol/ mol heksozy. Specyficzna szybkość produkcji generowanego wodoru rosła wraz z temperaturą i stężeniem użytych ścieków, następował jednak spadek HTR.[164] Nadmierne stężenie cukrów powoduje wzrost stężenia lotnych kwasów tłuszczowych (VFA), co hamuje jednocześnie aktywność bakterii wytwarzających wodór.[165]

Oprócz rodzaju substratu i jego stężenia, istotna jest również obróbka wstępna. Proste metody jak rozdrobnienie czy pasteryzacja mogą znacząco zwiększyć dostępność substratu i ograniczyć konkurencję niepożądanych mikroorganizmów. Zastosowanie metod fizycznych (ultradźwięki, mikrofałe), chemicznych (zasady, kwasy), fizykochemicznych (eksplozja pary) czy biologicznych (enzymy) zależy od rodzaju substratu. Obróbka wstępna ma znaczenie nie tylko ze względów technologicznych, ale także ekonomicznych, ponieważ stanowi jeden z głównych kosztów procesu.[166] Cai i in. wykazali, że zasadowa obróbka osadów pozwala zwiększyć wydajność produkcji wodoru.[167] Natomiast porównanie różnych metod obróbki tj. sterylizacji, mikrofał i ultradźwięków, wykazało, że najwyższa wydajność na poziomie 15 cm³ H₂/g ChZT została osiągnięta dla sterylizacji. W porównaniu do niej, obróbka mikrofałowa i ultradźwiękowa pozwoliła na wygenerowanie odpowiednio 11 cm³ H₂/g ChZT i 4,68 cm³ H₂/g ChZT. Zastosowanie obróbki wysoką temperaturą w okolicach 121°C pozwoliła na zwiększenie węglowodanów, a dodatkowo zminimalizowało bądź wyeliminowało aktywność metanogenów.[168]

2.13.2 Bakterie w procesie ciemnej fermentacji

Bakterie odgrywają kluczową rolę w procesie ciemnej fermentacji, ponieważ odpowiadają zarówno za rozkład biomasy jak i produkcję wodoru, która jest wynikiem ich aktywności metabolicznej. Występują one w formie pojedynczych szczepów lub jako mieszanki różnych gatunków i rzadko są izolowane. W naturalnym środowisku współistnieją z innymi organizmami, w tym również takimi, które konkurencyjnie zużywają wodór. Bakterie te różnią się pod względem preferencji temperaturowych, co pozwala sklasyfikować je jako psychofile, mezofile i termofile. Dodatkowo można je podzielić na bezwzględnie beztlenowe i względnie beztlenowe, w zależności od ich zdolności do przeżycia w obecności tlenu. Zaletą stosowania kultur mieszanych jest brak konieczności zachowania ścisłych warunków aseptycznych, co upraszcza technologię procesu.

Szczególne znaczenie w ciemnej fermentacji mają bakterie beztlenowe z rodzaju *Clostridia*, tj. *C.butyricum*, *C.beijerinckii*, *C. welchii*, *C. thermolacticum*, atakże inne mikroorganizmy z grupy *Metylotrophs*, metanogenne bakterie - archeony. Bakterie te, choć niewega-

tywne, czyli niezdolne do tworzenia przetrwalników, cechują się szerokim zakresem metabolicznym wobec różnych rodzajów substratów. [170] W trakcie fermentacji prowadzą one głównie do wytworzenia kwasu masłowego i octowego. Rodzaj wytwarzanego produktu końcowego znacząco wpływa na wydajność. W fermentacji prowadzącej do kwasu octowego generowane jest do 4 moli wodoru z 1 mola glukozy, natomiast w przypadku produkcji kwasu masłowego tylko 2 mole wodoru z 1 mola glukozy. W warunkach rzeczywistych najczęściej dochodzi do produkcji mieszaniny tych dwóch kwasów.[171] Istotną rolę w ciemnej fermentacji pełnią także bakterie względnie beztlenowe, które produkują ATP głównie poprzez oddychanie tlenowe, lecz w warunkach beztlenowych nie tracą zdolności do prowadzenia procesów fermentacyjnych. Wśród nich znajdują się liczne gatunki z rodziny *Enterobacteriaceae*, takie jak *Arsenophonus*, *Branneria*, *Buchnera*, *Budvicia*, *Buttiauxella*, *Cedecea*, *Citrobacter* i *Cronobacter*. Mikroorganizmy te wykazują potencjał do wytwarzania wodoru, natomiast nie tworzą zardników.[172]

W warunkach fermentacji substratów organicznych istotną rolę odgrywają również bakterie autochtoniczne, czyli obecne naturalnie w substratach. Ich obecność pozwala osiągać zadowalające wydajności produkcji wodoru, często porównywalnych do uzyskanych z inokulum uprzednio przetworzonego. Zastosowanie bakterii autochtonicznych wpływa także na przebieg szlaków metabolicznych oraz na skład mikroflory, co ma znaczenie dla stabilności i przewidywalności procesu.[173] Znaczenie bakterii autochtonicznych potwierdzają również badania nad wpływem ich inaktywacji na przebieg fermentacji. W doświadczeniach, w których zastosowano napromieniowanie gamma substratów w celu dezaktywacji rodzimych mikroorganizmów, zaobserwowano spadek wydajności produkcji wodoru, zmiany w dominujących szlakach metabolicznych (z generowania octanu na maślan, etanol i mleczan), a także istotne przesunięcia w składzie mikroflory- zamiast *Enterobacteriales* dominowały *Clostridium* lub *Bacillus*. Efekt ten podkreśla znaczenie nie tylko doboru szczepów, ale i interakcji zachodzących pomiędzy nimi, co powinno być uwzględnione przy projektowaniu strategii obróbki wstępnej oraz optymalizacji procesów ciemnej fermentacji.[174]

Doświadczenie z użyciem szczepu *Clostridium beijerinckii* 6A1, przeprowadzone z zastosowaniem glukozy, glicerolu oraz wywaru alkoholowego, wykazało wysoką efektywność produkcji wodoru, choć zróżnicowane profile metabolitów końcowych. W przypadku fermentacji glicerolu nie zaobserwowano obecności kwasu mrówkowego, natomiast po 48h odnotowano znaczny wzrost stężenia kwasu octowego i propionowego oraz niewielką ilość butanolu.

Fermentacja glukozy prowadziła natomiast do wytworzenia kwasu mrówkowego i propionowego, ale bez obecności kwasu octowego. Brak tego ostatniego oraz obecność alkoholi mogły działać inhibitująco na dalsze etapy procesu.[175]

2.13.3 Obróbka inokulum w procesie ciemnej fermentacji- przegląd metod i znaczenie technologiczne

W ciemnej fermentacji wodór, jak zostało wspomniane w poprzednim rozdziale pracy, może być produkowany z wykorzystaniem zarówno czystych, jak i mieszanych kultur bakterii. Z punktu widzenia technologii i ekonomii zdecydowaną przewagę mają kultury mieszane, których zastosowanie eliminuje potrzebę sterylizacji środowiska reakcji oraz upraszcza kontrolę całego procesu. Co więcej, dzięki obecności szerokiego spektrum drobnoustrojów, możliwe jest skuteczniejsze rozkładanie złożonych substratów organicznych, co przekłada się na większą degradację substratu.[176]

Z punktu widzenia skalowania technologii ciemnej fermentacji do skali przemysłowej, wykorzystanie mieszanego inokulum pozyskiwanego np. ze ścieków komunalnych, kompostów czy opadków organicznych wydaje się rozwiązaniem szczególnie obiecującym.[177] Jednakże obecność w takim inokulum niepożądanych mikroorganizmów, przede wszystkim metanogenów, homoacetogenów i bakterii redukujących siarkę, negatywnie wpływają na wydajność procesu. Drobnoustroje te konkurują o produkty fermentacji, zużywając wytwarzany wodór w swoich szlakach metabolicznych, co prowadzi do jego znacznych strat.[178]

W celu poprawy wydajności biowodoru kluczowe jest zastosowanie odpowiedniej obróbki wstępnej inokulum, której celem jest selektywna eliminacja mikroorganizmów niepożądanych przy jednoczesnym zachowaniu bakterii hydrogennych. Działania te polegają zazwyczaj na wykorzystaniu czynników fizycznych, chemicznych lub biologicznych, które wprowadzą inokulum w warunki ekstremalne, utrudniające przetrwanie wrażliwych grup bakterii, tj. metanogenów.[179] Kluczowym aspektem dla procesu jest zastosowanie indywidualnego podejścia do wyboru metody wstępnej obróbki, ponieważ inokulum może pochodzić z różnych źródeł i mieć różny skład mikrobiologiczny. Nieodpowiednio dobrana metoda może bowiem doprowadzić do eliminacji także pożądanых szczepów produkujących wodór, obniżając tym samym efektywność fermentacji.[180] Poniżej przedstawiono najczęściej stosowane metody obróbki wstępnej inokulum:

- a) Szok cieplny - jedną z najczęściej stosowanych metod jest traktowanie inokulum wysoką temperaturą w zakresie 80-121°C, co pozwala skutecznie wyeliminować bakterie niezdolne do tworzenia przetrwalników, w tym metanogeny. W metodzie tej stosuje się gotowanie, suszenie lub autoklawowanie. Metoda ta może jednak usunąć także pewną

część bakterii hydrogennych, tj. *Enterobacter* lub *Citrobacter*. Przeprowadzone przez Wang i zespół [181] badania potwierdziły skuteczność szoku cieplnego jako metody wstępnej obróbki inokulum zwiększając zarówno wydajność produkcji wodoru (215,4 ml/ g glukozy), jak i maksymalną szybkość jego generowania (120,4 ml/h). W porównaniu proces bez obróbki cieplnej pozwolił osiągnąć wydajność 65,6 ml/g glukozy.

- b) Zamrażanie i rozmrażanie - przeprowadzane poprzez zamrażanie inokulum w niskich temperaturach z zakresu -25°C do -10 °C, po czym następuje rozmrażanie i inkubacja w temperaturze 20-30 °C. Skuteczność metody oraz brak bakterii metanogennych po obróbce potwierdzone przez badania Kotay i Das.[182]
- c) Napowietrzanie - wprowadzanie tlenu do inokulum powoduje zahamowanie wzrostu drobnoustrojów ściśle beztlenowych, tj. metanogeny. Chang i in. zaobserwowali wzrost wydajności wodoru [183], choć inne badania wskazują na możliwe ograniczenia tej metody wynikające z negatywnego wpływu tlenu na bezwzględne beztlenowce bakterii hydrogennych.[184]
- d) Zasadowa i kwasowa obróbka - dostosowanie pH inokulum do wartości skrajnych (pH 2-4 dla kwasowej, 10-12 dla zasadowej) prowadzi do dezaktywacji drobnoustrojów niezdolnych do przeżycia poza optymalnym zakresem pH (6,7-7,5 w przypadku metanogenów).[185] W zależności od charakterystyki inokulum i jego dominujących szczepów, należy ostrożnie dobierać warunki, aby nie zaszkodzić bakteriom hydrogennym.
- e) Obróbka chemiczna - stosowanie związków blokujących szlaki metaboliczne, tj. 2- bromoetanosulfonian lub kwas bromoetanoulfonow skutecznie hamuje aktywność metanogenów. Działanie inhibitorów opiera się na zaburzeniu aktywności reduktazy metylokoenzymu M, co blokuje proces metanogenezy. Metoda ta pozwala na selektywną eliminację mikroorganizmów niepożądanych bez uszkodzania struktury inokulum.[186]
- f) Ultradźwięki - wysokoczęstotliwościowe fale dźwiękowe (>15-20 kHz) generują zjawisko kawitacji, które zwiększa konwencję i poprawia ekstrakcję substratów, a także stymuluje aktywność metaboliczną bakterii. Guo i in. wykazali, że zastosowanie ultradźwięków w fermentacji sacharozy poprawiało efektywność biodegradacyjną bez denaturacji osadu.[187]
- g) Promieniowanie podczerwone - działanie promieniowania podczerwonego polega na podgrzaniu inokulum, co obniża jego wilgotność i dezaktywuje wrażliwe bakterie. Wstępne badania wykazały, że metoda ta może wpływać także na sukcesję mikroorganizmów i zmianę składu mikroflory, co przekłada się na efektywność produkcji wodoru.[188]

- h) Promieniowanie gamma - niskie dawki promieniowania gamma ($<2\text{kGy}$) mogą skutecznie eliminować mikroorganizmy niepożądane, zachowując jednocześnie właściwości sensoryczne i strukturalne inokulum. Metoda ta pozwala na uzyskanie wysokiej czystości mikrobiologicznej i jest rozważana jako alternatywa dla bardziej inwazyjnych technik.[189]

Zastosowanie odpowiednio dobranej metody obróbki wstępnej inokulum pozwala znacząco zwiększyć wydajność produkcji wodoru w procesie ciemnej fermentacji. Jednak żadna z metod nie jest uniwersalna, skuteczność każdej zależy od składu inokulum, rodzaju substratu, a także planowanej skali procesu. Z tego względu konieczne jest indywidualne podejście do doboru technologii obróbki wstępnej, uwzględniające zarówno efektywność eliminacji mikroorganizmów niepożądanych, jak i zachowanie populacji bakterii hydrogennych.

2.13.4 Znaczenie temperatury w procesie ciemnej fermentacji

Temperatura stanowi jeden z istotniejszych parametrów operacyjnych w procesie ciemnej fermentacji, wpływając bezpośrednio na tempo wzrostu mikroorganizmów, aktywność enzymatyczną, efektywność konwersji substratów oraz końcową wydajność produkcji wodoru. Optymalna temperatura zależy od składu mikrobiologicznego inokulum oraz od właściwości enzymów odpowiedzialnych za rozkład związków organicznych, zwłaszcza hydrogenaz. Każdy typ mikroorganizmów osiąga najwyższą aktywność w określonym zakresie temperatury, dlatego dobór warunków termicznych jest ściśle powiązany z charakterystyką zastosowanej kultury bakteryjnej. Pod względem tolerancji temperaturowej, bakterie uczestniczące w ciemnej fermentacji dzieli się na kilka grup: psychrofile ($0\text{--}25^{\circ}\text{C}$), mezofile ($25\text{--}45^{\circ}\text{C}$), termofile ($45\text{--}65^{\circ}\text{C}$), skrajne termofile ($65\text{--}80^{\circ}\text{C}$), hipertermofile (powyżej 80°C).[190] Dla każdego z tych zakresów istnieją odpowiednie szczepy, które wykazują największą wydajność w produkcji wodoru właśnie w swoim przedziale optymalnym. Z technicznego punktu widzenia, fermentacja prowadzona w warunkach mezofilnych jest łatwiejsza w utrzymaniu i bardziej stabilna, szczególnie przy zastosowaniu łatwo rozkładalnych substratów. Enzymy odpowiedzialne za rozkład biomasy, w tym również hydrogenazy, wykazują wysoką aktywność właśnie w tym przedziale temperatur. Z kolei fermentacja w warunkach termofilnych jest często preferowana przy substratach trudniejszych w degradacji, ponieważ bakterie aktywne w wyższych temperaturach nie tylko cechują się większym potencjałem do generowania wodoru, ale również są mniej narażone na konkurencję ze strony mikroorganizmów metanogennych, co przekłada się na większą selektywność reakcji fermentacyjnych.[191]

Niezwykle istotne jest zachowanie stabilnej temperatury w całym cyklu fermentacyjnym, ponieważ wahania mogą prowadzić do zakłóceń w aktywności metabolicznej mikroorganizmów oraz zmian w strukturze mikrobiologicznej populacji. Przy zbyt niskiej temperaturze obserwuje się spowolnienie metabolizmu bakterii, a tym samym wolniejszy rozkład substratów, natomiast zbyt wysoka temperatura może prowadzić do obniżenia różnorodności mikroflory i nadmiernej selekcji, co wpływa niekorzystnie na wydajność procesu.[192]

Wpływ temperatury na produkcję wodoru został potwierdzony w wielu badaniach eksperymentalnych. Ziara i in. przeprowadzili analizę fermentacji ścieków z przemysłu mleczarskiego w temperaturze 35,45,50 i 55°C oraz w różnych wartościach pH. Najwyższą wydajność produkcji wodoru wynoszącą 0,85 mol H₂/mol substratu osiągnięto w temperaturze 45°C, przy pH 8,5. Jednocześnie analiza mikrobiologiczna (16S rRNA) wykazała, że w tych warunkach dominowały bakterie *Sporanaerobacter*, *Clostridium* oraz *Pseudomonas*, co potwierdza istotny wpływ temperatury nie tylko na wydajność procesu, ale także na strukturę społeczności mikroorganizmów.[193]

Z kolei badania Chen i in.[194] prowadzone na przykładzie fermentacji słomy ryżowej, wykazały wyższą efektywność fermentacji termofilnej w temperaturze 55°C w porównaniu do warunków mezofilnych (37°C). Zaobserwowano także wyższe wartości pH oraz większą koncentrację amoniaku (NH₄⁺N⁻) i lotnych kwasów tłuszczowych, co sugeruje intensyfikację przemian fermentacyjnych w wyższej temperaturze.

Warto jednak zauważyć, że chociaż wyższe temperatury zwiększają enzymatyczną aktywność i sprzyjają selektywności procesu, mogą również wydłużać czas potrzebny do osiągnięcia maksymalnej wydajności wodoru. Jak wskazują badania Pakarinena i in. [195] podczas fermentacji kiszonki z traw przy wyższych temperaturach czas inkubacji uległ wydłużeniu mimo lepszych wyników końcowych. Taki efekt należy uwzględnić przy projektowaniu procesu, zwłaszcza w kontekście skalowania technologii.

2.13.5 Znaczenie pH w procesie ciemnej fermentacji

Wśród parametrów wpływających na przebieg ciemnej fermentacji, również pH stanowi jeden z istotniejszych czynników determinujących aktywność metaboliczną mikroorganizmów oraz wydajność produkcji wodoru. Zakres pH oddziałuje bezpośrednio na strukturę mikrobiologiczną populacji, aktywność enzymatyczną, w tym kluczowej dla fermentacji hydrogenazy, a także na przebieg i dominację poszczególnych szlaków metabolicznych.[196]

Wartość pH wpływa zarówno na wzrost mikroorganizmów, jak i na szybkość oraz efektywność generowania wodoru. Przesunięcie pH z 4,0 do 6,0 powoduje redukcję liczebności bakterii aż o 63,18%, co wskazuje na ich wysoką wrażliwość na zmiany środowiskowe. Korekta pH do

wartości 6,0 może obniżyć produkcję wodoru o 25%, podczas gdy zakwaszanie może zwiększyć jej wydajność nawet o 40%. Ponadto wartość pH determinuje typ produktów fermentacyjnych, poniżej 5,0 dominuje kwas mlekowy, w zakresie 5,0-5,5 przeważają lotne kwasy tłuszczowe, natomiast przy pH powyżej 6,0 nasilają się procesy redukcji siarczanów i produkcji biowodoru. Co istotne, wyższe wydajności uzyskiwano w warunkach kontrolowanych zmian pH, a nie przy jego stałej wartości, co sugeruje korzyści z dynamicznego zarządzania tym parametrem.[197]

Utrzymywanie pH na odpowiednim poziomie pozwala na kontrolowanie stabilności i przewidywalności procesu fermentacji. Badania wykazały, że modulacja pH wpływa na skład mikroflory, umożliwiając selekcję szczepów najbardziej efektywnych w danych warunkach.[198] Tang i in.[199] wykazali, że przy pH 5,0 najwyższą wydajność produkcji wodoru ($70,94 \pm 4,75$ mL/g VSS) uzyskano z wykorzystaniem ścieków organicznych o wysokiej zawartości związków azotowych, a jednocześnie uzyskano najlepszy wynik usuwania COD ($37,13 \pm 1,86\%$). Podobnie Stavropoulos i zespół [200] wskazali pH 5,0 jako optymalne dla równoczesnej degradacji substratu w postaci mieszaniny przeterminowanych produktów mlecznych, produkcji lotnych kwasów tłuszczowych i wodoru w procesach ciągłych. Obecność NaHCO_3 powoduje dominację kwasu masłowego w procesach fermentacji winasy, będącej płynnym produktem ubocznym destylacji alkoholu z surowców takich jak trzcina cukrowa czy melasa. Natomiast brak regulacji pH generuje etanol i kwas mlekowy. Dodatkowo NaHCO_3 skutkuje redukcją siarczanów, a także ułatwia usuwanie siarkowodoru poprzez uwalnianie CO_2 . NaOH wspomaga optymalizację generowania wodoru. Przy zastosowaniu NaOH wydajność wodoru fermentacji winasy wyniosła 4545 mL H_2 /Ld.[201]

W przypadku analizy wpływu pH przy ciemnej fermentacji serwatki, zaobserwowano najlepszy wynik przy pH 6,5-7,5. Uzysk 171,3 NL H_2 / kg TOC, który był najwyższym, został osiągnięty przy pH 6,0 dla serwatki z sera mozzarella, inokulum było podgrzane. Poniżej 6,0 ciemna fermentacja była mniej wydajna.[202]

Badania dotyczące ustalenia optymalnego pH dla odpadów kuchennych prowadzone przez Slezak i zespół wykazały najwyższą wydajność 72,4 mL/ g VS przy pH początkowym 8,0. Podczas badań sprawdzano zakres pH 5,5-9,0.[203]

Początkowe wartości pH na poziomie 6,0-7,0 są optymalnymi warunkami dla procesu ciemnej fermentacji w warunkach ekstremalnej termofilności z wykorzystaniem mieszanych kultur bakterii. Najwyższy uzysk został osiągnięty dla ksylozy 7,5 g/L przy pH początkowym 7,0 i wynosił 1,29 mol H_2 /mol ksylozy. Wyższe wartości pH powodowały spadek efektywności

rozkładu substratu, co skutkowało niższą produkcją wodoru. Zastosowanie większej ilości substratu spowodowało akumulację propionianu, obniżenie pH końcowego, a w konsekwencji niższe wydajności wodoru.[204]

Ważnym czynnikiem jest również stabilność procesu produkcji wodoru. Oznacza to, że wartość pH powinna być kontrolowana w taki sposób, aby utrzymać stałą i przewidywalną produkcję wodoru w czasie trwania procesu. Wartość ta zależy od rodzaju substratu oraz innych parametrów procesu.

2.13.6 Wpływ procesu mieszania na efektywność fermentacyjnej produkcji wodoru

Mieszanie stanowi jeden z kluczowych procesów w inżynierii procesowej, pełniąc istotną rolę w łączeniu materiałów, a także w efektywnym przenoszeniu masy i ciepła. Proces ten wpływa nie tylko na fizyczną homogenizację układu, ale również na właściwości materiału, na przykład poprzez napowietrzanie czy zmianę jego struktury.[205] Pełni rolę czynnika determinującego wydajność i stabilność procesu ciemnej fermentacji, a jego optymalizacja wymaga zintegrowanego podejścia- uwzględniającego aspekty mechaniczne, reologiczne, mikrobiologiczne i energetyczne - co w perspektywie umożliwi intensyfikację procesu i jego skalowanie do poziomu przemysłowego.

W kontekście ciemnej fermentacji, mieszanie nabiera szczególnego znaczenia z uwagi na złożoność trójfazowego układu gaz-ciecz-ciało stałe, gdzie nieefektywna dyfuzja wodoru oraz niejednorodność składu mogą prowadzić do znacznego obniżenia wydajności procesu.[206]

Mieszanie odgrywa decydującą rolę w zapewnianiu jednolitych warunków chemicznych, fizycznych i biologicznych (w tym dostępu bakterii do pokarmu) w całym objętościowym zakresie reaktora. Umożliwia równomierne rozproszanie inokulum i substratów, a także intensyfikuje transfer masy międzyfazowej, co ma bezpośredni wpływ na wydajność procesów biologicznej produkcji wodoru. Właściwa intensywność i sposób mieszania ograniczają zjawiska niepożądane, takie jak sedymentacja cząstek stałych czy flotacja biomasy, a także zapobiegają powstawaniu stref martwych. Niewłaściwe warunki mieszania mogą prowadzić do stresu mikrobiologicznego, obniżonej aktywności metabolicznej mikroorganizmów oraz zmniejszenia efektywności ciemnej fermentacji.[207] Szczególnie istotne jest to w reaktorach z kulturami mieszanymi, gdzie zbyt wysokie stężenia wodoru oraz lotnych kwasów tłuszczowych mogą zahamować aktywność mikroorganizmów produkujących wodór. Zjawisko to zostało potwierdzone przez Zhang i in.[208], którzy wykazali, że w procesie wsadowym z zastosowaniem

unieruchomionych komórek bakteryjnych na gąbkach poliuretanowych, optymalna koncentracja substratu oraz umiarkowane mieszanie (100rpm) skutkowało uzyskaniem maksymalnej wydajności 1500 mL H₂/ L medium oraz sprawności energetycznej sięgającej 14,4%.

Różnorodność rozwiązań technologicznych w zakresie mieszania obejmuje klasyczne reaktory CSTR, systemy z mieszaniem gazowym, hydraulicznym i pneumatycznym.[209] W odpowiedzi na ograniczenia klasycznych reaktorów mechanicznych, rozwijane są nowe konfiguracje, w tym reaktory membranowe, reaktory ze złożem stałym oraz złożem ekspandowalnego granulowanego osadu (ESGB). Dodatkowo, opracowywane są innowacyjne metody mieszania, łączące podejścia mechaniczne z hydraulicznymi, gazowymi oraz pneumatycznymi, które umożliwiają recyrkulację biogazu w komorze fermentacyjnej i dalsze zwiększenie efektywności procesu. Jednym z nowatorskich rozwiązań w dziedzinie mieszania jest bezłopatkowy mieszalnik planetarny, analizowany przez Yamagatę i Fujisawę z wykorzystaniem analizy CFD (Computational Fluid Dynamics). Układ ten charakteryzuje się połączeniem ruchu obrotowego z ruchem „revolution” w cylindrycznym naczyniu, bez konieczności stosowania wirników. Przepływ cieczy indukowany jest poprzez precesję, co umożliwia skuteczne mieszanie nawet cieczy o dużej lepkości. Obliczenia numeryczne przeprowadzone metodą Eulera-Lagrange’a wykazały, że największa efektywność mieszania laminarnego występuje przy prędkości precesji wynoszącej 0,5 prędkości obrotowej, natomiast jej dalszy wzrost prowadzi do tłumienia przepływu wirowego.[210]

Mieszanie ma również kluczowy wpływ na rozkład naprężeń ścinających, co może prowadzić do uszkodzeń mikroorganizmów lub zmiany ich aktywności metabolicznej. W badaniach Chezeau i Vial [211] wykazano, że zbyt intensywne mieszanie przy wysokiej lepkości medium prowadzi do spadku wydajności fermentacji. Optymalizacja procesu mieszania musi zatem uwzględniać zarówno charakterystykę reologiczną pofermentu; jego nienewtonowskie właściwości znacznie utrudniają mieszanie, zwłaszcza przy niskiej liczbie Reynoldsa. Może to zakłócić rozwój kolonii bakteryjnych i spowolnić przenoszenie masy. Lepkość pofermentu zależy od rodzaju surowca, zwłaszcza odpadów organicznych.[212] W przemyśle, do takich cieczy, często stosuje się mieszalniki spiralne wstęgowe. Takie mieszadła posiadają jedną lub kilka spiralnych wstęg owiniętych wokół centralnego wału obrotowego, wspartego na poprzecznych belkach.[213]

2.14 Modelowanie w procesie ciemnej fermentacji z wykorzystaniem symulacji CFD (ang. Computational Fluid Dynamics) oraz modelu Gompertza

Modelowanie numeryczne CFD (Computational Fluid Dynamics), zyskuje na znaczeniu jako narzędzie umożliwiające projektowanie, optymalizację oraz analizę reaktorów biologicznych w sposób bardziej efektywny i przewidywalny niż tradycyjne metody eksperymentalne. W warunkach, w których projektowanie reaktorów opiera się głównie na metodzie prób i błędów, CFD oferuje ramy analityczne umożliwiające zrozumienie i kwantyfikację złożonych zjawisk hydrodynamicznych zachodzących w skali lokalnej i globalnej.[209]

Jak zostało to już przedstawione częściowo w poprzednim rozdziale, mieszanie w kontekście fermentacji jest zjawiskiem wieloskalowym, obejmującym zarówno makroskalowe struktury przepływu (wiry, konwencjonalne, cyrkulacje globalne), jak i mikroskalowe procesy (dyssypacja energii, naprężenia ścinające). W tym ujęciu, modelowanie CFD pozwala analizować intensywność turbulencji, zmiany ciśnienia, lokalne prędkości przepływu i strefy stagnacji, a w tym samym stanowi narzędzie do prognozowania mikro środowisk, które mogą promować lub ograniczać aktywność mikroorganizmów fermentujących.[206]

CFD jako narzędzie optymalizacji procesów umożliwia:

- identyfikację martwych stref przepływu (dead zones), mieszania zwrotnego (recirculation zones),
- ocenę jednorodności dystrybucji substratu oraz produktów,
- analizę wpływu geometrii reaktora i konstrukcji mieszadeł na transfer masy i ciepła,
- optymalizację warunków operacyjnych (np. prędkość mieszania, rozmieszczenie dysz gazowych, wysokości słupa cieczy).

Öztekini i Sponza wykazali, że CFD umożliwia dokładne odwzorowanie wpływu mieszania i geometrii reaktora na transport substratu, gazu oraz cząstek stałych.[214] Jednym z wyzwań jest uwzględnienie zmienności gęstości cząstek biomasy na skutek uwieczonych pęcherzyków wodoru, zjawiska wpływającego na efektywność zawieszenia osadu i potencjalne wymywanie biomasy. W analizach tych coraz częściej stosuje się podejście dwufazowe, które pozwala uchwycić wzajemne oddziaływania fazy ciekłej i stałej.

W kontekście tak złożonych analiz, szczególną rolę odgrywają zaawansowane modele wielofazowe wykorzystywane w CFD: DPM (Discrete Phase Model) i VOF (Volume of Fluid). Model DPM umożliwia analizę dynamiki cząstek dyskretnych (np. zawieszonej biomasy) w ciągłej fazie płynnej. Jest to podejście szczególnie przydatne w fermentacji osadów czynnych lub złożach fluidalnych, gdzie mikroorganizmy są zawieszone w cieczy i przemieszczają się w wyniku mieszania. Przykładowo w pracy Yang i in.[215] przedstawiono przegląd CFD-DPM

w inżynierii procesowej, podkreślając jego szczególne zalety w modelowaniu układów wielofazowych oraz możliwość zastosowania strategii współpracy numerycznej i technologii uśredniania dla poprawy efektywności obliczeniowej. Autorzy wskazali, że metoda ta pozwala na symulację interakcji cząstek z fazą ciągłą, z uwzględnieniem sprzężeń jedno-, dwu- i cztero-kierunkowych, co może być istotne przy analizie ciemnej fermentacji, gdzie zawiesina biomasy podlega intensywnym przemianom fizykochemicznym. Co więcej, metoda ta umożliwia uwzględnienie warunków gęstych dzięki zastosowaniu DPM oraz potencjalne zastosowanie w skalowanych reaktorach przemysłowych, co czyni ją przydatną w projektowaniu i optymalizacji układów fermentacyjnych.[215]

Model VOF z kolei służy do odwzorowania interfejsu między fazą ciekłą i gazową. Jest szczególnie przydatny w analizie procesów związanych z pęcherzykami gazu, ich formowaniem, unoszeniem się, deformacją, koalescencją oraz rozpadem, co ma kluczowe znaczenie m.in. w ciemnej fermentacji, gdzie produkcja wodoru zachodzi z towarzyszącym intensywnym uwalnianiem i akumulacją fazy gazowej. Metoda ta śledzi objętościowy udział fazy w każdej komórce siatki obliczeniowej, co pozwala na zachowanie masy oraz dynamiczne odwzorowanie zmiennego interfejsu gaz-ciecz.[216]

Metody rekonstrukcji interfejsu oraz techniki redukcji dyfuzji numerycznej zwiększają dokładność odwzorowania pęcherzyków i ich dynamiki. Pomimo wysokiej precyzji, metoda VOF wiąże się jednak z pewnymi ograniczeniami, tj. trudności w odwzorowaniu sił napięcia powierzchniowego przy dużych różnicach gęstości i lepkości pomiędzy fazami. Niemniej jednak, VOF znajduje zastosowanie w analizie dystrybucji pęcherzyków, ich trajektorii, czasu retencji oraz interakcji z cieczą i cząstkami biomasy.[217, 218]

Optymalizacja geometrii mieszadła oraz parametrów operacyjnych w postaci prędkości obrotowej, może znacznie poprawić efektywność mieszania, zmniejszyć akumulację gazów oraz zwiększyć stopień konwersji substratu.

Istotna jest również geometria reaktora (kształt, objętość czynna, stosunek wysokości do średnicy) znacząco wpływająca na hydrodynamikę mieszania. Sen i in. [219] w badaniach modelujących fermentację, wykazali istotny wpływ konstrukcji reaktora na jednorodność rozkładu światła, temperatury oraz strumieni cieczy. Wyniki ich pracy potwierdziły, że modelowanie CFD jest nieodzownym etapem w procesie skalowania reaktorów z laboratorium do skali póltechnicznej i przemysłowej.

Zastosowanie CFD do analizy zawiesin biologicznych wymaga uwzględnienia dyspersji cząstek stałych oraz ich sedymentacji. W klasycznym badaniu stwierdzono, że stosunek prę-

kości przepływu cieczy do prędkości opadania cząstek stałych (wyrażony przez zmodyfikowanie liczby Pecleta) zależy silnie od prędkości obrotowej mieszadła i stężenia cząstek w układzie. Stabilizacja parametrów przepływu następuje dopiero przy stężeniach przekraczających 20% objętości.[220]

Montante i Magelli [221] potwierdzili, że mniejsze cząstki stałe zmniejszają poziom turbulencji i sprzyjają bardziej jednolitemu mieszanin, co przekłada się na stabilność mikrobiologiczną osadu. W układach dwufazowych turbulentnych, jak zauważył Gosman i in.[222], największa akumulacja cząstek zachodzi przy ścianach reaktora, zjawisko to prowadzić może do lokalnej inhibicji lub nawet powstawania stref beztlenowych.

Pessoa i in. przedstawili zaawansowany model CFD fermentacji w złożu stałym (otręby pszenne, wytloki trzcinowe), obejmujący nie tylko modelowanie temperatury i wilgotności w czasie, ale także wzrost mikroorganizmów. Symulacje te umożliwiły także predykcję przebiegu chłodzenia soi po fermentacji, co podkreśla szeroki zakres zastosowań CFD poza fermentacją ciekłą.[223]

Dlatego też modelowanie numeryczne CFD jest obecnie jednym z kluczowych narzędzi inżynierii bioprosesowej, umożliwiającym nie tylko analizę przepływów i transferów, ale także projektowanie i skalowanie zbiorników do fermentacji z wysoką precyzją. Szczególne znaczenie ma integracja CFD z modelami biokinetycznymi, co może prowadzić do opracowania reaktorów nowej generacji, charakteryzujących się wysoką wydajnością, niskim zużyciem energii oraz zwiększoną stabilnością mikroflory. W świetle badań Trad i in.[206] rozwój narzędzi opartych na systemach symulacyjnych stanowi realną ścieżkę do intensyfikacji procesów ciemnej fermentacji.

W celu zwiększenia wiarygodności modeli CFD, niezbędna jest ich walidacja eksperymentalna. Danican i in. przeprowadzili kompleksowe badania, w których porównano wyniki symulacji CFD z pomiarami uzyskanymi metodą optycznej trajektografii i analizą 2D-PIV.[218] Wyniki wykazały wysoką zgodność pomiędzy modelami numerycznymi a rzeczywistym przepływem w bioreaktorze, szczególnie w przepływie przejściowym, korzystnym dla produkcji wodoru. Badanie potwierdziło też przydatność CFD w obszarach trudno dostępnych, np. w pobliżu ścianek reaktora czy łopatek mieszadeł.[218]

Przejsie od analizy hydrodynamicznej do matematycznego modelowania kinetyki procesu ciemnej fermentacji pozwala na pogłębienie zrozumienia dynamiki produkcji biowodoru. Jednym z najczęściej stosowanych narzędzi matematycznych jest model Gompertza. Jego popularność wynika z prostoty implementacji, dobrej korelacji z wynikami eksperymentalnymi

oraz intuicyjnej interpretacji parametrów. W literaturze model ten bywa wykorzystywany zarówno w pracach o charakterze czysto empirycznym, jak i jako punkt wyjścia do bardziej złożonych analiz biokinetycznych. Podstawowa postać równania modelu Gompertza, wykorzystywana także w niniejszej pracy, przedstawia się następująco:

$$y(t) = V_{\max} * \exp(-\exp(\frac{\mu_{\max} * e}{V_{\max}} * (\lambda - t) + 1)) \quad (11)$$

gdzie:

$y(t)$ - skumulowana objętość wodoru w czasie t [mL],

$V_{\max}$ - maksymalna ilość wodoru możliwa do uzyskania [mL],

$\mu_{\max}$ -maksymalna szybkość produkcji wodoru [mL/h],

λ - opóźnienie w rozpoczęciu produkcji wodoru, faza lag [h],

t - czas [h],

e - stała Eulera (ok. 2,718).

Model ten dostarcza istotnych informacji o dynamice ciemnej fermentacji, szczególnie w konfiguracjach wsadowych. Parametry zawarte w równaniu mają jasną interpretację fizyczną i mogą być wykorzystane do oceny wpływu różnych zmiennych procesowych na wydajność produkcji wodoru:

- $V_{\max}$ reprezentuje maksymalną objętość wodoru jaką można uzyskać w danym systemie. Jest to miara całkowitego potencjału produkcyjnego danego układu biologicznego. Wartość ta zależy przede wszystkim od rodzaju zastosowanego substratu, jego stężenia, jakości inokulum oraz warunków środowiskowych (temperatura, pH, obecność inhibitorów). Jak wykazano w pracy Gadhamshetty i in.[224], parametr ten jest silnie zależny od konfiguracji reaktora, różne warunki prowadzą do znacznie odmiennych wartości tego parametru, co potwierdza jego przydatność jako wskaźnika porównawczego w analizie różnych wariantów procesu.
- $\mu_{\max}$ oznaczający maksymalną szybkość produkcji wodoru. Parametr ten stanowi odzwierciedlenie aktywności metabolicznej mikroorganizmów, im wyższa jego wartość, tym szybciej zachodzi fermentacja. Umożliwia on ocenę efektywności inokulum i może być wykorzystywany jako kryterium odpowiednich warunków operacyjnych, np., intensywność mieszania czy poziomu pH.
- λ nazywana jest opóźnieniem (lag phase), oznacza okres poprzedzający rozpoczęcie właściwej produkcji wodoru. Jest to czas, w którym mikroorganizmy adaptują się do nowego środowiska, aktywując szlaki metaboliczne oraz kolonizując substrat. Długość

tej fazy zależy od sposobu przygotowania inokulum, obecności stresorów środowiskowych (np. nagłych zmian pH i temperatury), a także składu substratu.[224]

Zaletą modelu Gompertza jest jego elastyczność, umożliwia on porównywanie różnych systemów fermentacyjnych, analizowanie wpływu substratów oraz przewidywanie przebiegu procesu. W badaniach Mu i in.[225], model ten został zastosowany w połączeniu z innymi modelami kinetycznymi (Michaelisa-Mentena, Luedekinga-Pireta), co umożliwiło kompleksowe podejście do modelowania produkcji wodoru i powiązanych metabolitów. Szczególnie interesujące było wykorzystanie krzywej pH jako wskaźnika do oceny efektywności fermentacji, co zaprezentowano w pracy Martinez i in.[226] Autorzy opracowali model bilansu masy jonów H^+ , który pozwala oszacować parametry kinetyczne Gompertza, bazując wyłącznie na zmianach pH, co jest podejściem wspierającym monitorowanie procesu bez konieczności stosowania skomplikowanego sprzętu.[226] Model Gompertza może zostać rozbudowany o dodatkowe zależności środowiskowe. Jego ograniczenia wynikają głównie z faktu, że nie uwzględnia on bezpośredniego wpływu zmiennych takich jak stężenie substratu czy obecność inhibitorów. Jednakże, jak pokazują badania cytowane powyżej, możliwe jest jego rozszerzenie w kierunku modeli hybrydowych oraz wykorzystanie prostych, łatwo dostępnych danych do uzyskania wiarygodnych wyników.

3 Cel, hipoteza oraz problem badawczy rozprawy

Teza rozprawy doktorskiej

Wykorzystanie odpadów garbarskich jako substratu w procesie ciemnej fermentacji umożliwia efektywną produkcję wodoru, której wydajność można istotnie zwiększyć poprzez odpowiedni dobór warunków fermentacyjnych, zastosowanie wstępnej obróbki substratu, mieszanie oraz dobór kosubstratów. Zastosowanie modelowania CFD stanowi skuteczne narzędzie wspierające optymalizację parametrów mieszania, przekładając się na wzrost efektywności całego procesu.

Cel rozprawy doktorskiej

Głównym celem jest wykazanie, że odpady garbarskie mogą zostać efektywnie wykorzystane jako surowiec energetyczny w gospodarce o obiegu zamkniętym, co wpisuje się w cele zrównoważonego rozwoju i strategię transformacji energetycznej.

Dodatkowo, celem rozprawy jest opracowane i eksperymentalna weryfikacja biotechnologii produkcji wodoru z odpadów garbarskich (strużyn chromowych) z wykorzystaniem procesu ciemnej fermentacji, przy jednoczesnym uwzględnieniu:

- wpływu rodzaju substratów oraz ich mieszanek z lignocelulozą (słoma, plewy),
- skuteczności metod wstępnej obróbki substratów (kwasowa, termiczna),
- wpływu parametrów i metod mieszania,
- analizy numerycznej CFD metod mieszania,
- modelu Gompertza do opisu kinetyki procesu,
- analizy ekonomicznej opłacalności procesu.

Problem badawczy

Czy odpady garbarskie w postaci strużyn mogą być efektywnym substratem do produkcji wodoru w procesie ciemnej fermentacji oraz jakie czynniki (w tym dobór kosubstratów lignocelulozy, metody obróbki wstępnej oraz parametry i sposób mieszania pulpy fermentacyjnej) determinują wydajność procesu?

4 Wyniki badań i dyskusja

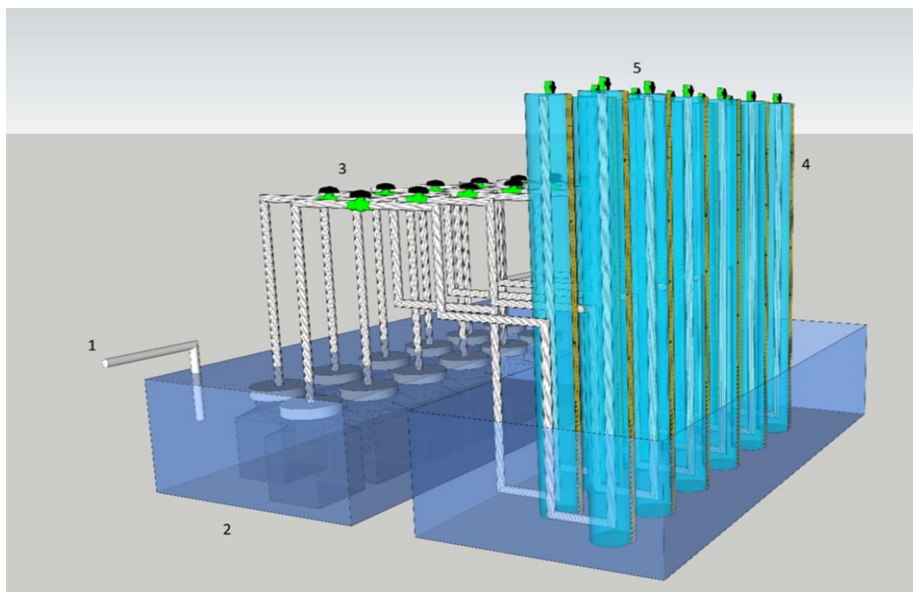
4.1 Opis instalacji badawczej, substratów i zastosowanej metodyki

Opis instalacji badawczej

Proces ciemnej fermentacji prowadzono w warunkach rzeczywistych, z wykorzystaniem zaprojektowanej w tym celu instalacji badawczej, zaprezentowano na rys.14 i 15. Instalacja znajduje się w zakładzie firmy Bader Polska Sp. z o.o. w Bolesławcu i powstała w ramach działań ukierunkowanych na opracowaniu technologii cyrkularnego zagospodarowania odpadów garbarskich, w ramach doktoratu wdrożeniowego. Instalacja składa się z dwóch głównych szklanych zbiorników wypełnionych wodą, pełniących odrębne funkcje. Pierwszy zbiornik stanowi łaźnię termostatyczną, w której umieszczono okresowe bioreaktory typu batch o pojemności 2 litrów, będące podstawowym modułem fermentacyjnym. Zbiornik wyposażono w grzałkę laboratoryjną i system kontroli temperatury (dokładność $\pm 0,1$ °C). Dodatkowo zbiornik zabezpieczono matą termoizolacyjną w celu ograniczenia strat ciepłych i stabilizacji warunków procesowych. Drugi zbiornik pełni funkcję układu pomiaru ilości gazu generowanego podczas fermentacji. W jego wnętrzu umieszczono wypełnione wodą tuby pomiarowe, połączone wężykami z bioreaktorami. Gaz wydzielający się w trakcie procesu wypiera wodę z tub, umożliwiając pomiar objętościowy z dokładnością do 1 mm. Układ wyposażono w zawory trójdrożne oraz zawór do poboru próbki gazu do dalszych analiz.



Rys.14. Instalacja do przeprowadzania procesu ciemnej fermentacji



Rys.15. Instalacja do przeprowadzenia procesu ciemnej fermentacji: 1- system kontrolujący temperaturę w zbiorniku z reaktorami; 2- zbiornik z reaktorami do ciemnej fermentacji; 3- zawór trójdrożny; 4- system pomiaru gazu; 5- zawór do poboru gazu

Opis substratów

Podstawowym substratem wykorzystywanym w badaniach były strużyny chromowe (rys.16), stanowiące odpad produkcyjny generowany podczas strugania skóry w zakładzie Bader Polska. Firma nie posiada rozwiązania na racjonalne zagospodarowanie tej grupy odpadów, a dodatkowym utrudnieniem są wysokie koszty ich odbioru od 400-700 zł/ tonę. Substrat ten występuje w postaci wiórów o rozmiarach od 0,1cm do 0,5 cm. Podstawowe parametry strużyny chromowej badane w laboratorium zakładu przedstawiono w tab. 1.



Rys.16. Główny substrat w procesie ciemnej fermentacji- strużyna chromowa.

Tab. 5. Zawartość suchej masy (S.M.) oraz suchej masy organicznej (S.M.O.) dla poszczególnych rodzajów strużyn.

Badany parametr	Strużyna niechromowa	Strużyna chromowa	Strużyna oliwkowa
S.M.[%]	38,09	52,30	45,00
S.M.O. [S.M.%]	93,80	95,70	96,00

Jako kosubstrat referencyjny zastosowano glukozę. Dodatkowo, wykorzystano kosubstraty odpadowe w postaci słomy pszennej (rys.17) oraz plewy z gryki (gat.VI).



Rys.17. Kosubstrat - słoma pszenna.

Opis metodologii

Oznaczenie S.M. i S.M.O.

Zawartość suchej masy (S.M.) – patrz tab. 5 – oznaczono zgodnie z normą PN-EN 14774-1:2010, poprzez suszenie próbki w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 105°C przez 30 min. Po ostygnięciu w eksykatorze do temperatury pokojowej i zważeniu, wartość S.M. obliczono według wzoru:

$$S.M. = \frac{m_{\text{sucha próbka}}}{m_{\text{mokra próbka}}} * 100\%$$

S.M.- zawartość suchej masy (%)

$m_{\text{sucha próbka}}$ = masa próbki po wysuszeniu (g)

$m_{\text{mokra próbka}}$ = masa próbki przed wysuszeniem (g)

Następnie próbki spopielono w piecu muflowym w temperaturze 550°C ±10°C, zgodnie z procedurą określoną w normie EN 14775:2009.

Zawartość suchej masy organicznej (S.M.O.) wyliczono według wzoru:

$$\text{S.M.O.} = \text{S.M.} - \text{popiół}$$

S.M.O. = sucha masa organiczna

Popiół - pozostałość po spopielaniu

Obliczenia pozwoliły dobrać odpowiednią ilość substratu na 1L mieszaniny reakcyjnej:

$$10\text{g S.M.O.} = \text{świeża masa} * \frac{\text{S.M.\%}}{100\%} * \frac{\text{S.M.O.\%}}{100\%}$$

Przygotowanie inokulum

Jako inokulum w badaniach zastosowano poferment pozyskany z Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Bolesławcu. Materiał ten stanowi źródło naturalnie występujących mikroorganizmów zdolnych do prowadzenia ciemnej fermentacji, co uzasadnia jego wykorzystanie w niniejszych badaniach. Dodatkowym atutem jest lokalizacja oczyszczalni, położona w pobliżu zakładu Bader Polska, co znacząco ułatwiało i przyspieszało pozyskiwanie materiału. Przed wprowadzeniem do reaktorów, inokulum poddano obróbce cieplnej w temperaturze 100°C przez 1h celu eliminacji mikroorganizmów zdolnych do konsumpcji wodoru. Po schłodzeniu do temperatury pokojowej, inokulum dodano do bioreaktorów, a następnie przez 24h prowadzono adaptację w temperaturze fermentacji.

Warunki procesu

Proces ciemnej fermentacji prowadzono w temperaturze 40 i 50 °C.

Po upływie czasu adaptacji inokulum do warunków fermentacji, dokonano korekty pH mieszaniny z poziomu ok. 8,5 do 5,0 przy użyciu kwasu solnego. Do reaktorów dodano substrat, czasem ekstrakt drożdżowy oraz bufor pH. Po wymieszaniu, przestrzeń gazową przepłukano azotem w celu eliminacji tlenu. Bioreaktory szczelnie zamknięto, a zawory otwarto, umożliwiając swobodny przepływ gazu do układu pomiarowego.

Pomiary i analiza gazu

Przyrost objętości gazu mierzono codziennie na podstawie zmiany poziomu wody w tubach pomiarowych, a następnie znając średnicę wewnętrzną obliczano odpowiadającą temu objętość gazu. W przypadku wykrycia znaczącego obniżenia poziomu, próbki gazu pobierano i analizowano przy użyciu chromatografii gazowej, z wykorzystaniem chromatografu gazowego - model SRI 310C. Oceniano zawartość wodoru, dwutlenku węgla, azotu, metanu, tlenku węgla.

Na podstawie danych wyliczono:

- Szybkość produkcji wodoru:

$$\text{Szybkość produkcji wodoru [cm}^3\text{/L/dzień]} = \frac{\text{Ilość wodoru}}{\text{Objętość mieszaniny reakcyjnej} \cdot \text{Czas produkcji}}$$

- Wydajność wodoru:

$$\text{Wydajność wodoru [cm}^3\text{/g]} = \frac{\text{Ilość wodoru}}{\text{Ilość substratu SM}}$$

Wszystkie eksperymenty prowadzono w trzech powtórzeniach, a wyniki przedstawiono w postaci średnich wartości z odchyleniem standardowych.

Modelowanie procesu

W celu opisu przebiegu procesu ciemnej fermentacji i określenia parametrów kinetycznych produkcji wodoru wykorzystano opisany powyżej model Gompertza, powszechnie stosowany do analizy procesów biologicznych.

Dla każdego eksperymentu wyznaczono osobno wartości parametrów: maksymalną objętość wodoru ($V_{\max}$), maksymalną szybkość produkcji ($\mu_{\max}$) oraz długość fazy adaptacyjnej (λ); umożliwiając ocenę efektywności procesu w zależności od rodzaju substratu i warunków procesowych.

Na podstawie otrzymanych wyników wydajności produkowanego wodoru, obliczono procentowy odzysk energii w formie wodoru względem całkowitej wartości opałowej zastosowanego substratu, zgodnie z wzorem:

$$\text{Odzysk energii [\%]} = \left(\frac{W_{u\ H_2}}{HV_{\text{substratu}}} \right)$$

- $W_{u\ H_2}$ = wartość opałowa wodoru wyprodukowanego z suchej masy substratu, wyznaczona na podstawie jego wydajności i wartości opałowej wodoru [12,7 MJ/m³]
- $HV_{\text{substratu}}$ = średnia wartość opałowa substratu [MJ/ kg S.M.]

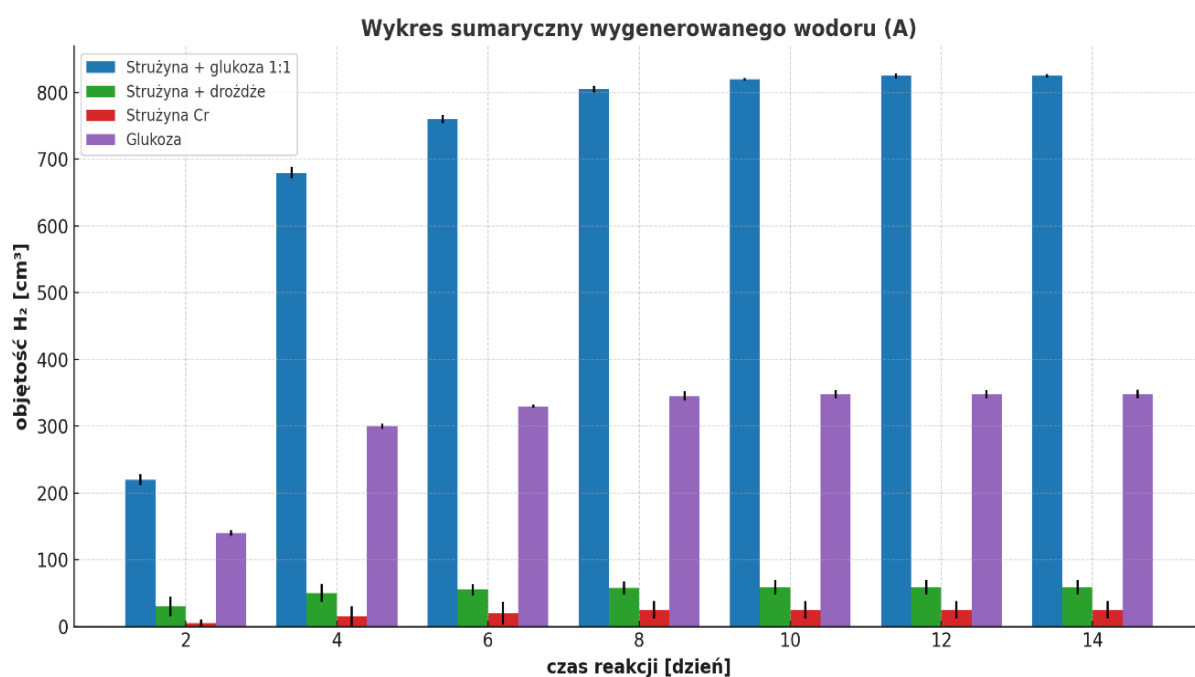
4.2 Analiza porównawcza efektywności substratów w procesie ciemnej fermentacji

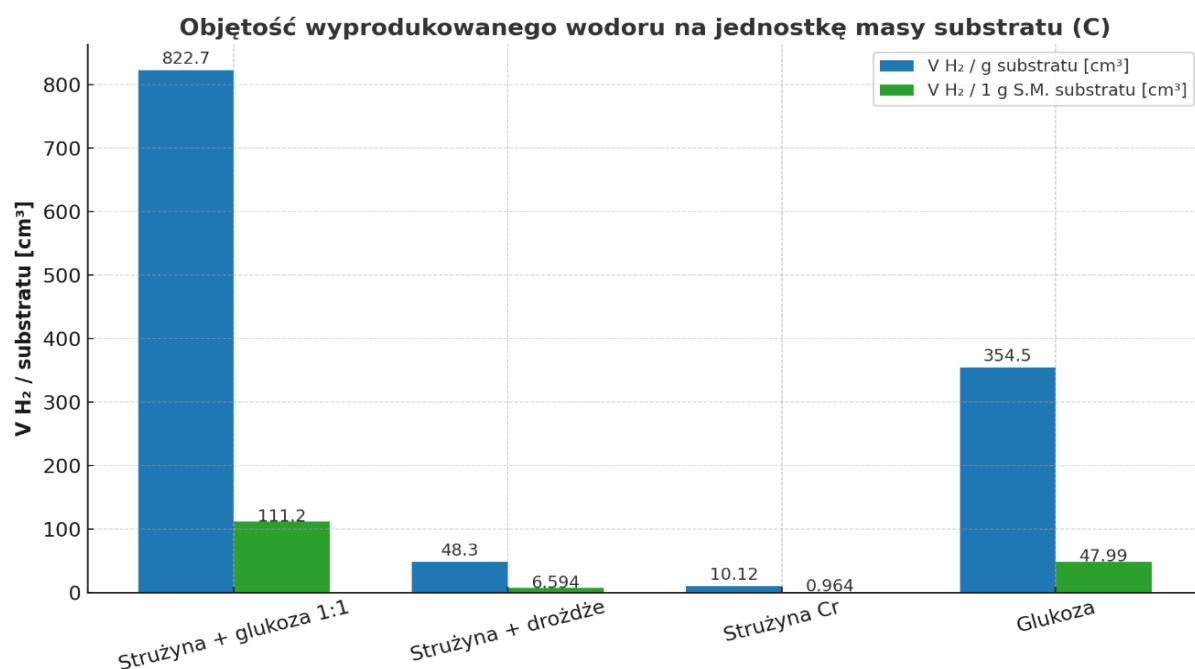
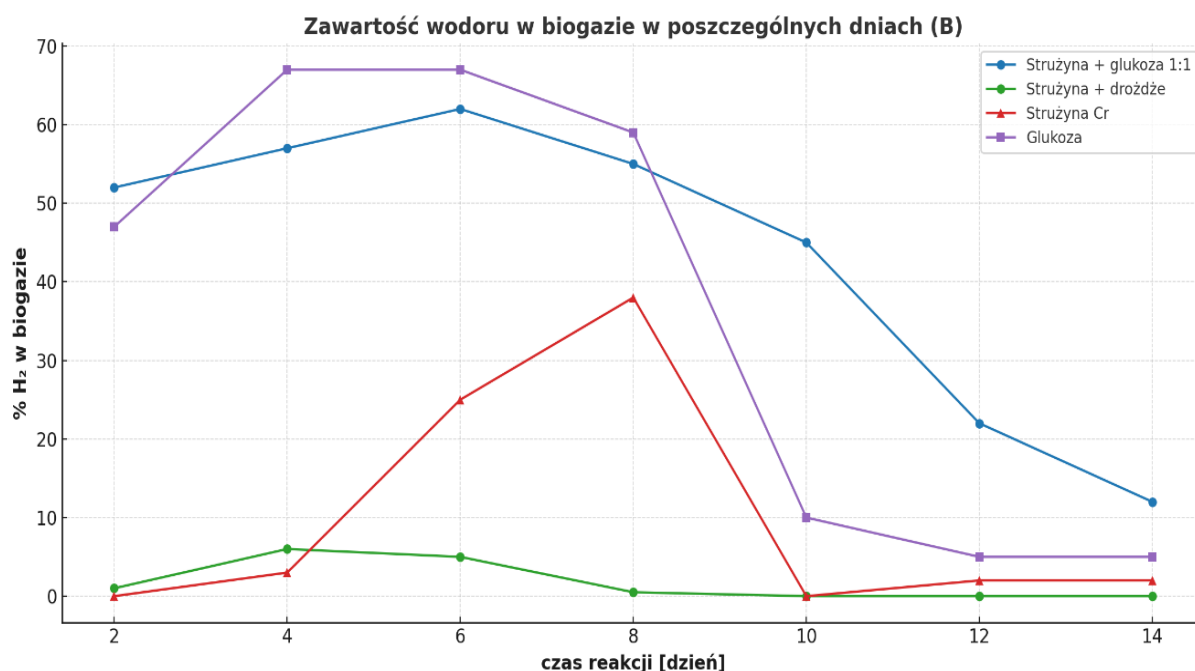
Mieszanina strużyny chromowej i glukozy

Celem przeprowadzonych badań było porównanie efektywności różnych substratów w generowaniu wodoru w warunkach ciemnej fermentacji, prowadzonej w układzie termofilnym. Do analizy wybrano następujące warianty substratów:

- strużynę chromową (Cr),
- strużynę chromową (Cr) z dodatkiem ekstraktu z drożdży dodanego do inokulum 30 min. przed strużyną chromową,
- glukozę,
- mieszankę strużyny chromowej (Cr) z glukozą w stosunku 1:1.

Postępowanie związane z przygotowaniem i prowadzeniem fermentacji było zgodne z procedurą opisaną wcześniej w tej pracy.





Rys. 18. Analiza porównawcza substratów.

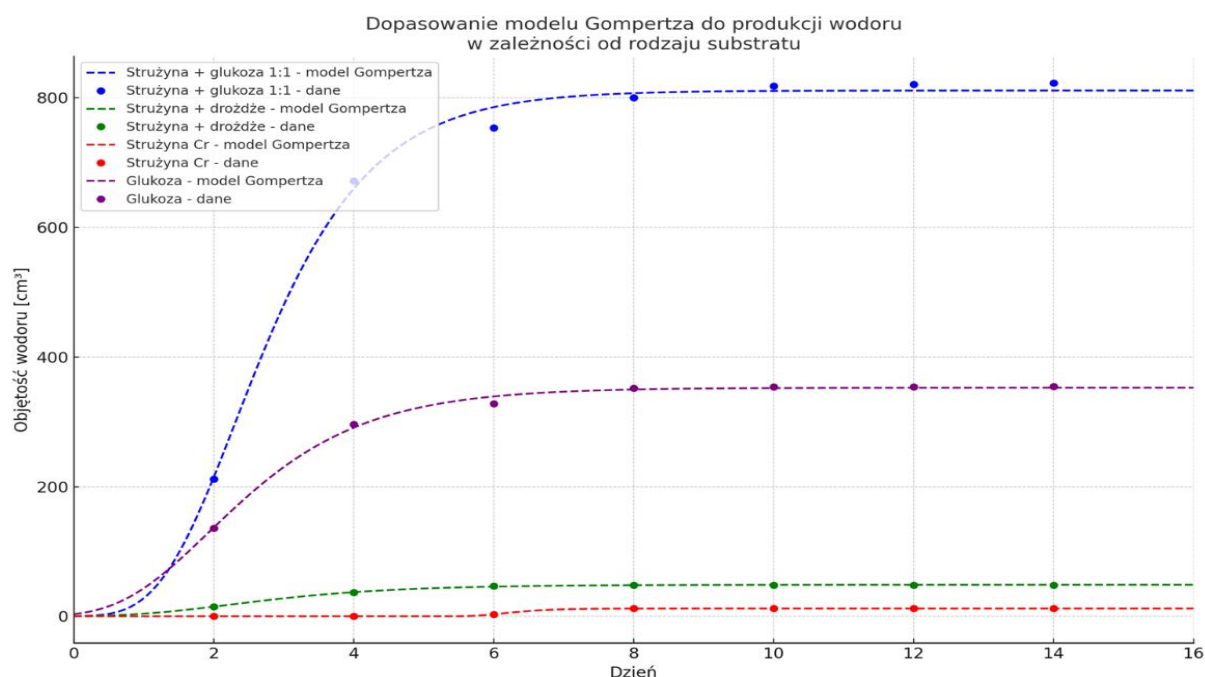
Na rys. 18 przedstawiono trzy kluczowe wykresy uzyskanych wyników: (A) całkowita objętość wygenerowanego wodoru w czasie procesu, (B) zawartość wodoru w biogazie ($\%H_2$), (C) objętość wodoru odniesioną do jednostki masy substratu (wydajność). Najwyższą efektywność procesu uzyskano dla mieszaniny strużyny chromowej i glukozy (1:1). Całkowita objętość wodoru wyniosła 822,6 cm^3 , co stanowi ponad dwukrotność wartości uzyskanej dla samej glukozy (354,5 cm^3). Pozostałe warianty, tj strużyna Cr (10,12 cm^3) oraz strużyna z drożdżami (48,3 cm^3), charakteryzowały się znacząco niższym potencjałem fermentacyjnym. Dodatek

ekstraktu drożdżowego, mimo niewielkiego wpływu na końcową objętość wodoru, zauważalnie skrócił czas inicjacji procesu, co świadczy o jego roli jako czynnika stymulującego fazę adaptacyjną mikroorganizmów. Z punktu widzenia składu biogazu, największą zawartość wodoru odnotowano dla mieszaniny glukozy i strużyny, a jego udział procentowy wykazywał stabilność także w końcowej fazie procesu. W przeciwieństwie do glukozy, dla której zaobserwowano spadek zawartości H_2 po osiągnięciu maksimum. W ujęciu wydajnościowym (cm^3/g S.M. substratu), mieszanina 1:1 wykazała najwyższą wartość $111,2\text{ cm}^3/g$ S.M. (tab. 6), co jednoznacznie wskazuje na synergiczny efekt substratów. W przypadku tego wariantu została osiągnięta też najwyższa wartość opałowa wodoru wynosząca $1,412\text{ MJ/kg}$ S.M, natomiast w przypadku samej strużyny chromowej wartość ta wyniosła $0,012\text{ MJ/kg}$ S.M. Wynika to z uzupełniającego się charakteru tych dwóch materiałów, który umożliwił zwiększenie dostępności składników odżywczych dla mikroorganizmów. Obecność glukozy zapewniała szybkie źródło energii, natomiast strużyna mogła dostarczać mikroelementów wspierających metabolizm. Takie połączenie sprzyjało synergii metabolicznej, skutkowało uzyskaniem największej objętości wytworzonego wodoru, jak i stabilny profil fermentacji w całym okresie badania.

Tab. 6. Szybkość produkcji i wydajność wodoru w analizie porównawczej substratów.

	Szybkość produkcji wodoru [$cm^3/L/dzień$]	Wydajność wodoru [$cm^3/1\text{ g S.M.}$]
Strużyna +glukoza 1:1	83,12	111,2
Strużyna + drożdże	8,630	6,594
Strużyna Cr	0,00123	0,964
Glukoza	35,92	47,99

W celu uzyskania pogłębionej analizy kinetyki produkcji wodoru, zastosowano model Gompertza. Model ten umożliwia opis dynamiki procesu fermentacji poprzez trzy kluczowe parametry, opisane we wcześniejszej części pracy. Na rys. 19 przedstawiano dopasowanie modelu do danych eksperymentalnych. Dla mieszaniny strużyny i glukozy 1:1 krzywa Gompertza wykazała szybki wzrost z ustaleniem wartości maksymalnej po ok. 10 dniach. W przypadku glukozy obserwuje się łagodniejszy przebieg krzywej. Z kolei warianty zawierające strużynę oraz jej połączenie z drożdżami charakteryzowały się wyraźnie niższą intensywnością fermentacji i dłuższym czasem adaptacji (choć czas ten jest skracany przez zastosowanie drożdży).



Rys. 19. Krzywe kinetyczne z zastosowaniem modelu Gompertza- analiza porównawcza substratów.

W tab. 7 przedstawiono parametry modelu Gompertza dla poszczególnych wariantów prób. Analiza ponownie wykazała wyraźną przewagę mieszaniny strużyny chromowej i glukozy (1:1) nad pozostałymi wariantami. Ten substrat osiągnął najwyższą wartość maksymalnej objętości $V_{\max}$ równą 811,3 cm³ oraz zdecydowanie największą szybkość produkcji $\mu_{\max}$ wynoszącą 277,7 cm³/dzień, przy umiarkowanym okresie adaptacji $\lambda=2,31$ dnia. Glukoza, jako samodzielny substrat, mimo krótszego czasu adaptacji λ wynoszącym 1,93 dnia, charakteryzowała się niższą wydajnością $V_{\max}=310,7$ cm³ i siedmiokrotnie mniejszą szybkością wzrostu 23,78 cm³/dzień. Pozostałe warianty wykazywały znacznie niższe wydajności oraz szybkość wzrostu, a sama strużyna także dłuższy okres adaptacji.

Tab. 7. Parametry modelu Gompertza dla analizy porównawczej substratów.

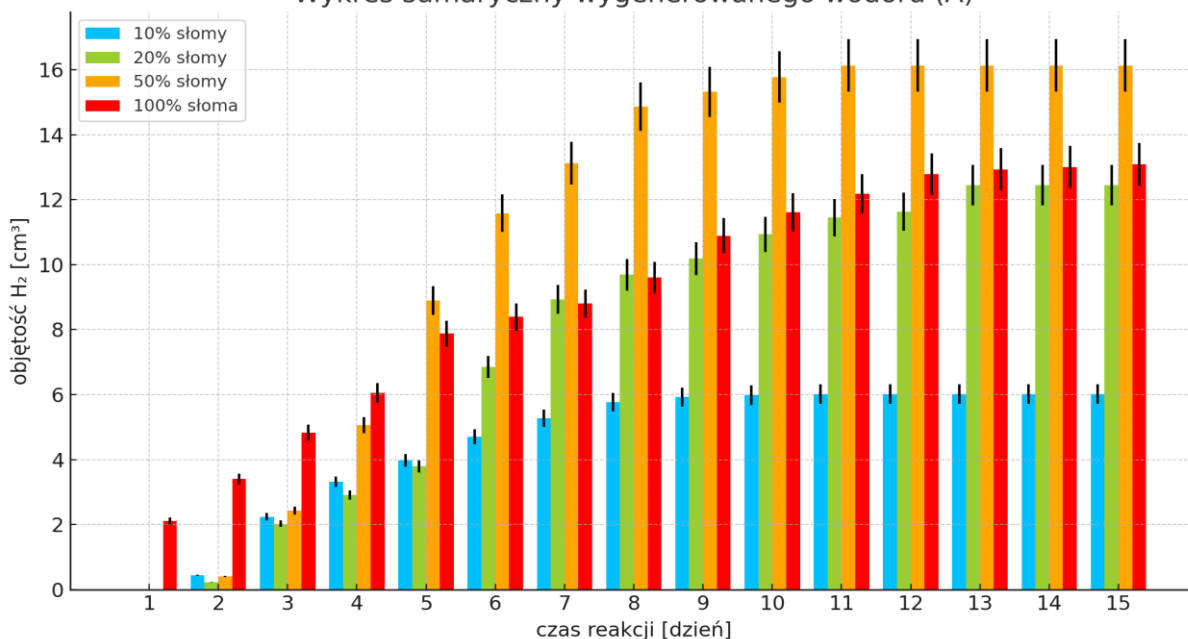
	$V_{\max}$ [cm ³]	$\mu_{\max}$ [cm ³ /dzień]	λ [dni]
Strużyna +glukoza 1:1	811,3	277,7	2,310
Strużyna + drożdże	48,66	13,31	2,230
Strużyna Cr	12,00	11,19	6,120
Glukoza	310,7	23,78	1,930

Choć dodatek glukozy w sposób zasadniczy wzmacnia proces fermentacji odpadów skórzanych ze względu na cenę nie stanowi realnej opcji zagospodarowania odpadów. Dlatego w dalszej części badany jest wpływ odpadów lignocelulozowych, które mogą być źródłem glukozy w procesie.

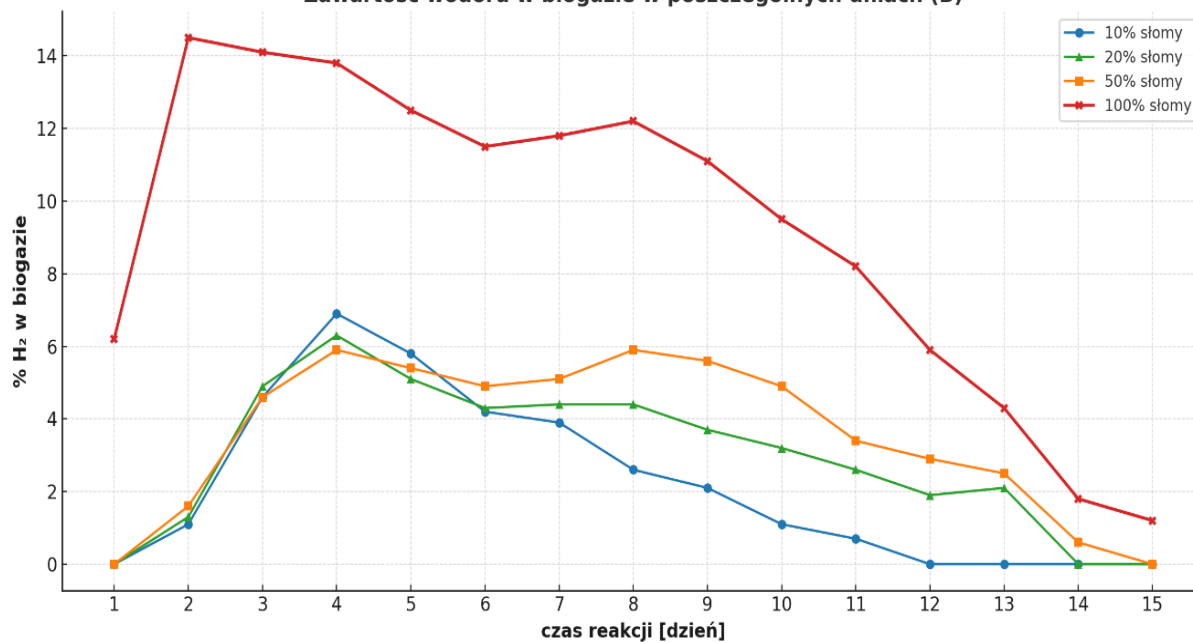
Mieszanka strużyny chromowej i słomy pszennej

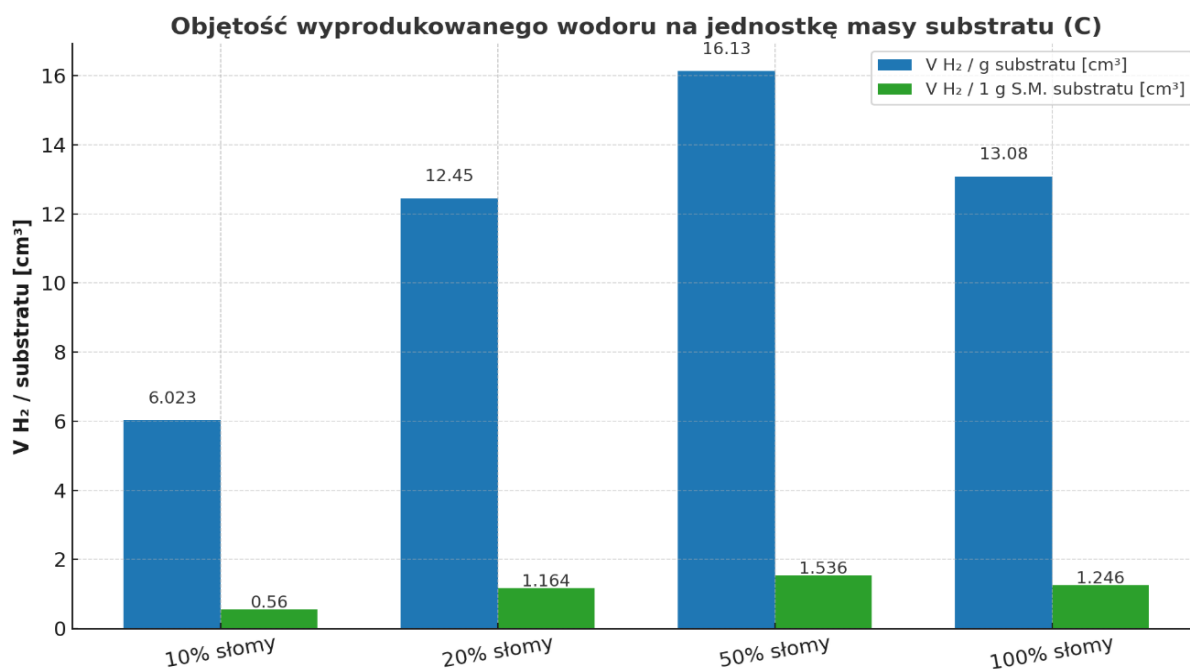
Celem doświadczenia było określenie wpływu udziału odpadowej słomy pszennej w mieszance ze strużyną chromową na efektywność ciemnej fermentacji. W ramach badań przygotowano cztery warianty mieszanki substratów, w których udział słomy wynosił odpowiednio 10%, 20%, 50% oraz 100% całkowitej masy wsadu. Proces ciemnej fermentacji prowadzono w warunkach termofilnych, przy pH 5,0.

Wykres sumaryczny wygenerowanego wodoru (A)



Zawartość wodoru w biogazie w poszczególnych dniach (B)





Rys. 20. Analiza porównawczej składu mieszaniny substratów.

Na rys. 20 przedstawiono wykresy z danymi dotyczącymi całkowitej objętości wygenerowanego wodoru oraz zawartości wodoru w biogazie. Zwiększenie udziału słomy w mieszance substratów powodowało istotny wzrost objętości wodoru - najwyższą wartość uzyskano dla wariantu 50% słomy osiągając $16,13 \text{ cm}^3$ wodoru. Przy wykorzystaniu 100% słomy zaobserwowano spadek wydajności ($13,08 \text{ cm}^3$), co może być związane z ograniczoną biodostępnością składników azotowych i mikroelementów w czystej słomie. Zawartość wodoru w biogazie w poszczególnych wariantach substratów ujawnia dodatkowe zależności. Najwyższą wartość uzyskano dla słomy, gdy zawartość wodoru wynosiła 14-15% w pierwszych dniach fermentacji. Niemniej jednak, mieszanka 50% słomy i 50% strużyny chromowej umożliwiła utrzymanie stabilnej zawartości wodoru na poziomie około 5-6% przez około 7 dni.

W tab. 8 przedstawiono szybkość oraz wydajność produkcji wodoru odniesione do suchej masy. Najlepsze rezultaty osiągnięto ponownie dla wariantu z 50% słomy, szybkość produkcji wyniosło $1,438 \text{ cm}^3/\text{L}/\text{dzień}$, a wydajność $1,536 \text{ cm}^3/\text{g S.M.}$. Zarówno udział słomy 10-20%, jak i pełne zastąpienie strużyny słomą (100%) skutkowały pogorszeniem parametrów. Sugeruje to, że obecność zarówno lignocelulozy, jak i źródeł azotu oraz mikroelementów zawartych w strużynie jest niezbędna do uzyskania równowagi metabolicznej oraz wysokiej aktywności fermentacyjnej. Dodatkowo, wyniki te należy interpretować w świetle bilansu pierwiastków biogennych, szczególnie stosunku węgla do azotu (C/N), który odgrywa kluczową rolę w procesach fermentacji beztlenowej. Słoma pszenna, jako substrat lignocelulozowy, charakteryzuje się wysokim stosunkiem C/N (40-80:1), co przy braku dodatkowego źródła azotu

może prowadzić do niedoboru tego pierwiastka i ograniczenia szybkości wzrostu mikroorganizmów. Strużyna chromowa, mimo niskiej zawartości związków węglowych, może dostarczać niezbędnych mikroelementów oraz azotu. Mieszanina zawierająca 50% słomy i 50% strużyny chromowej zapewnia zrównoważony stosunek C/N, sprzyjający aktywności mikroflory i wysokiej wydajności fermentacji, wynoszący C/N= 5,12. Jak wskazują również inne badania, optymalizacja stosunków C/N i C/P poprzez dobór odpowiednich surowców odpadowych stanowi podstawę do zwiększenia uzysków wodoru oraz stabilności procesu. Optymalne wartości C/N oraz C/P w procesie ciemnej fermentacji wodoru są trudne do jednoznacznego określenia, ponieważ zależą od rodzaju biomasy i warunków procesu. Lin i Lay [227] uzyskali maksymalną wydajność wodoru przy C/N=47, a Cheong i Hansen [228] najwyższą szybkość produkcji przy C/N=30. Natomiast Argun i in.[229] wykazali, że wydajność wodoru może być maksymalna również przy bardzo wysokich wartościach C/N=200 i C/P=1000.

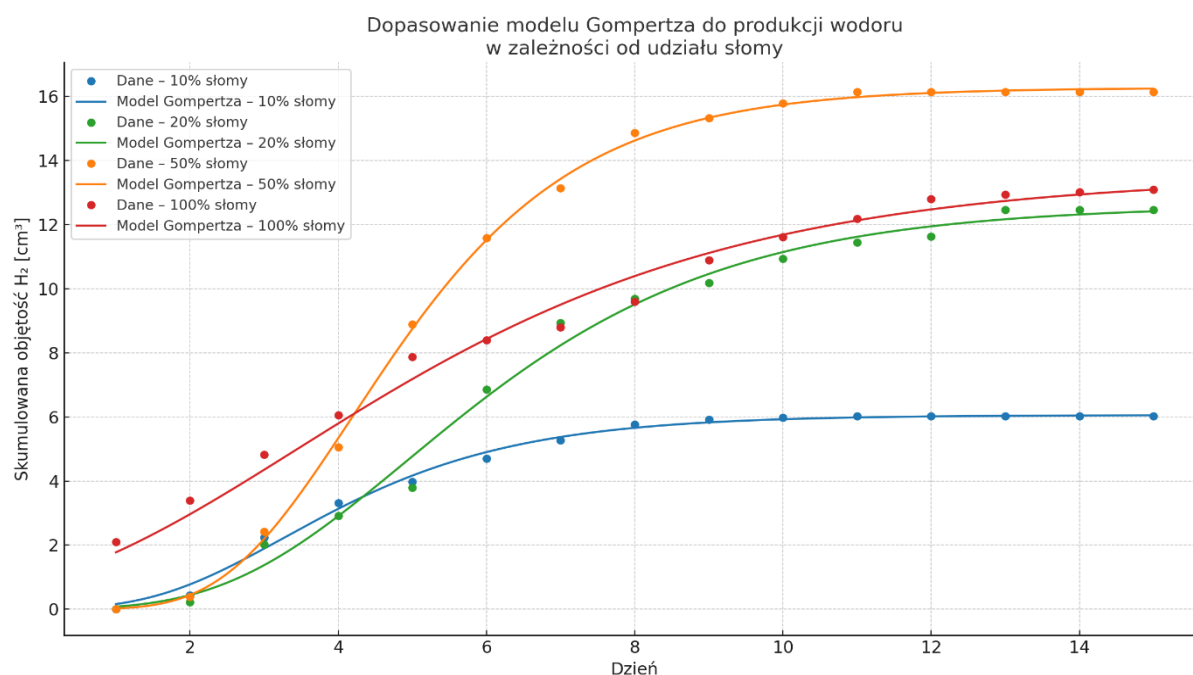
Najwyższa wartość opałowa dla otrzymanego wodoru z podanych mieszanek została osiągnięta również dla mieszanki 50% strużyny chromowej i 50% słomy, wynosząc 0,0195 MJ/kg S.M, przy odzysku energii 0,144% (wzór na odzysk w opisie modeli). Pomimo, że wartość opałowa słomy jako surowca jest wyższa, to w przypadku osiągniętych wydajność w tym eksperymencie jest ona niższa dla wariantu 100% słomy w procesie ciemnej fermentacji i wynosi 0,0158 MJ/kg S.M, przy odzysku energii 0,093%.

Tab. 8. Wydajność oraz szybkość produkcji wodoru analizy porównawczej składu mieszaniny substratów.

	Szybkość produkcji wodoru [cm³/L/dzień]	Wydajność wodoru [cm³ /g S.M.]
10% słoma	0,5326	0,5600
20% słoma	0,9373	1,164
50% słoma	1,438	1,536
100% słoma	1,090	1,246

Zastosowanie modelu Gompertza, który przedstawiono na rys. 21 pozwoliło na oszacowanie trzech kluczowych parametrów kinetycznych. Wyniki zestawiono w tab. 9. Najwyższą wartość wydajności V_{max} odnotowano dla wariantu 50% słomy, co potwierdza wcześniejsze obserwacje eksperymentalne. Wysoka wartość μ_{max} dla tej próby świadczy o intensywnym przebiegu procesu w początkowej fazie fermentacji. Z kolei najkrótszy okres adaptacji λ zaobserwowano dla próbki zawierającej 100% słomy, co wskazuje na szybkie uruchomienie procesu, jednak nie przełożyło się to na końcową wydajność procesu. Przyczyną może być niezbi-

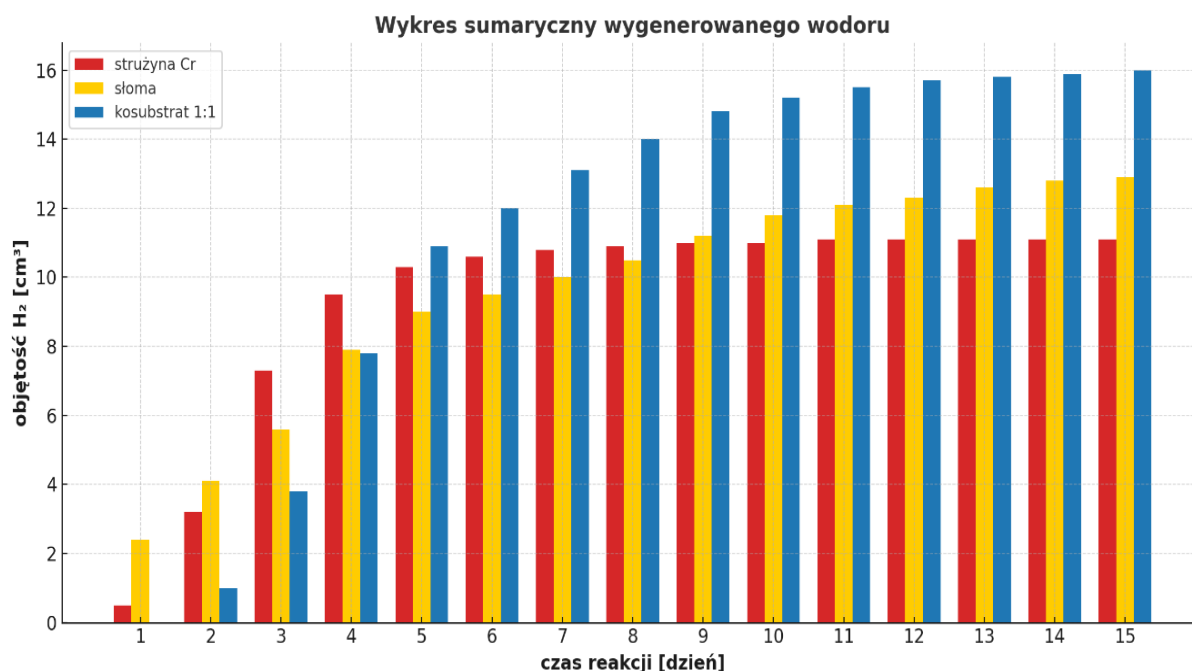
lansowany skład substratu. Słoma dostarcza wystarczającą ilość łatwo dostępnych węglowodanów, aby zainicjować fermentację, jednak jej długotrwałe prowadzenie wymaga uzupełnienia azotu i mikroelementów. Niedobór tych składników obniża efektywność całego procesu.



Rys. 21. Krzywe kinetyczne z zastosowaniem modelu Gompertza -analiza porównawcza składu mieszaniny substratów.

Tab. 9. Parametry modelu Gompertza dla analizy porównawczej składu mieszaniny substratów.

	$V_{\max}$ [cm ³]	$\mu_{\max}$ [cm ³ /dzień]	λ [dni]
10% słoma	6,081	1,258	1,498
20% słoma	12,611	1,911	2,504
50% słoma	16,271	3,506	2,479
100% słoma	13,550	1,450	0,000



Rys. 22. Podsumowanie objętość wygenerowanego wodoru dla strużyny chromowej (Cr), słomy oraz kosubstratu 1:1 w ciemnej fermentacji.

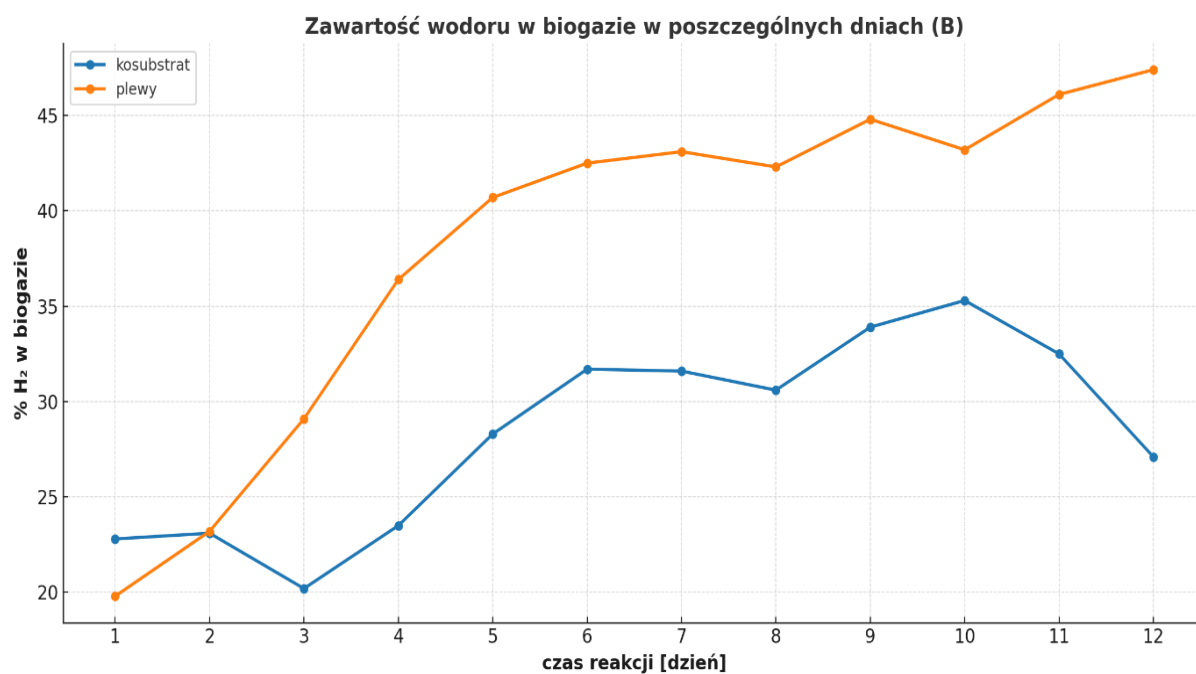
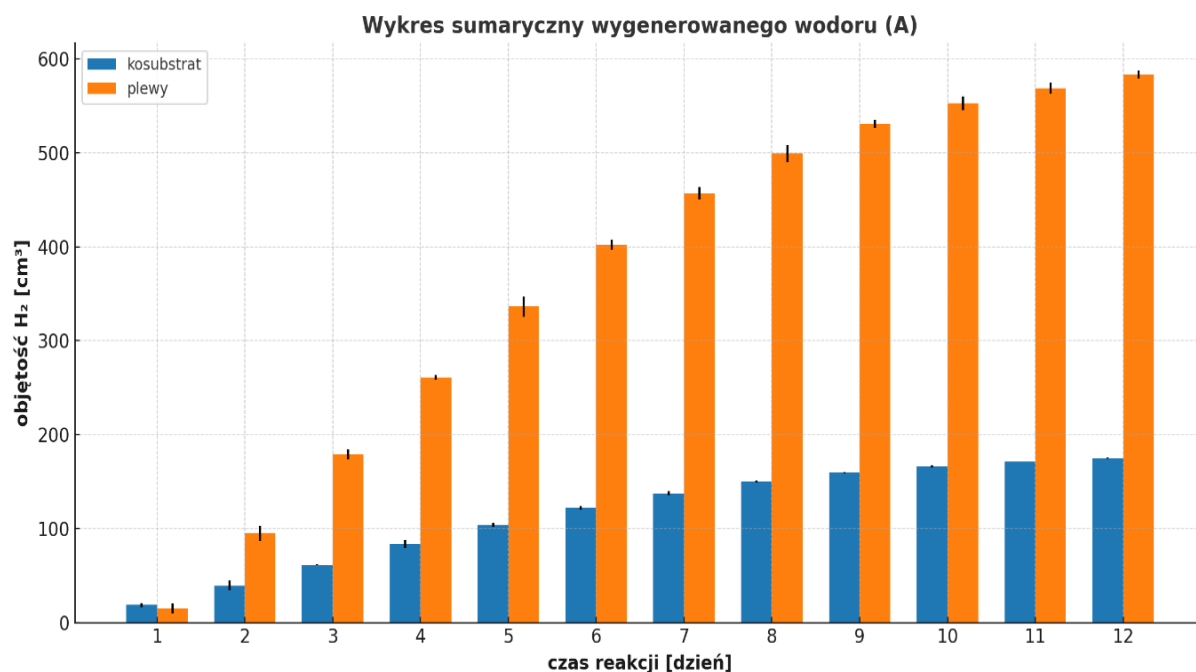
Podsumowanie objętości wygenerowanego wodoru dla strużyny chromowej, słomy i kosubstratu 1:1 (mieszanka słomy 50%: strużyny chromowej 50%) jednoznacznie wskazuje, że zastosowanie kosubstratu w stosunku 1:1 skutkuje istotnie większą objętością wygenerowanego wodoru w porównaniu do fermentacji prowadzonej na tych substratach użytych osobno, rys. 22. Już od 5. dnia procesu obserwuje się większą wydajność generowanego wodoru w porównaniu do słomy i strużyny, a różnica ta pogłębia się w kolejnych dniach osiągając wartość maksymalną ok. 16 cm³ przy stabilizacji procesu. Wynik ten wskazuje na efekt synergii pomiędzy substratami.

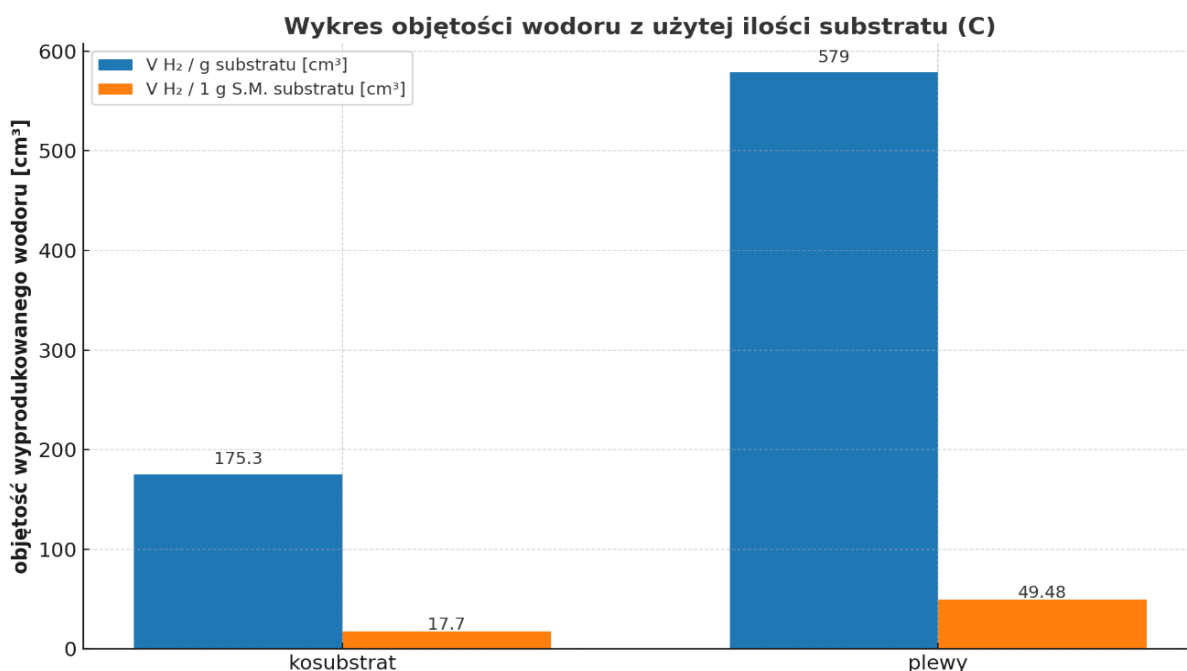
Mieszanina strużyny chromowej z plewami z gryki (odpad rolniczy)

Celem przeprowadzonego badania była ocena przydatności plew z gryki jako potencjalnego kosubstratu do wykorzystania w ciemnej fermentacji. Gryka jako odpad rolniczy pochodził z lokalnej spółdzielni rolniczej.

Na rys. 23 wykazano wyniki sumarycznej objętości wygenerowanego wodoru, jego zawartość w biogazie oraz wydajność przeliczoną na masę użytego substratu oraz 1 g S.M. substratu. Na podstawie uzyskanych wyników wykazano, że plewy z gryki są wyjątkowo efektywnym substratem, całkowita objętość wygenerowanego wodoru wyniosła 579 cm³, co stanowi ponad trzykrotność uzyskaną w przypadku mieszaniny (1:1) strużyny chromowej z plewami z gryki (175 cm³). Analiza zawartości wodoru w biogazie potwierdza wyraźną przewagę plew

jako substratu. Wariant ten osiągnął stabilne wartości przekraczające 40%. Dla porównania, mieszanka zawierająca strużyny i plewy (opisane na wykresie jako kosubstrat) generował biogaz o niższej i mniej stabilnej zawartości wodoru, oscylującej w przedziale 25-35%.





Rys. 23. Analiza porównawcza substratów- plewy oraz kosubstrat (plewy:strużyna chromowa).

Taka różnica może wskazywać na lepszą biodostępność węglowodanów w plewach oraz braku związków hamujących aktywność mikroorganizmów. Plewy z gryki mogą stanowić wartościowy i niezależny substrat w procesach fermentacji. Brak w tym przypadku efekty synergii pomiędzy kosubstratami.

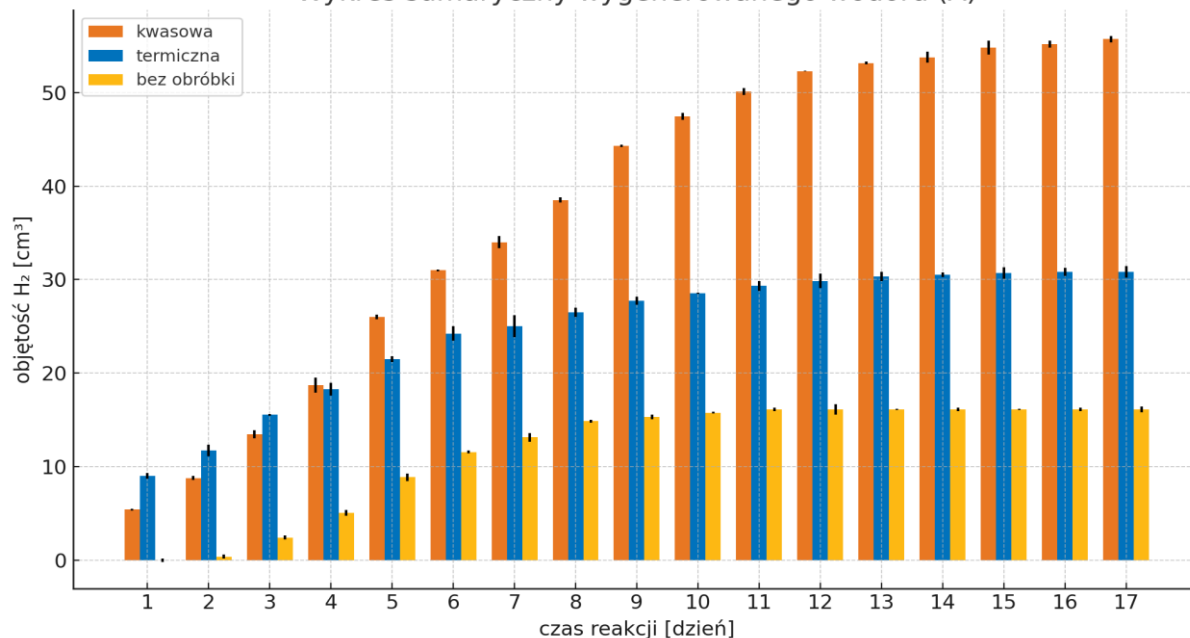
4.3 Analiza wpływu obróbki substratu na wydajność generowanego wodoru

Wpływ obróbki wstępnej substratów na wydajność generowanego wodoru zbadano, porównując trzy warianty: obróbkę kwasową, termiczną oraz bez obróbki. Substratem we wszystkich przypadkach była mieszanina strużyny chromowej i słomy pszennej w proporcji 1:1. Zabiegi przygotowawcze miały na celu zwiększenie biodostępności substratu dla mikroorganizmów oraz przyspieszenie rozpoczęcia procesu fermentacji. W wariantcie z obróbką termiczną substrat poddawany był oddziaływaniu temperatury 100°C przez 1h. W przypadku obróbki kwasowej zastosowano 1% roztwór HCl, w którym substrat przetrzymywano przez 24h w temperaturze 50°C.

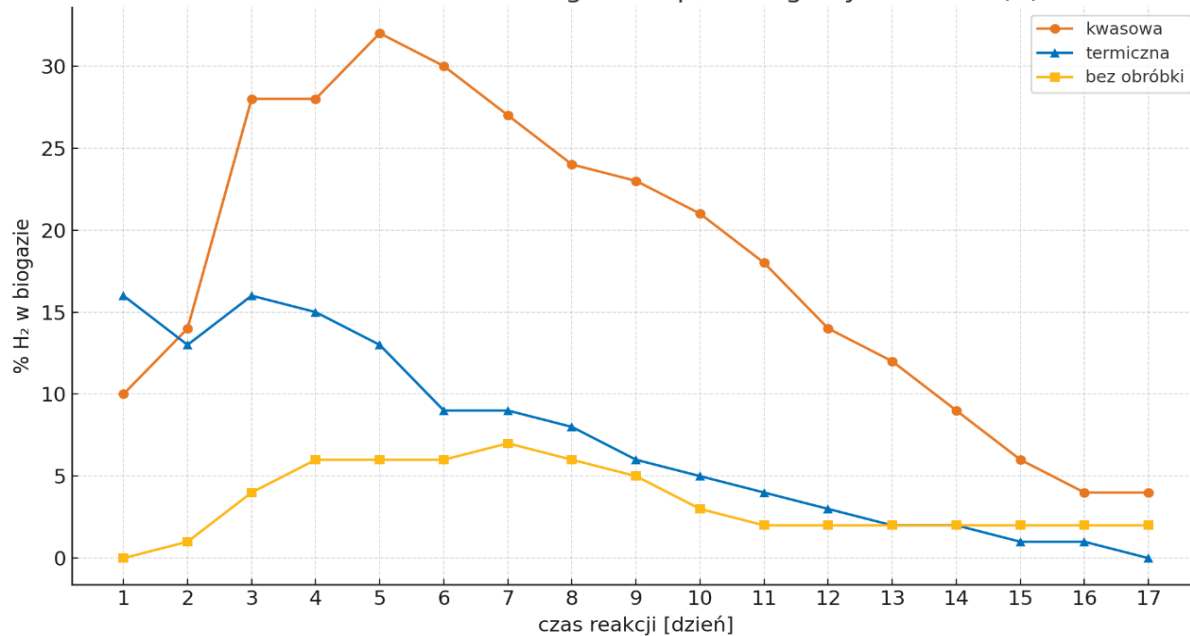
Wyniki przedstawione na rys. 24 pokazują wyraźny wpływ rodzaju przygotowania substratu na ilość generowanego wodoru. Najwyższe wartości sumarycznej objętości wodoru uzyskano w przypadku substratu poddanego obróbce kwasowej (55,71 cm³), znacznie niższe uzyskano po obróbce termicznej (30,83 cm³), a najniższe w przypadku próby bez obróbki (16,13 cm³). Z kolei analiza zawartości wodoru w biogazie pokazuje, że zastosowanie obróbki

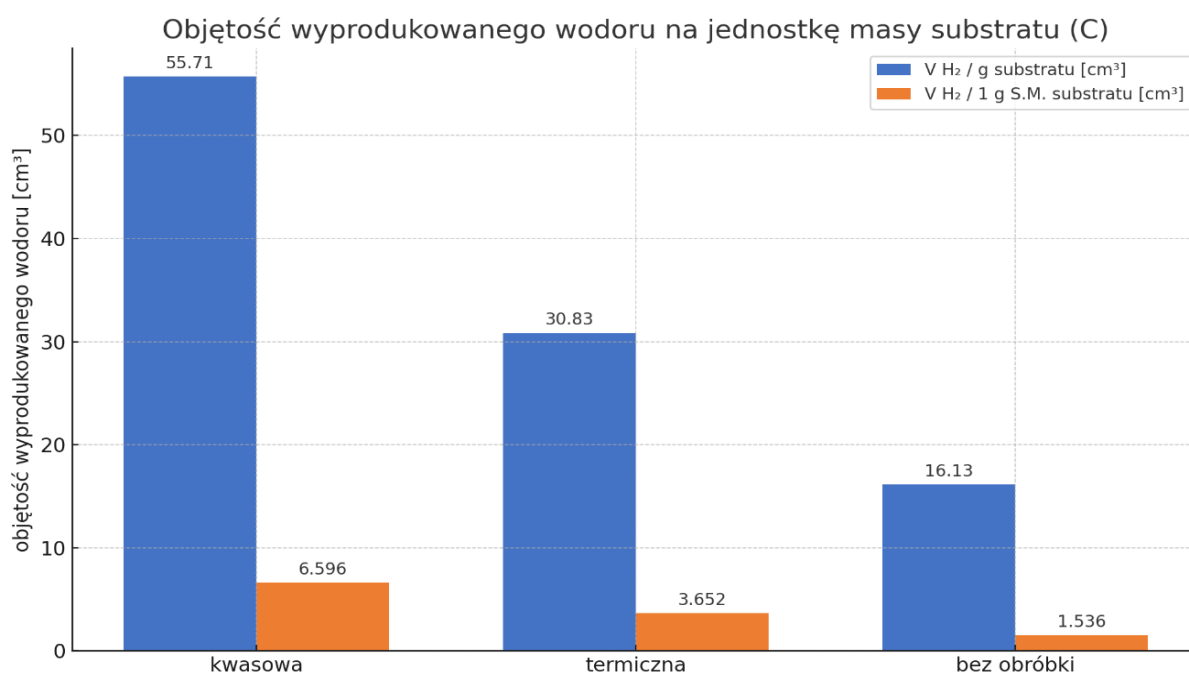
kwasowej umożliwiło uzyskanie najwyższego stężenia wodoru przekraczającego 30%, natomiast obróbka termiczna pozwoliła osiągnąć poziom nieco powyżej 15%.

Wykres sumaryczny wygenerowanego wodoru (A)



Zawartość wodoru w biogazie w poszczególnych dniach (B)





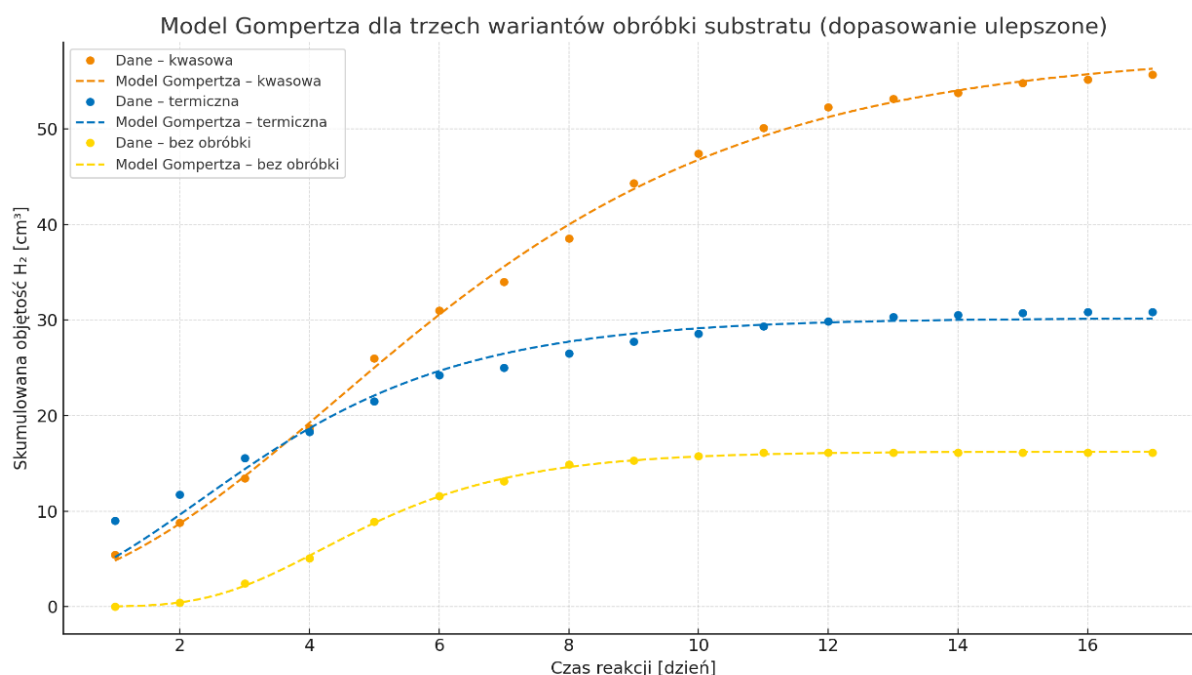
Rys. 24. Analiza wpływu obróbki substratu na wydajność generowanego wodoru.

Obserwacje te znajdują odzwierciedlenie również w przeliczeniu na wydajność wodoru względem suchej masy substratu (tab. 10). Wydajność ta wyniosła odpowiednio 6,596 cm³/ 1 g S.M. dla próby kwasowej, 3,652 cm³/ 1 g S.M. dla próby termicznej oraz 1,536 cm³/ 1 g S.M..

Tab. 10. Wydajność oraz szybkość produkcji wodoru analizy wpływu obróbki substratu na wydajność generowanego wodoru.

	Szybkość produkcji wodoru [cm³/L/dzień]	Wydajność wodoru [cm³/g S.M.]
kwasowa	2,520	6,596
termiczna	1,390	3,652
bez obróbki	1,438	1,536

Model Gompertza (rys. 25) dopasowany do danych eksperymentalnych umożliwia precyzyjniejsze zrozumienie dynamiki procesu. W zestawieniu parametrów modelu (tab. 11) zaprezentowano, że dla próby kwasowej maksymalna objętość wodoru wynosiła 58,18 cm³, a maksymalna szybkość produkcji osiągnęła 5,791 cm³/dzień, przy krótkim okresie adaptacji 0,678 dnia. Dla próby termicznej objętość maksymalna była bardzo wysoka, ale maksymalna szybkość produkcji była znacznie niższe, przez co produkcja była bardziej rozciągnięta w czasie. Z kolei wariant bez obróbki osiągnął maksymalną objętość wodoru na poziomie 16,27 cm³, jednak miał najwyższy czas opóźnienia (2,479 dnia), co świadczy o późniejszym rozpoczęciu procesu i jego niskiej intensywności.



Rys. 25. Krzywe kinetyczne z zastosowaniem modelu Gompertza - analiza wpływu obróbki substratu na wydajność generowanego wodoru.

Tab. 11. Parametry modelu Gompertza dla analizy wpływu obróbki substratu na wydajność generowanego wodoru.

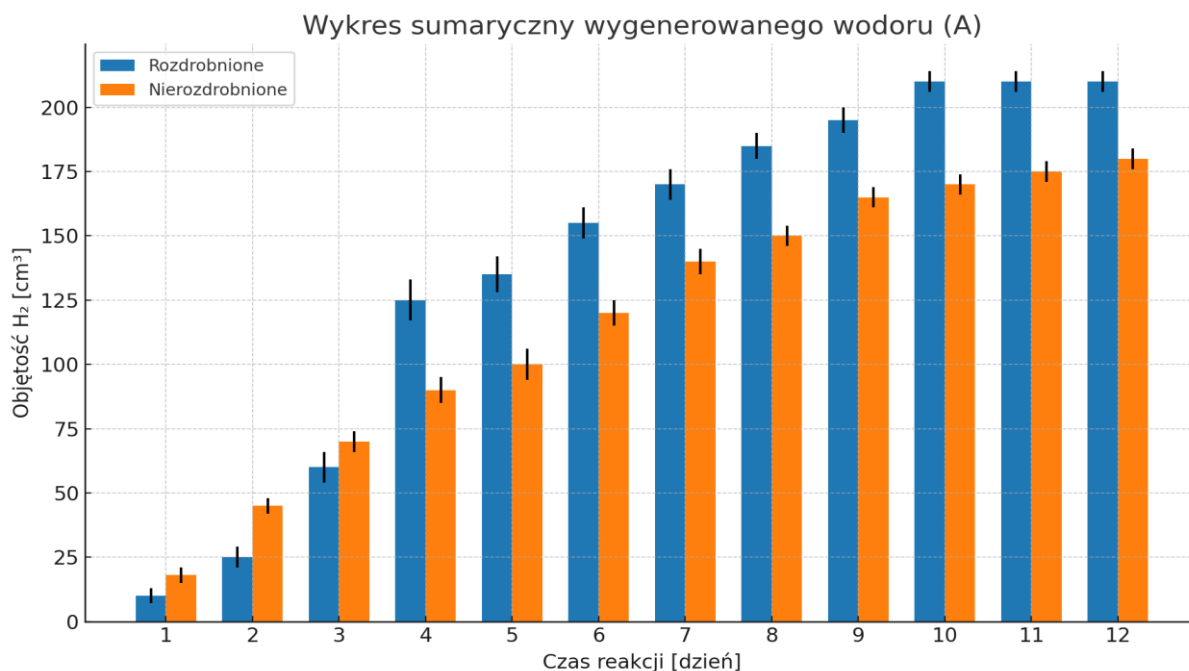
	$V_{\max}$ [cm ³]	$\mu_{\max}$ [cm ³ /dzień]	λ [dni]
kwasowa	58,18	5,791	0,6780
termiczna	29,99	2,331	0,000
bez obróbki	16,27	3,506	2,479

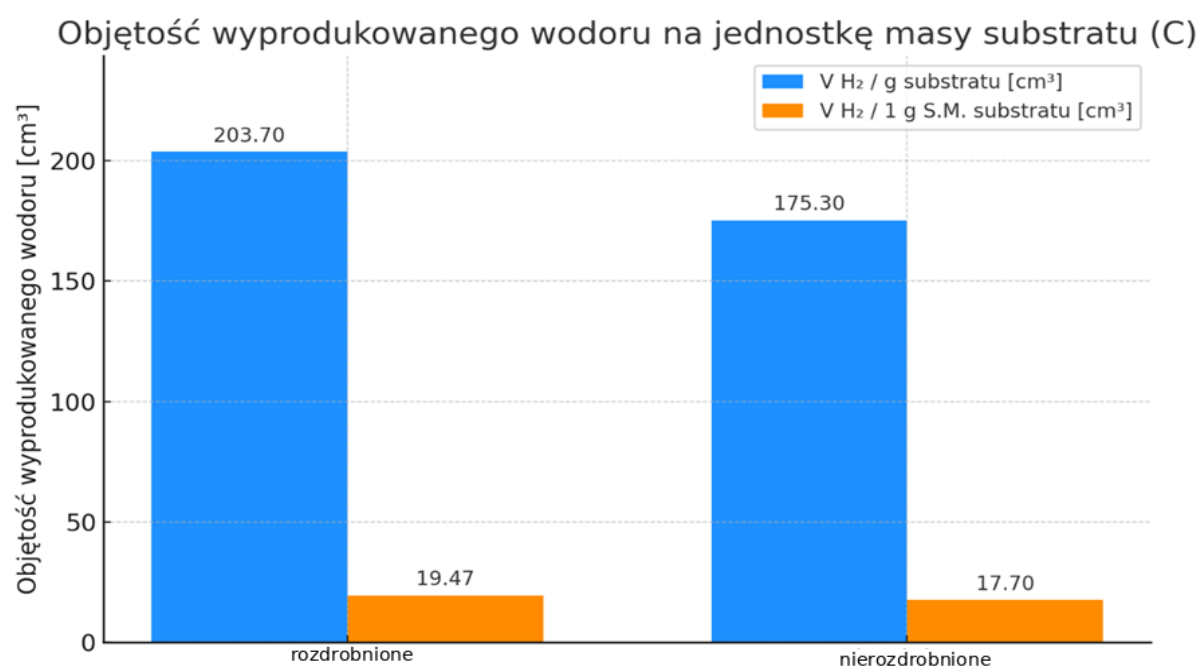
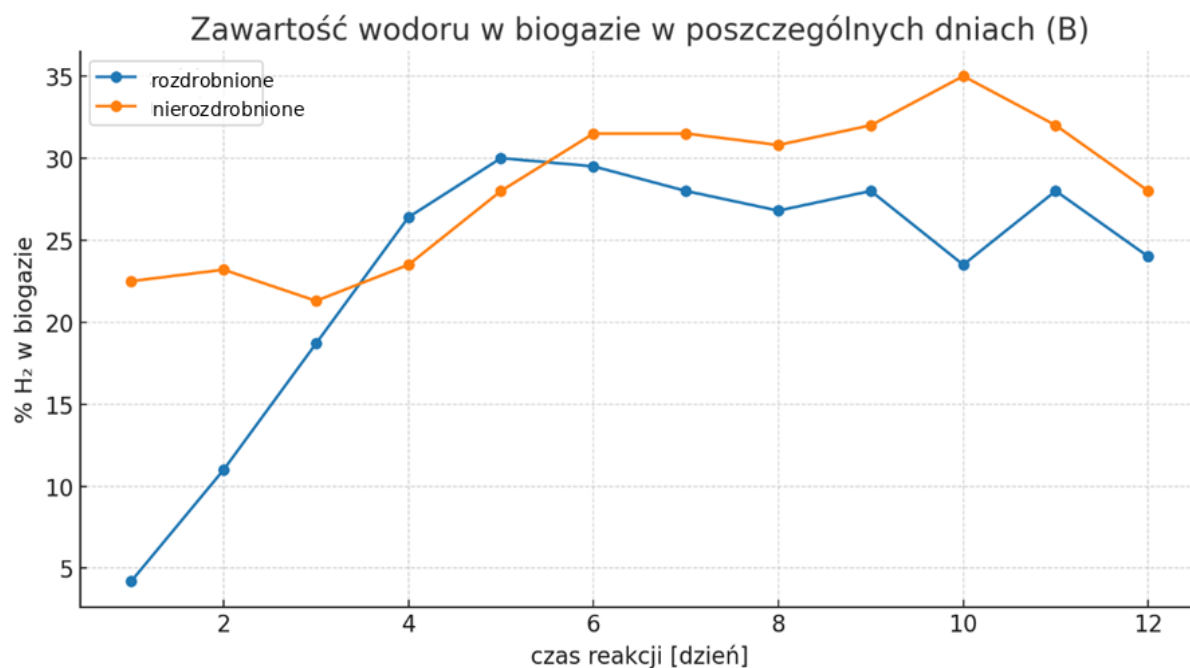
Wyniki wskazują, że obróbka substratu, szczególnie kwasowa znacząco poprawia efektywność procesu ciemnej fermentacji. Zwiększa nie tylko całkowitą objętość i stężenie generowanego wodoru, ale także skraca fazę adaptacji i przyspiesza przebieg procesu. Wynika to z efektywnego rozkładu struktur substratów i zwiększenia biodostępności składników odżywczych. Obróbka termiczna również poprawiała efektywność fermentacji poprzez częściowy rozkład strukturalny substratów i eliminację inhibitorów. Choć proces przebiegał wolniej, pozwolił na uzyskanie wysokiej całkowitej objętości wodoru i stabilnego przebiegu fermentacji. Obróbka kwasowa i termiczna odgrywa kluczową rolę w przypadku odpadów lignocelulozowych, ponieważ prowadzą do rozkładu ich złożonej struktury na cukry proste i zwiększają dostępność składników dla mikroorganizmów. W przypadku samej strużyny chromowej zastosowanie takiej obróbki nie miało jednak istotnego znaczenia dla przebiegu procesu, co wykazano podczas początkowych badań nad wykorzystaniem strużyny w procesie ciemnej fermentacji.

4.4 Analiza wpływu rozdrobnienia materiału na wydajność generowanego wodoru

W ramach przeprowadzonych badań analizowano wpływ mechanicznego rozdrobnienia substratu na wydajność procesu ciemnej fermentacji. Do doświadczenia wykorzystano mieszaninę strużyny chromowej i plew (gryka VI gatunek) w stosunku 1:1. W jednym z wariantów substrat został poddany rozdrobnieniu do postaci mączki o uziarnieniu poniżej 1 mm, natomiast w drugim wariancie użyto tej samej mieszaniny, ale w formie nierozdrobnionego materiału o większej frakcji. W obu przypadkach przeprowadzono proces przy użyciu mieszania magnetycznego (1 h/dzień, 1600 obr./min.) oraz mieszania ręcznego (2x dziennie 5 min.).

Uzyskane wyniki (rys. 26) potwierdzają, że rozdrobnienie substratu miało pozytywny wpływ na ilość wygenerowanego wodoru oraz szybkość jego produkcji (tab. 12). W wariancie z substratem rozdrobnionym całkowita objętość osiągnęła 203,7 cm³, natomiast bez rozdrobnienia 175,3 cm³.



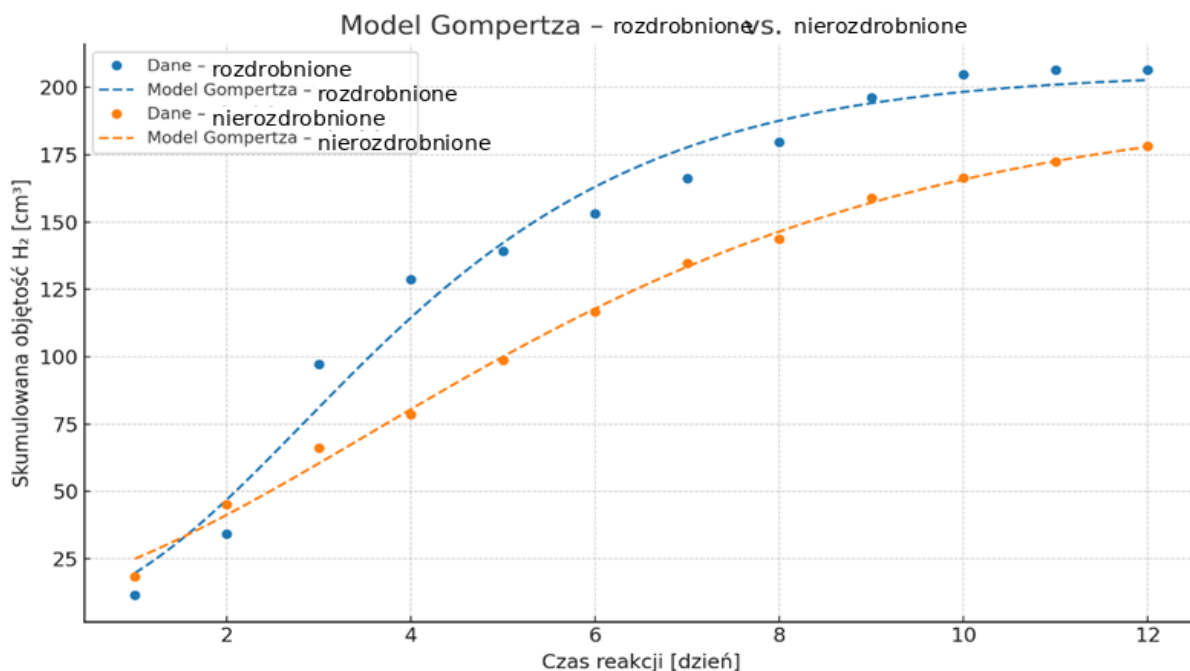


Rys. 26. Analiza wpływu rozdrobnienia substratu.

Podobnie wydajność przeliczona na jednostkę suchej masy wyniosła 19,47 cm³/1 g substratu S.M. dla substratu rozdrobnionego oraz 17,70 cm³/1 g substratu S.M. dla substratu nierozdrobnionego.

Tab. 12. Wydajność oraz szybkość produkcji wodoru analizy wpływu rozdrobnienia substratu.

	Szybkość produkcji wodoru [cm ³ /L/dzień]	Wydajność wodoru [cm ³ /g S.M.]
Rozdrobnione	17,01	19,47
Nierozdrobnione	14,63	17,70



Rys. 27. Krzywe kinetyczne z zastosowaniem modelu Gompertza- analiza wpływu rozdrobnienia na wydajność wodoru.

Model Gompertza (rys. 27) pokazał, że dla substratu rozdrobnionego objętość wodoru wyniosła 205,7 cm³ przy maksymalnej szybkości produkcji 35,00 cm³/dzień i fazie adaptacji 0,6796 dnia (tab. 13). W przypadku nierozdrobnionego substratu, wartości te wyniosły odpowiednio 195,5 cm³, 20,17 cm³/dzień i faza opóźnienia 0,0050 dnia. Choć w obu przypadkach faza opóźnienia była krótka, szybkość przyrostu wodoru było istotnie wyższe dla substratu rozdrobnionego.

Tab. 13. Parametry modelu Gompertza dla analizy wpływu rozdrobnienia.

	V _{max} [cm ³]	μ _{max} [cm ³ /dzień]	λ [dni]
Rozdrobnione	205,7	35,00	0,6796
Nierozdrobnione	195,5	20,17	0,0050

Obróbka mechaniczna w postaci rozdrobnienia substratu znacząco poprawia warunki prowadzenia procesu ciemnej fermentacji. Rozdrobnienie powoduje zwiększenie powierzchni

dostępnej dla działania enzymów oraz lepszy dostęp mikroorganizmów do materii organicznej. W konsekwencji prowadzi to do intensyfikacji procesu fermentacji, zwiększenia szybkości produkcji wodoru oraz uzyskania wyższej jego całkowitej ilości. Rekomenduje się stosowanie wstępnego rozdrobnienia materiału w przypadku substratów, co może stanowić prosty i skuteczny sposób zwiększenia efektywności procesu biologicznej produkcji wodoru.

4.5 Analiza wpływu mieszania na wydajność generowanego wodoru

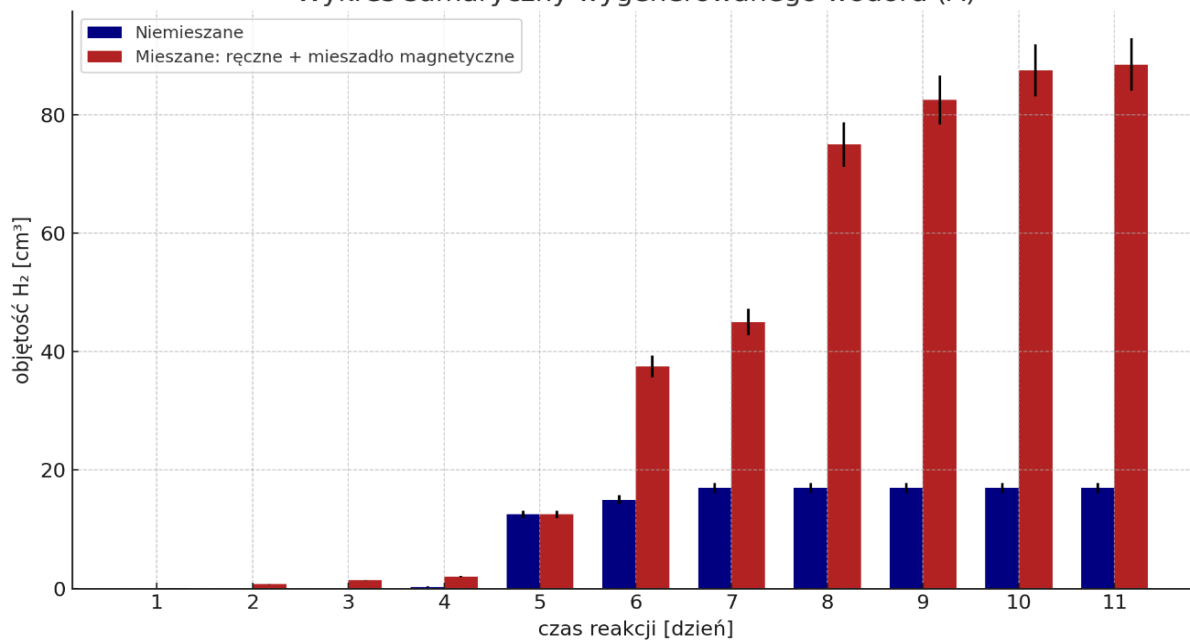
Porównanie wyników z mieszaniem (mieszadło magnetyczne i ręczne) i bez mieszania

Celem przeprowadzonych badań była ocena wpływu mieszania na efektywność ciemnej fermentacji z wykorzystaniem strużyn chromowych jako substratu. Porównywano dwa warianty: reaktory niemieszane oraz mieszane, w których zastosowano zarówno mieszanie ręczne (2 razy dziennie po 5 min.) oraz mieszadło magnetyczne (1,5 h/dzień, 1600 obr./min., temperatura 50°C).

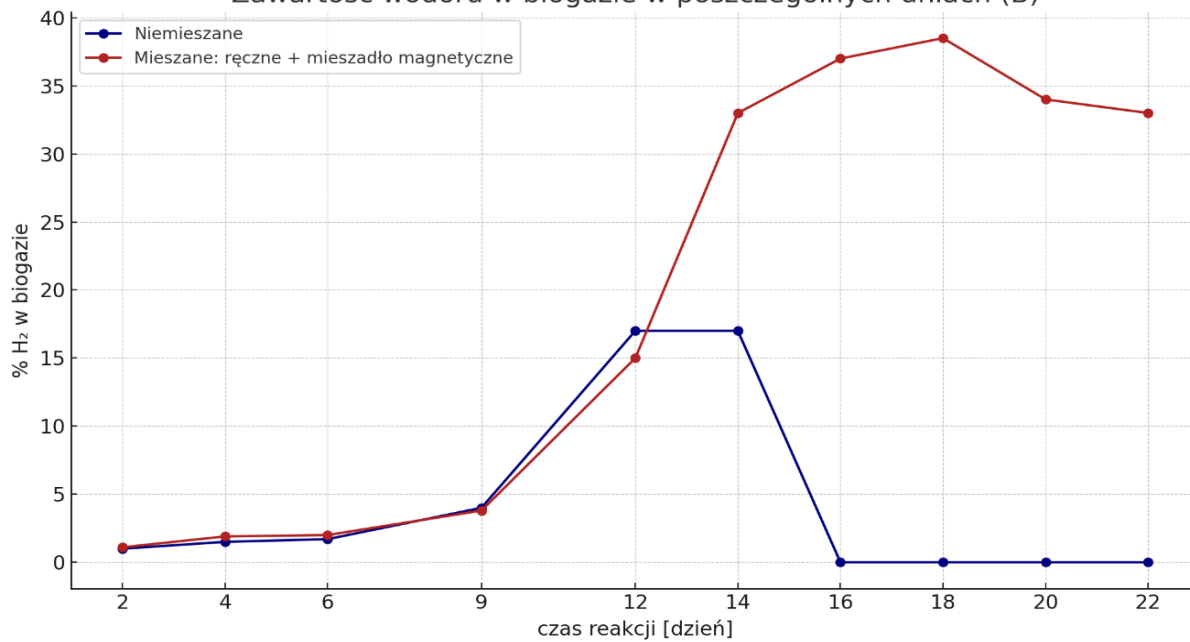
Mieszanie miało na celu równomierne rozprowadzenie wsadu i zapobieganie sedymentacji, co zwiększa dostępność składników odżywczych dla mikroorganizmów. Mieszanie umożliwia również regularne usuwanie gazów z pulpy fermentacyjnej, ograniczając wzrost ciśnienia cząstkowego wodoru, który może hamować dalszą syntezę.

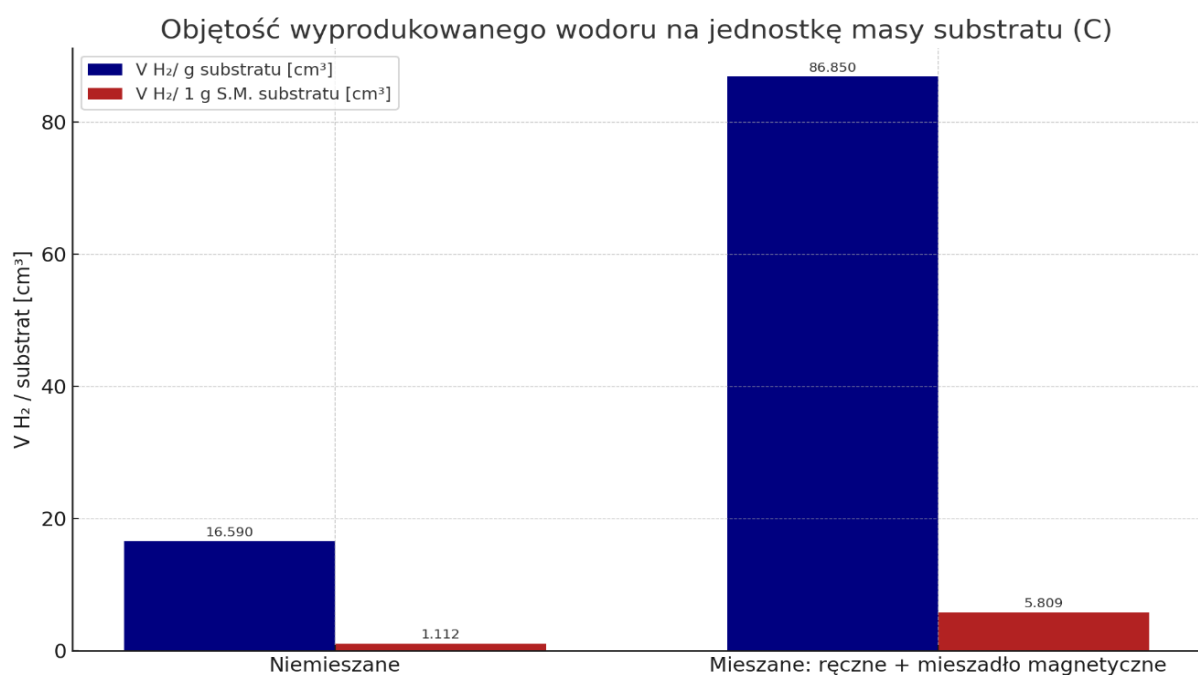
Wyniki, które przedstawiono na rys. 28 potwierdzają, że proces mieszania zwiększa ilość generowanego wodoru oraz jego zawartość w biogazie. Całkowita objętość powstającego wodoru w procesie fermentacji strużyn w wariancie z mieszaniem wyniosła 86,85 cm³. Oznacza to, ponad pięciokrotny wzrost wydajności w porównaniu do reaktorów bez mieszania. Ponadto, mieszanie przyspieszało rozpoczęcie procesu ciemnej fermentacji, zapewniając lepsze warunki dla aktywności mikroorganizmów. Redukcja suchej masy wyniosła 93% w wariancie z mieszaniem, podczas gdy w reaktorach bez mieszania zaledwie 21%.

Wykres sumaryczny wygenerowanego wodoru (A)



Zawartość wodoru w biogazie w poszczególnych dniach (B)





Rys. 28. Analiza wpływu mieszania.

Zestawienie szybkości produkcji wodoru oraz wydajności generowanego wodoru przedstawiono w tab. 14. Dane te pokazują, że proces mieszania nie tylko zwiększa ilość wytwarzanego wodoru, ale także ponad pięciokrotnie poprawia jego wydajność na jednostkę suchej masy substratu, a także szybkość produkcji wodoru.

Tab. 14. Wydajność oraz szybkość produkcji wodoru analizy wpływu mieszania.

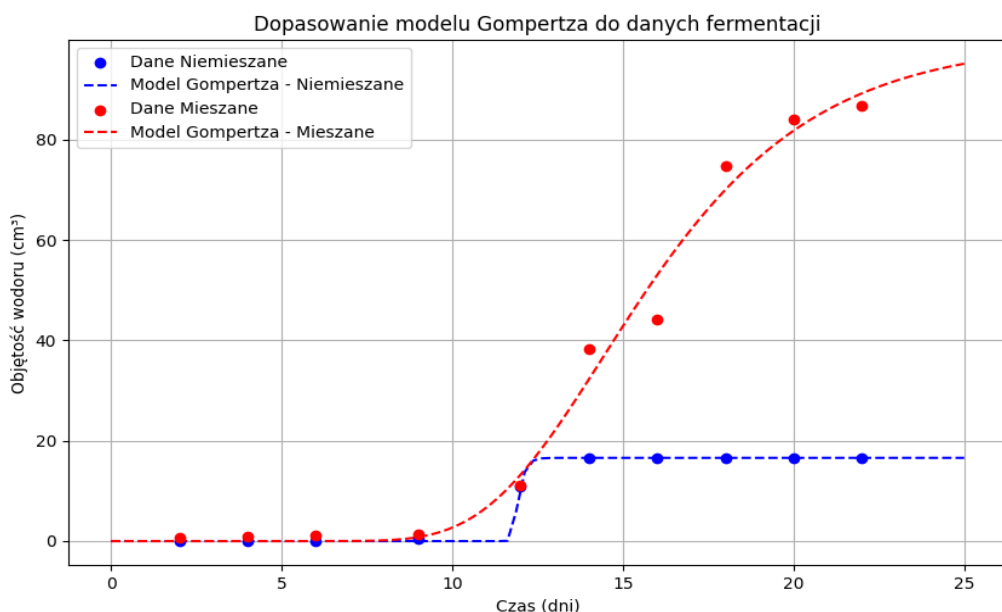
	Szybkość produkcji wodoru [cm ³ /L/dzień)	Wydajność wodoru [cm ³ /g S.M.]
Niemieszane	3,478	1,112
Mieszane: ręczne+ mieszadło magnetyczne	4,112	5,809

Po zakończonym procesie przeprowadzono analizę składu pofermentu, tab. 15. Zawartość chromu w reaktorach mieszanych była dwukrotnie wyższa (68,8 mg/L) niż w wariantach niemieszanych (34,9 mg/L), co sugeruje większe uwalnianie chromu z substratu do inokulum podczas procesu mieszania. Wzrost przewodności oraz spadek pH do 4,5 w obu przypadkach są typowym efektem ciemnej fermentacji, związanym z akumulacją kwasów organicznych. Zawartość azotu ogólnego (N_{og}) oraz amonowego (N_{NH4}) ulega redukcji, jednak większy spadek odnotowano w reaktorach bez mieszania, co może wynikać z różnic przebiegu przemian biologicznych.

Tab. 15. Analiza fizykochemiczna inokulum przed i po przeprowadzonym procesie ciemnej fermentacji.

Reaktor	Inokulum (przed)	Bez mieszania	Z mieszaniem
Cr [mg/L]	5,17	34,9	68,8
N _{og} [mg/L]	1440	1204,5	1395,5
N _{NH4} [mg/L]	1451	964,5	1062,5
Przewodność [mS/cm]	7,83	11,39	11,9
pH	7,36	4,5	4,5

Na podstawie analizy wykonanej z wykorzystaniem modelu modelu Gompertza (rys. 29 i tab. 16) zaobserwowano istotne różnice w dynamice procesu. Do około 12. dnia przebieg procesu w obu wariantach był zbliżony, jednak po tym czasie obserwowano wyraźne rozbieżności. W reaktorach z mieszaniem nastąpił intensywny rozwój ciemnej fermentacji, prowadzący do dalszego wzrostu objętości generowanego wodoru, podczas gdy w układach bez mieszania proces praktycznie ustał.



Rys. 29. Krzywe kinetyczne z zastosowaniem modelu Gompertza- analiza wpływu mieszania.

Model wykazał, że maksymalna objętość wodoru oraz szybkość jego produkcji były znacznie wyższe w reaktorach z mieszaniem. Należy zauważyć, że czas adaptacji w tych reaktorach był krótszy, co wskazuje na szybsze przejście do fazy aktywnej fermentacji.

Tab. 16. Parametry modelu Gompertza dla analizy wpływu mieszania.

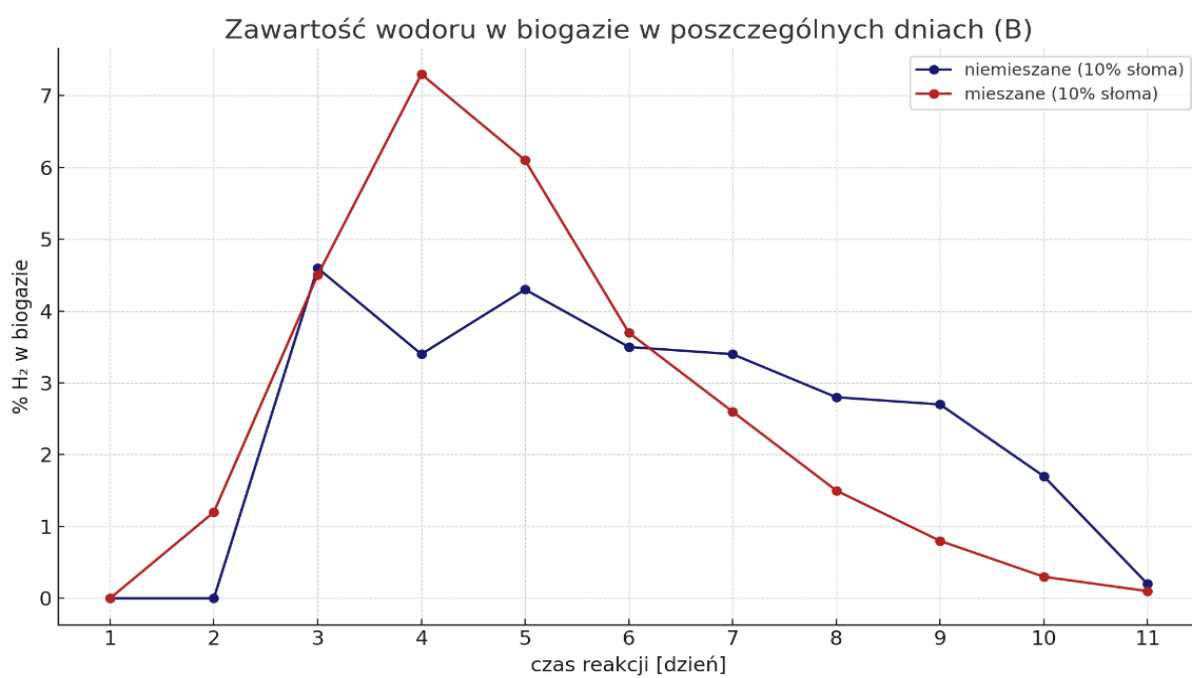
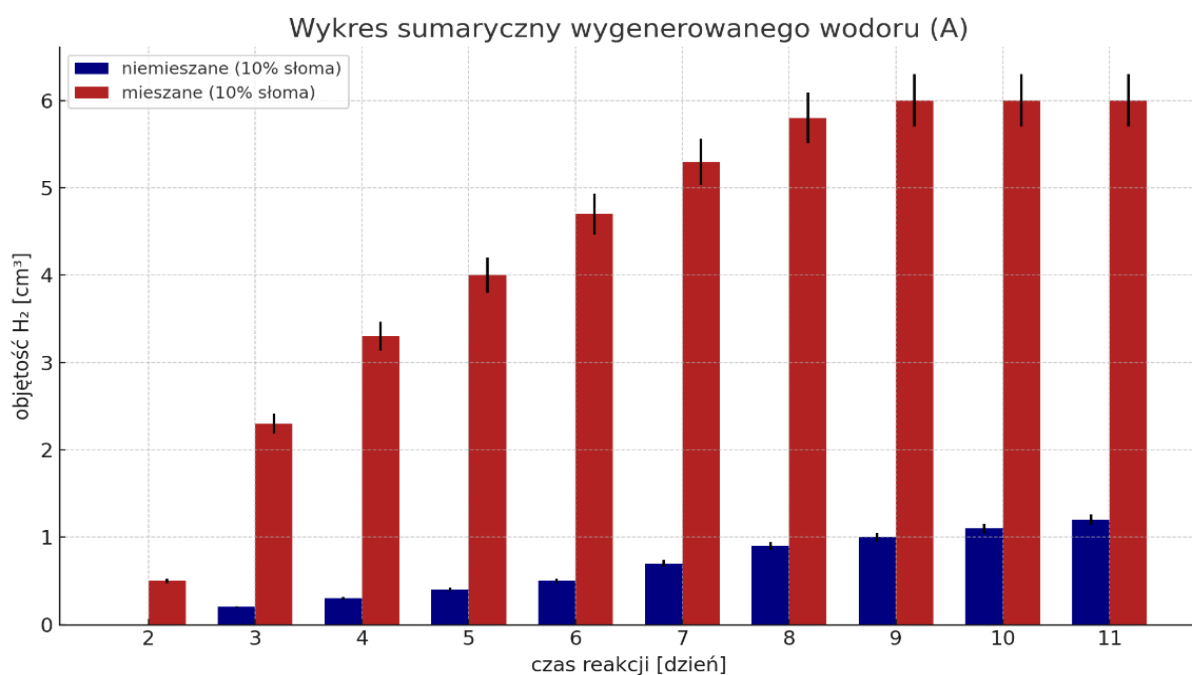
	$V_{\max}$ [cm ³]	$\mu_{\max}$ [cm ³ /dzień]	λ [dni]
Niemieszane	16,59	1,04	2,13
Mieszane	86,85	6,86	1,16

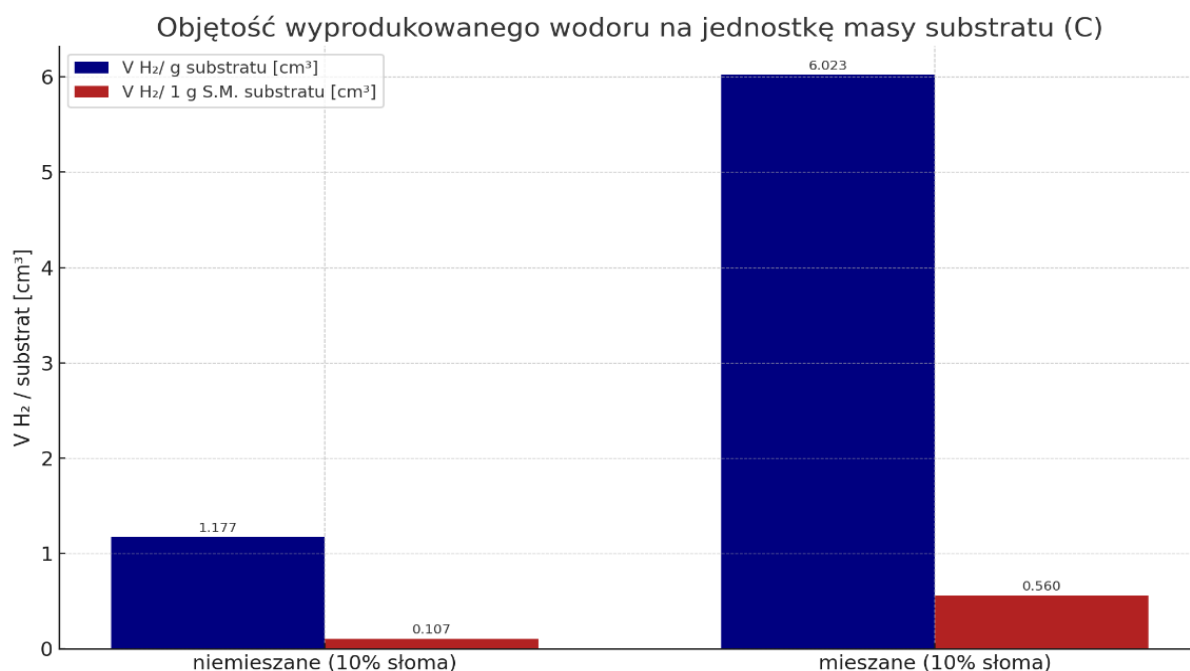
Badania potwierdzają, że zastosowanie mieszania znacząco poprawia efektywność ciemnej fermentacji w kontekście produkcji wodoru. Mieszanie nie tylko zwiększa ilość i szybkość produkcji, ale również stabilizuje proces i wspomaga przemiany biologiczne, co ma kluczowe znaczenie dla praktycznych zastosowań tego typu technologii.

Mieszanie z wykorzystaniem mieszanki strużyny chromowej i 10% słomy

Celem badań było porównanie wydajności generowania wodoru z mieszaniny strużyny chromowej i słomy pszennej (9:1) w dwóch wariantach: reaktorach z mieszaniem i bez mieszania. W wariacie z mieszaniem zastosowano dwa sposoby: mieszanie ręczne, prowadzone dwa razy dziennie po 5 min. oraz mieszanie za pomocą mieszadła magnetycznego, trwające 1h/dzień z prędkością 1600 obr./min.

Wyniki uzyskane w toku badań (rys. 30) wykazały, że zastosowanie mieszania znacząco zwiększa efektywność procesu ciemnej fermentacji. Zarówno sumaryczna ilość wygenerowanego wodoru w ciągu 11 dni, jak i wydajność odniesiona do 1 g S.M. substratu były znacznie wyższe w reaktorach z mieszaniem. W przypadku mieszania została osiągnięta wydajność 0,560 cm³ H₂/ 1 g S.M., podczas gdy reaktory bez mieszania wygenerowały jedynie 0,107 cm³ H₂/ 1 g S.M.. Dodatkowo zawartość wodoru w biogazie była wyższa, osiągnęła 7%, natomiast bez mieszania 4%.





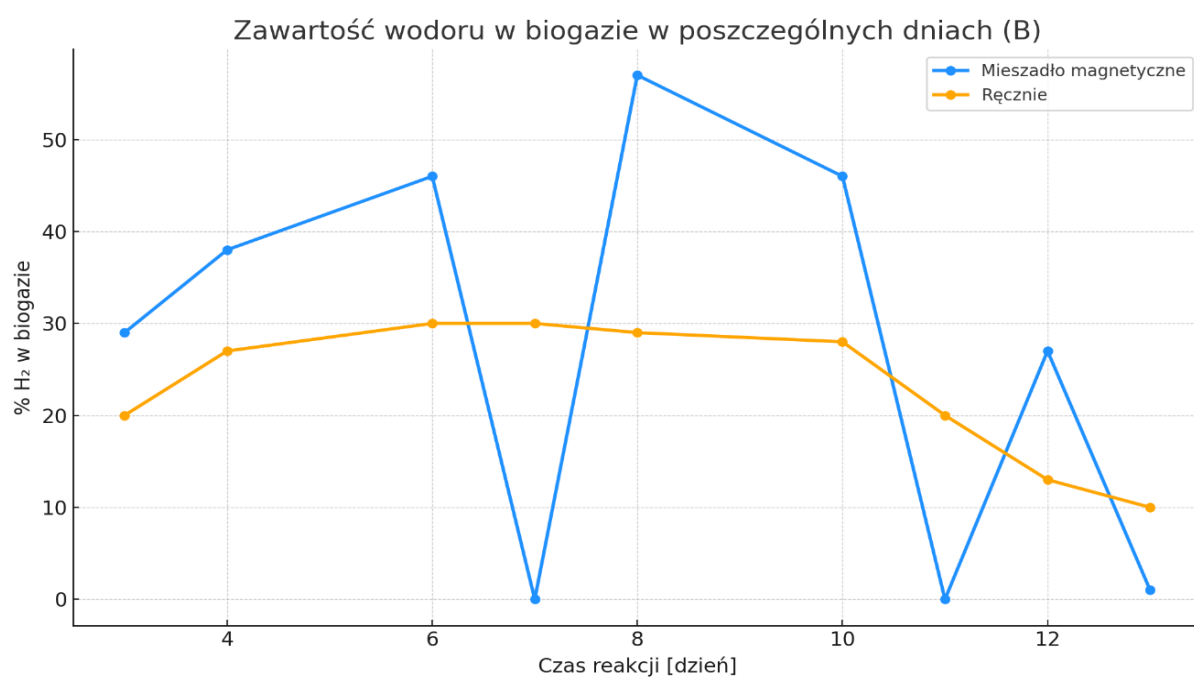
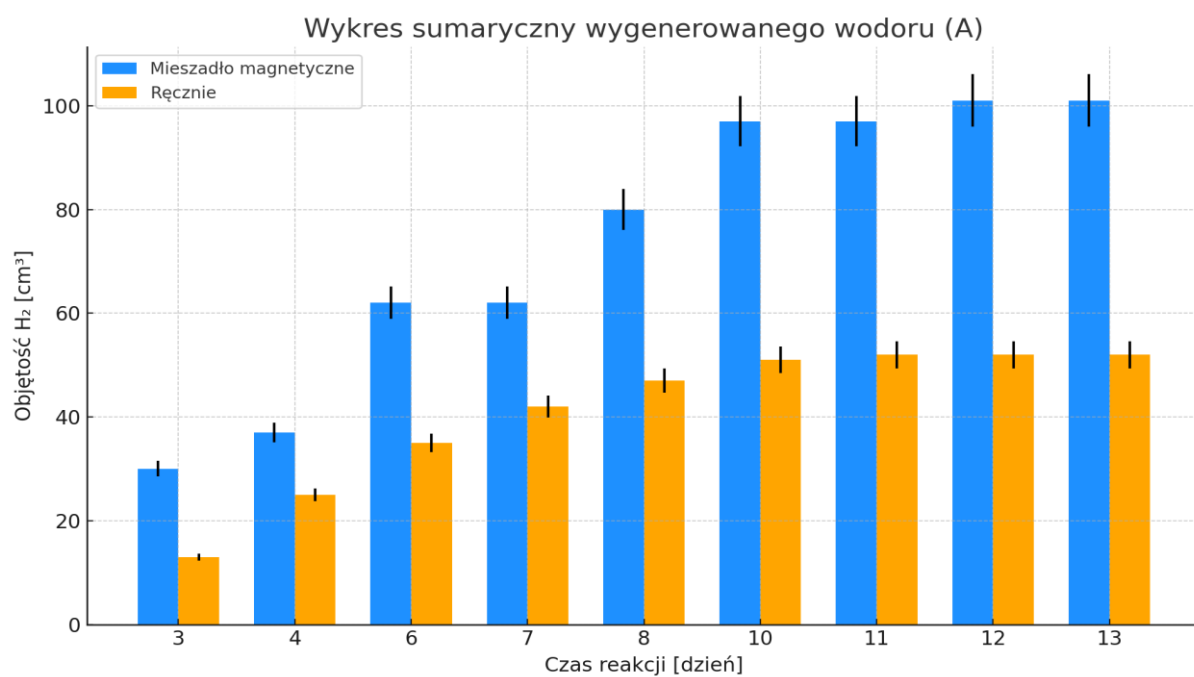
Rys. 30. Analiza wpływu mieszania na wydajność wodoru z użyciem mieszanki substratów.

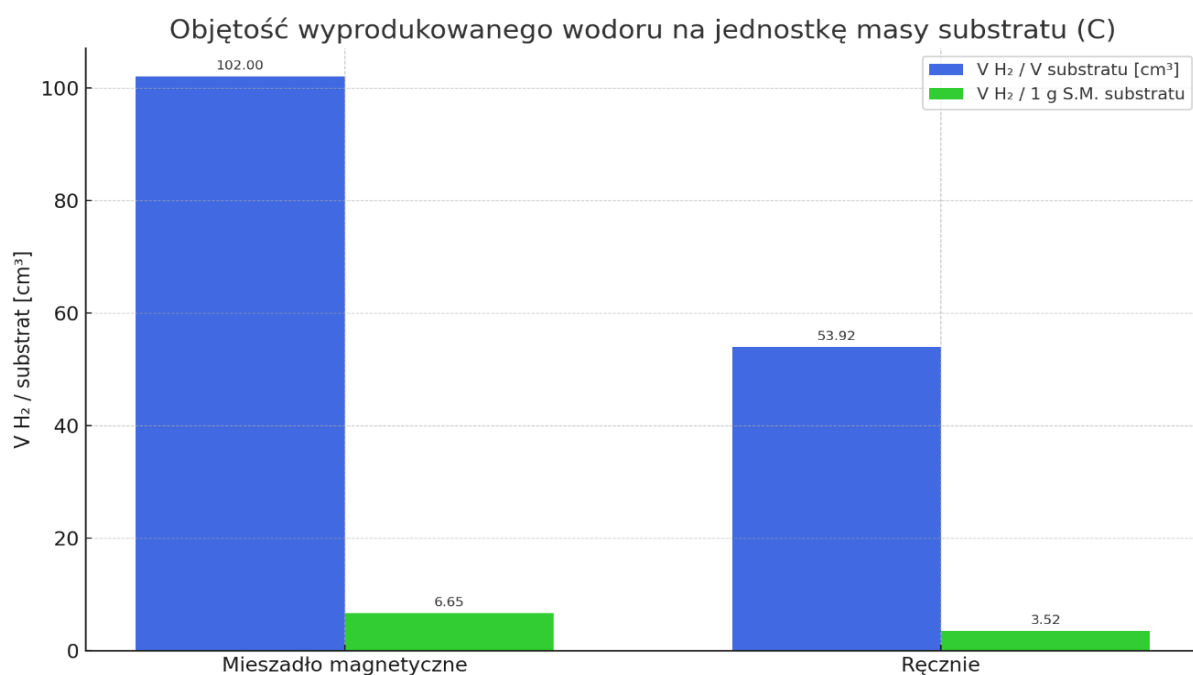
Porównując szybkość produkcji wodoru, mieszanie wykazało ponad 5-krotną przewagę. Wariant bez mieszania osiągnął szybkość $0,1020 \text{ cm}^3/\text{L}/\text{dzień}$, podczas gdy w reaktorach mieszanych wartość ta wyniosła $0,5326 \text{ cm}^3/\text{L}/\text{dzień}$. Różnice te potwierdzają, że systematyczne mieszanie zapewnia mikroorganizmom lepszy dostęp do substratu, zapobiega sedymentacji oraz ułatwia usuwanie powstających gazów z przestrzeni reakcyjnej, co pozytywnie wpływa na aktywność fermentacyjną.

Porównanie mieszania ręcznego i mieszania mieszadłem magnetycznym

W przeprowadzonym eksperymencie porównano dwa sposoby mieszania substratu zawierającego strużynę chromową z dodatkiem 5% glukozy: mieszanie ręczne (2x dziennie po 5 min.) oraz mieszanie mechaniczne za pomocą mieszadła magnetycznego (1,5 h/dzień, 1600 obr./min.). Celem było określenie, który ze sposobów mieszania skuteczniej wspomaga produkcję wodoru w procesie ciemnej fermentacji.

Z analiz uzyskanych w badaniach (rys. 31 i tab. 17) wynika, że mieszanie za pomocą mieszadła magnetycznego jest znacznie bardziej efektywne. Objętość wygenerowanego wodoru osiągnęła $102,0 \text{ cm}^3$, podczas gdy w przypadku mieszania ręcznego wynosiła $53,92 \text{ cm}^3$.





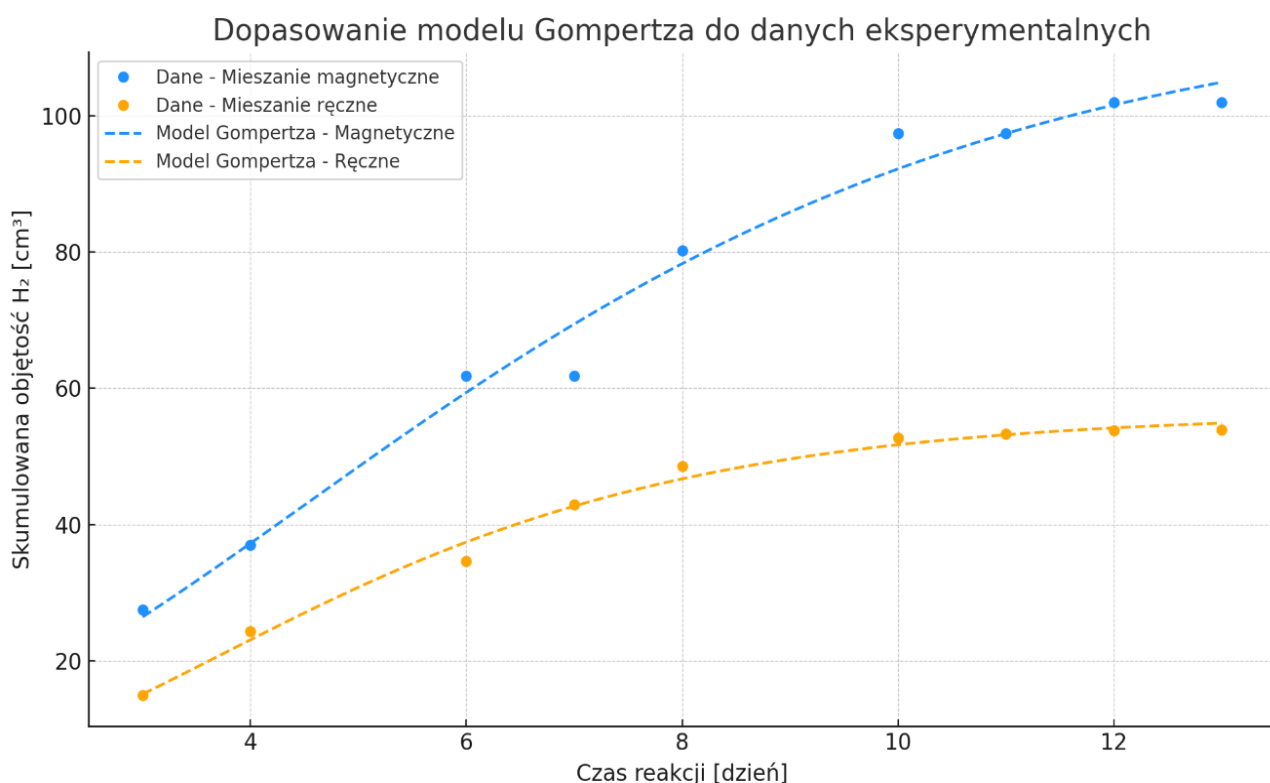
Rys. 31. Analiza wpływu mieszania na wydajność generowanego wodoru z użyciem różnych metod mieszania.

Również szybkość produkcji ($8,718 \text{ cm}^3/\text{L}/\text{dzień}$) oraz wydajność wodoru ($6,655 \text{ cm}^3/1 \text{ g S.M.}$) były znacznie wyższe w przypadku mieszania mechanicznego, w porównaniu do $4,609 \text{ cm}^3/\text{L}/\text{dzień}$ i $3,517 \text{ cm}^3/1 \text{ g S.M.}$ dla mieszania ręcznego.

Tab. 17. Wydajność oraz szybkość produkcji wodoru analizy wpływu różnych metod mieszania.

	Szybkość produkcji wodoru [$\text{cm}^3/\text{L}/\text{dzień}$]	Wydajność wodoru [$\text{cm}^3/\text{g S.M.}$]
Mieszadło magnetyczne	8,718	6,655
Ręczne	4,609	3,517

Model Gompertza (rys. 32) dodatkowo potwierdza skuteczność intensywniejszego mieszania.



Rys. 32. Krzywe kinetyczne z zastosowaniem modelu Gompertza- analiza wpływu różnych metod mieszania.

Mieszadło magnetyczne cechowało się wyższą maksymalną szybkością wzrostu 11,28 cm³/dzień oraz krótszą fazą adaptacji (0,7003 dnia), co świadczy o szybszym i bardziej dynamicznym przebiegu procesu. W przypadku mieszania ręcznego maksymalna szybkość wzrostu wynosiła 8,077 cm³/dzień, a czas adaptacji 1,143 dnia (tab. 18).

Tab. 18. Parametry modelu Gompertza dla analizy wpływu różnych metod mieszania.

	$V_{\max}$ [cm ³]	$\mu_{\max}$ [cm ³ /dzień]	λ [dni]
Mieszadło magnetyczne	116,9	11,28	0,7003
Ręczne	56,38	8,077	1,143

Zaobserwowane różnice wynikają przede wszystkim z efektywniejszego rozprowadzania substratu i mikroorganizmów w całej objętości medium w przypadku mieszania mechanicznego. Intensywne i ciągłe mieszanie zapobiega powstawaniu martwych stref i akumulacji osadów, zapewniając równomierne warunki hydrodynamiczne i lepszy transfer masy, co prowadzi do wyższej wydajności produkcji wodoru. Okresowe spadki ilości generowanego wodoru, występują w wariancie z mieszadłem magnetycznym, mogą wynikać z chwilowego wzrostu ci-

śnienia cząstkowego wodoru w przestrzeni reakcyjnej. Taki stan może prowadzić do zahamowania aktywności bakterii odpowiedzialnych za produkcję wodoru. Zjawiska te są typowe dla złożonych układów biologicznych i wskazują na konieczność zapewnienia stabilnych warunków fermentacji oraz utrzymania równowagi mikrobiologicznej, aby możliwe było zachowanie ciągłości procesu i wysokiej wydajności generowanego wodoru. Chwilowe spadki w generowaniu wodoru mogą również być związane ze zmianą dominujących konsorcjów bakteryjnych. Etap przejściowych może powodować chwilowy zastój w procesie, który ustępuje wraz z pojawieniem się nowej aktywnej mikroflory.

4.6 Analiza CFD reaktorów dla procesu ciemnej fermentacji

Ciemna fermentacja stanowi istotny proces biologiczny w kontekście produkcji bioenergii, wymagający precyzyjnego zarządzania warunkami operacyjnymi w celu zapewnienia maksymalnej wydajności. Analiza obejmuje reaktory stosowane w procesie, przy czym szczególną uwagę poświęcono efektywności mieszania. Badania przeprowadzono z zastosowaniem zaawansowanych metod obliczeniowych opartych na dynamice płynów (Computational Fluid Dynamics - CFD), umożliwiających szczegółowe modelowanie oraz analizę zjawisk przepływowych wewnątrz badanych układów.

Zakres opracowania obejmuje następujące zagadnienia:

- Dobór układów reaktorowych i mieszających - opis wybranej konstrukcji reaktora oraz analizowanych konfiguracji mieszadeł. Kryteria wyboru oparte zostały na przeglądzie literatury oraz analizach wstępnych.
- Modelowanie numeryczne CFD - szczegółowy opis przyjętej metodologii symulacji CFD, w tym definicja geometrii, właściwości fizykochemicznych cieczy oraz warunków brzegowych zastosowanych w obliczeniach.
- Symulacje i analiza wyników - przeprowadzenie obliczeń numerycznych mieszadeł. Analiza obejmowała m.in. rozkład prędkości przepływu, poziom turbulencji, czas mieszania.
- Wnioski i rekomendacje - na podstawie uzyskanych wyników sformułowano wnioski dotyczące optymalnych konfiguracji reaktorów oraz zaleceń dla praktyki inżynierskiej i projektowej.

Obliczenia i analizę wyników wykonano we współpracy z mgr inż. Mateuszem Brykiem.

Cel opracowania

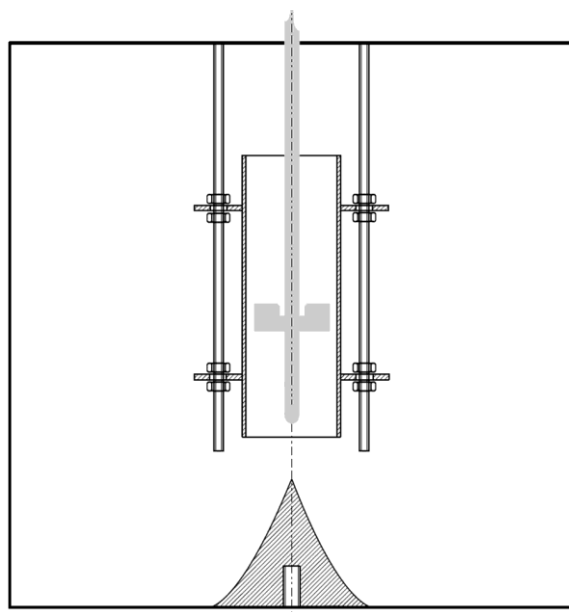
Głównym celem badań była analiza procesu mieszania w reaktorach do prowadzenia procesu ciemnej fermentacji. W szczególności, opracowanie zmierza do:

- zbadania wpływu konstrukcji mieszadeł na równomierność rozkładu substancji - analizowano wpływ kształtu i ustawienia mieszadeł na homogeniczność środowiska reakcyjnego, co ma zasadnicze znaczenie dla stabilności procesu,
- pokazania potencjału metod CFD w inżynierii procesowej i procesie ciemnej fermentacji - zademonstrowano możliwości jakie oferuje zastosowanie modelowania numerycznego w optymalizacji układów przemysłowych, co może stanowić istotny wkład w rozwój nowoczesnych technologii w dziedzinie inżynierii chemicznej i biotechnologicznej.

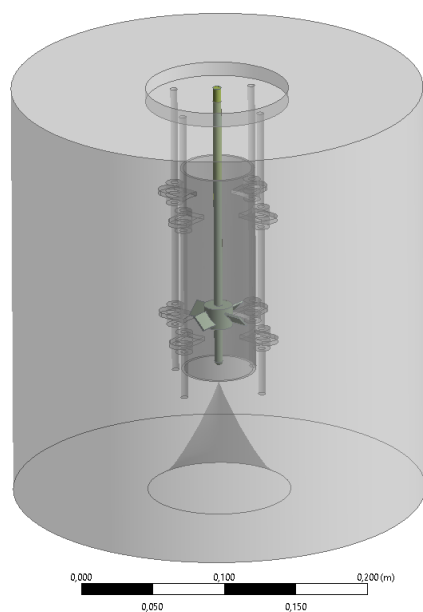
Wyniki przeprowadzonych analiz mają na celu nie tylko wskazanie najbardziej efektywnych rozwiązań dla konkretnych układów technologicznych, lecz również dostarczenie wartościowego materiału dla środowiska naukowego i inżynierskiego w zakresie procesu ciemnej fermentacji. Mogą one przyczynić się do bardziej racjonalnego projektowania i eksploatacji systemów fermentacyjnych, wspierając tym samym rozwój zrównoważonych technologii bioenergetycznych.

Model reaktora

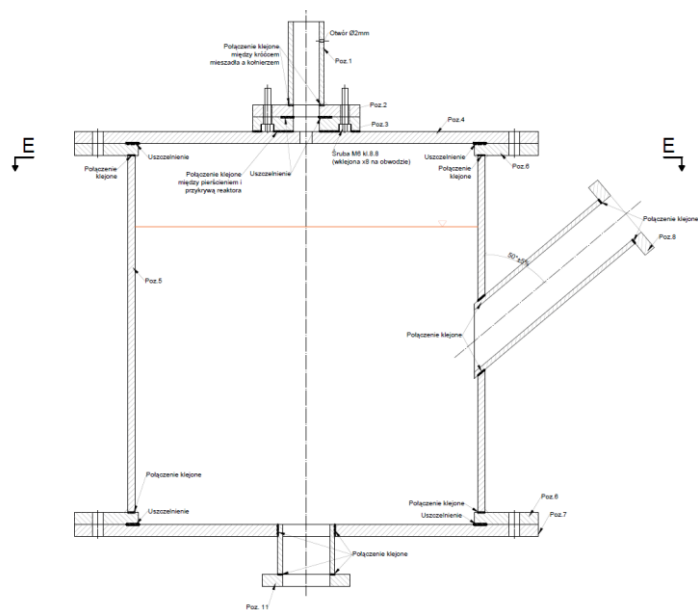
W badaniach porównano proces mieszania z mieszadłami płytowymi oraz z dnem stożkowym. Model geometryczny reaktora korzysta z dokumentacji technicznej opracowanej w Zakładzie Fizycznych Aspektów Ekoenergii Instytutu Maszyn Przepływowych PAN w Gdańsku.



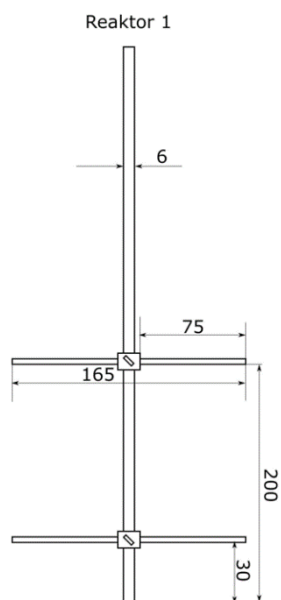
Rys. 33. Projekt mieszadła z dnem stożkowym (Autorzy: Artur Łużyński, Bartosz Pietrzykowski, Piotr Najdowski)



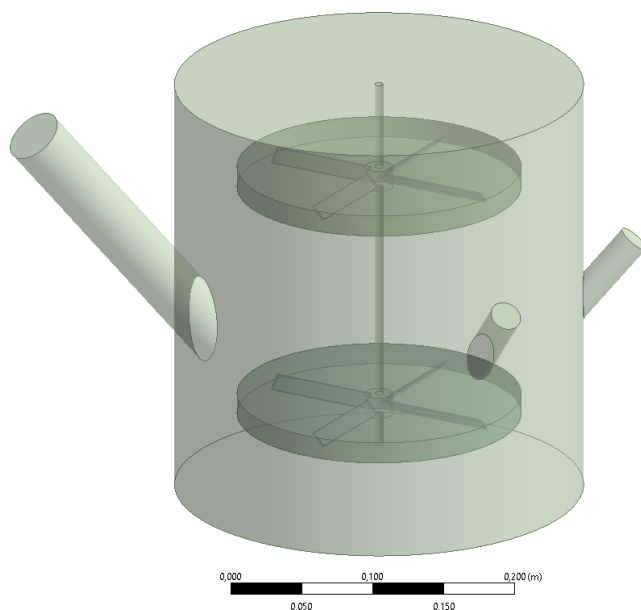
Rys. 34. Projekt 3D mieszadła z dnem stożkowym.



Rys. 35. Projekt reaktora (Autorzy: Artur Łużyński, Bartosz Pietrzykowski, Piotr Najdowski)



Rys. 36. Rysunek techniczny mieszadła płytowego (Autorzy: Artur Łużyński, Bartosz Pietrzykowski, Piotr Najdowski)



Rys. 37. Model 3D mieszadła płytowego.

Model CFD

W konserwatywnym, czyli eulerowskim, ujęciu zasady zachowania wielkości, rozpatruje się dowolną, nieruchomą w przestrzeni objętość kontrolną, której granicę wyznacza powierzchnia. Zgodnie z tą zasadą, całkowita zmiana wartości wielkości fizycznej ϕ wewnątrz objętości jest równa sumie dwóch składników: strumienia $F(\phi)$ określającego ilość danej wielkości przepływającej przez jej granicę oraz członu źródłowego S , opisującego produkcję bądź ubytek tej wielkości.

W przypadku równania zachowania masy oznacza to, że tempo zmian masy zachodzących w objętości kontrolnej jest dokładnie równoważne strumieniowi masy przenikającej przez jej granicę. Innymi słowy, ilość masy zgromadzonej wewnątrz danej objętości zmienia się wyłącznie na skutek przepływu przez jej powierzchnię.

Analogicznie w odniesieniu do pędu, zasada zachowania pędu stwierdza, że jego zmiana w rozpatrywanej objętości płynu jest rezultatem działania sił wywieranych na ten obszar. Dla nieruchomej objętości kontrolnej całkowita zmiana pędu może być opisana jako suma zmiany zachodzącej we wnętrzu objętości oraz pędu transportowanego przez jej powierzchnię graniczną. Wartość ta jest równa sumie sił działających na objętość kontrolną płynu, zarówno powierzchniowych, jak i masowych (zewnętrznych).

W obliczeniach zastosowano model turbulencji $k-\omega$ SST (Shear-Stress Transport), który łączy zalety modeli $k-\epsilon$ oraz $k-\omega$. Jego dodatkową cechą jest obecność członu ograniczającego nadmierną produkcję energii kinetycznej turbulencji w obszarach o silnych dodatnich

gradientach ciśnienia. Dzięki temu model ten jest uznawany za jeden z najbardziej uniwersalnych i szeroko stosowanych w analizach przepływów turbulentnych. W ujęciu eulerowskim opis modelu obejmuje równania transportu dla energii kinetycznej turbulencji oraz częstości jej dyssypacji, które pozwalają na ilościowe odwzorowanie procesów generowania, transportu i rozpraszania energii turbulentnej. Wybór tego modelu podyktowany był kompromisem pomiędzy dokładnością symulacji a czasem obliczeń, alternatywne modele (np. $k-\epsilon$) uznano za mniej korzystne w kontekście analizowanego problemu.

Model DPM (Discrete Phase Model)

Model DPM oblicza najpierw pole przepływu dla fazy ciągłej, a następnie śledzi trajektorie poszczególnych pakietów cząstek w wyznaczonym polu prędkości. Wymianę pędu, ciepła i masy pomiędzy fazami można pominąć (sprzężenie jednostronne - 1-way), uwzględnić w postaci członów źródłowych (sprzężenie dwustronne - 2-way) lub przy zastosowaniu modelu kolizji rozszerzyć do sprzężenia czterostronnego (4-way, DDPM).

Model VOF (Volume of Fluid)

Model VOF traktuje wszystkie obecne w układzie fazy jako kontinuum współdzielące pola pędu, energii i turbulencji, różniące się jedynie gęstością i lepkością. Rozdział faz uzyskuje się poprzez śledzenie udziału objętościowego każdej z nich w pojedynczej komórce siatki. Ostre odwzorowanie interfejsu fazowego wynika z faktu, że suma udziałów objętościowych w komórce spełnia warunek jedności.

Wielkości materiałowe fazy efektywnej wyznacza się zgodnie z zasadą mieszania wagowego.

Oprócz równań ciągłości i pędu, w modelu tym rozwiązywane jest także równanie transportu udziału objętościowego, co umożliwia dokładne śledzenie położenia granicy międzyfazowej.

Dyskretyzacja

Dyskretyzacja geometrii reaktora stanowi jeden z kluczowych etapów przygotowania obliczeń CFD, mający istotny wpływ zarówno na precyzję, jak i efektywność prowadzonych symulacji. W analizowanych przypadkach wykorzystano siatkę polyhedralną, natomiast w obszarach zlokalizowanych w pobliżu mieszadeł zastosowano metodę „*mesh motion*”. W niniejszej części omówiono szczegółowe aspekty dyskretyzacji obszaru mieszadeł, korzyści płynące z wykorzystania siatki polyhedralnej oraz czynniki potwierdzające rzetelność otrzymanych wyników.

Siatka polyhedralna (wielościenne) składa się z komórek obliczeniowych posiadających więcej niż cztery ściany. W porównaniu z klasycznymi siatkami czworosściennymi (tetrahedralne) lub sześciennymi (heksahedralne) oferuje szereg istotnych przewag:

- Wyższa jakość komórek - regularny kształt komórek polyhedralnych sprzyja ograniczeniu liczby elementów o niskiej jakości, w efekcie możliwe jest uzyskanie dokładniejszych wyników przy mniejszej liczbie komórek niż w przypadku siatek tetrahedralnych.
- Mniejsza liczba komórek - dzięki większej liczbie ścian pojedynczej komórki możliwe jest efektywne wypełnianie przestrzeni obliczeniowej. Skutkuje to redukcją całkowitej liczby komórek w siatce, co przekłada się na skrócenie czasu symulacji oraz zmniejszenie wymagań pamięciowych.
- Lepsza stabilność numeryczna - uporządkowane kształty komórek polyhedralnych sprzyjają zachowaniu stabilności obliczeń, ograniczając ryzyko powstawania artefaktów numerycznych oraz błędów wynikających z deformacji elementów siatki.
- Precyzyjne odwzorowanie geometrii - w obszarach o skomplikowanej budowie jak rejon wokół mieszadeł, siatka polyhedralna pozwala na dokładniejsze odzwierciedlenie kształtu elementów konstrukcyjnych, co umożliwia wierniejsze odwzorowanie przepływu cieczy.

Ruchome siatki („mesh motion”)

Aby wiernie przedstawić zmienne w czasie zjawiska związanego z pracą mieszadeł, zastosowano technologię „mesh motion”. Pozwala ona na odwzorowanie ruchu elementów w trakcie symulacji w sposób dynamiczny poprzez ciągłą aktualizację siatki w obszarze mieszadeł. Rozwiązanie to zapewnia:

- Dynamiczne odwzorowanie przepływu - bieżące dopasowanie siatki umożliwia śledzenie zmian parametrów przepływu w czasie rzeczywistym, co jest szczególnie istotne dla analizy procesów mieszania.
- Ograniczenie deformacji siatki - utrzymanie wysokiej jakości elementów siatki w obszarach ruchomych, minimalizuje ryzyko zniekształceń, które mogłyby prowadzić do niestabilności obliczeń.

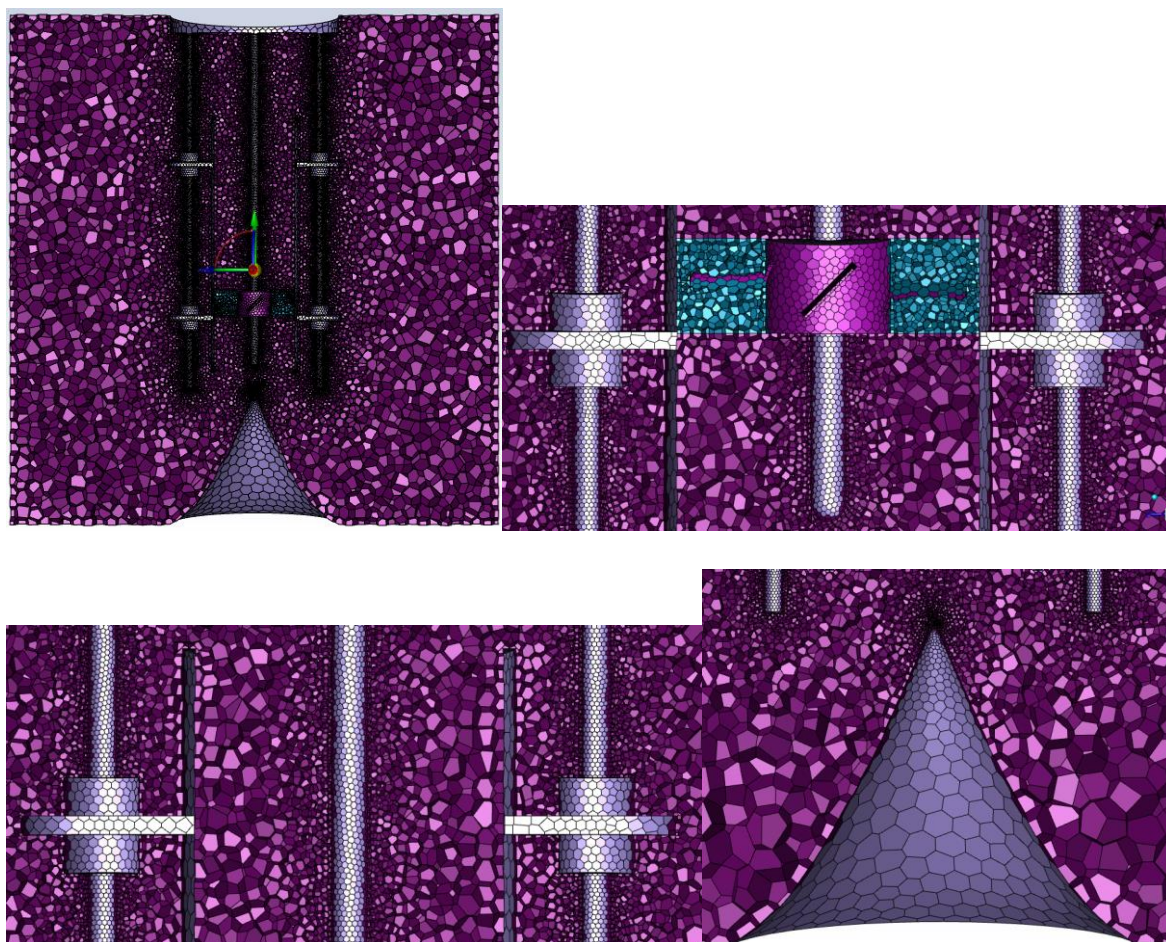
- Zwiększoną dokładność symulacji - dostosowanie siatki do aktualnego położenia mieszadeł pozwala na uzyskanie wyników bliższych rzeczywistym warunkom pracy reaktora.

Wiarygodność wyników

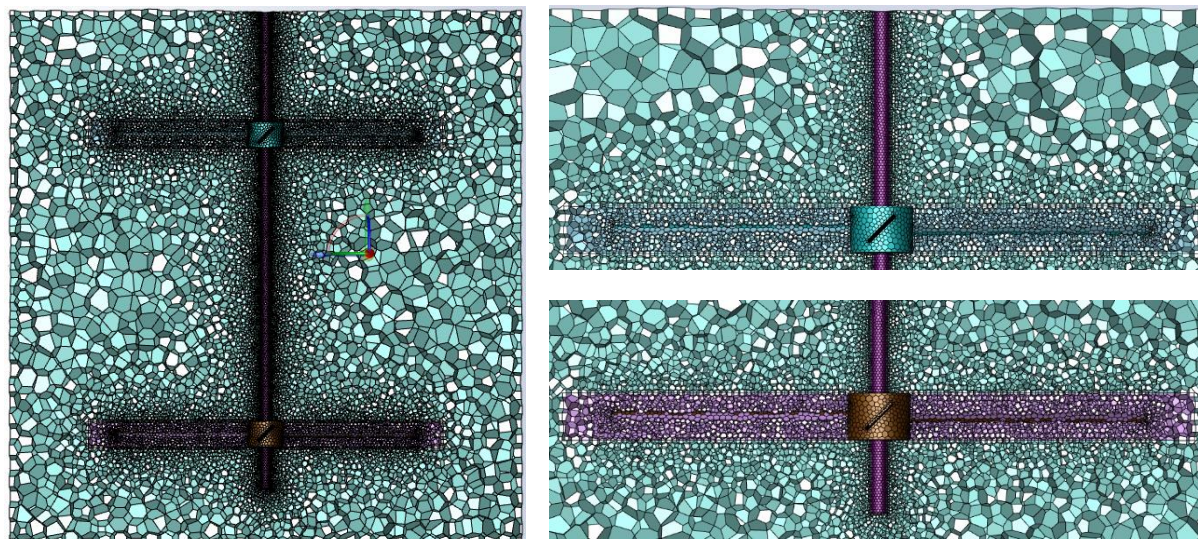
Połączenie siatki polyhedralnej z technologią „*mesh motion*” przekłada się na wysoką rzetelność uzyskiwanych rezultatów obliczeń CFD. Decydują o tym następujące czynniki:

- Precyzyjne odwzorowanie geometrii - dokładne odzwierciedlenie kształtu mieszadeł i przestrzeni roboczej umożliwia szczegółową analizę przepływu, co jest niezbędne do oceny efektywności mieszania.
- Stabilność numeryczna - zastosowanie regularnych komórek polyhedralnych w połączeniu z adaptacją siatki w „*mesh motion*” sprzyja zachowaniu stabilności obliczeń i ogranicza ryzyko występowania błędów numerycznych.
- Optymalizacja zużycia zasobów obliczeniowych - efektywne wypełnienie przestrzeni obliczeniowej przez komórki polyhedralne pozwala na uzyskanie dokładnych wyników przy mniejszym nakładzie mocy obliczeniowej, co skraca również czas symulacji i umożliwia realizację bardziej złożonych projektów.

Dlatego też wykorzystanie siatki polyhedralnej wraz z technologią „*mesh motion*” przedstawionych na rys. 38 i 39 w procesie dyskretyzacji obszarów mieszadeł umożliwia prowadzenie symulacji CFD o wysokiej dokładności i wiarygodności. Rozwiązanie to zapewnia realistyczne odwzorowanie procesów mieszania w reaktorach, stanowiąc solidną podstawę do dalszej optymalizacji układów mieszających stosowanych w procesach ciemnej fermentacji.



Rys. 38. Siatka polyhedralna dla mieszadła stożkowego.



Rys. 39. Siatka polyhedralna dla mieszadła płytowego

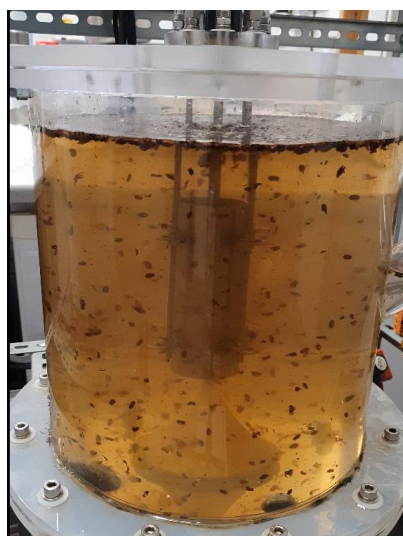
Eksperyment i analiza CFD procesu mieszania w mieszadle z dnem stożkowym

Doświadczenie przeprowadzono w cylindrycznym zbiorniku z dnem stożkowym wyposażonym w centralne mieszadło pionowe. W pierwszym etapie do zbiornika wprowadzono

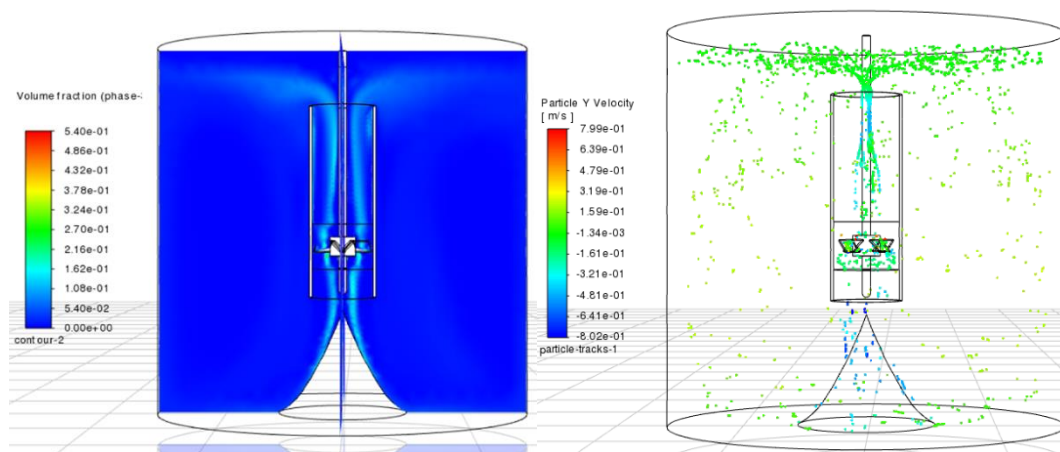
wodę o właściwościach zbliżonych do stosowanego inokulum, pełniącą rolę cieczy odniesienia. Następnie dodano substrat w postaci cząstek stałych. Kamera ustawiona naprzeciwko mieszadła umożliwiała jednoczesną rejestrację przebiegu procesu oraz pomiar czasu. Mieszanie rozpoczęto od niskiej prędkości obrotowej, stopniowo ją zwiększając. W zakresie $N=0-800$ obr/min. nie obserwowano skutecznego mieszania, a cząstki unosiły się przy powierzchni, tworząc wyraźną warstwę (rys. 40). Pełne wymieszanie faz w całej objętości roboczej uzyskano dopiero przy $N=1000$ obr/min. (rys. 41), dla którego przedstawiono również symulację CFD metodą DPM Model oraz VOF w celach porównawczych (rys. 42).



Rys. 40. Wpływ mieszania na stan mieszaniny w zakresie prędkości obrotowej 0-800 obr/min. (brak skutecznego mieszania).



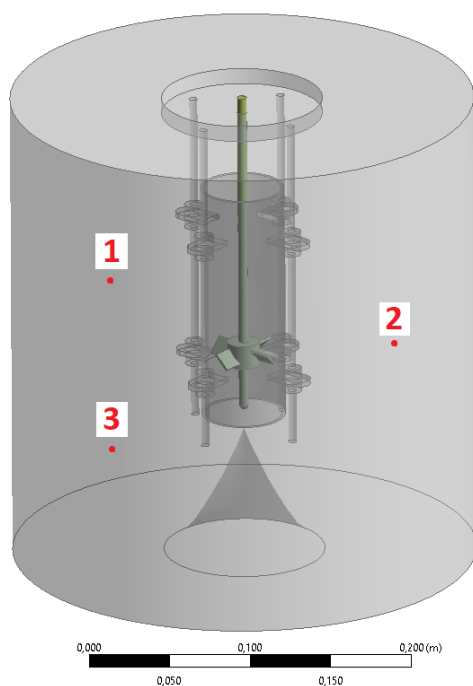
Rys. 41. Wpływ mieszania na stan mieszaniny w zakresie prędkości obrotowej 1000 obr/min. (efekty mieszania).



Rys. 42. Porównanie symulacji metodą DPM Model (prawe) oraz VOF Model (lewe).

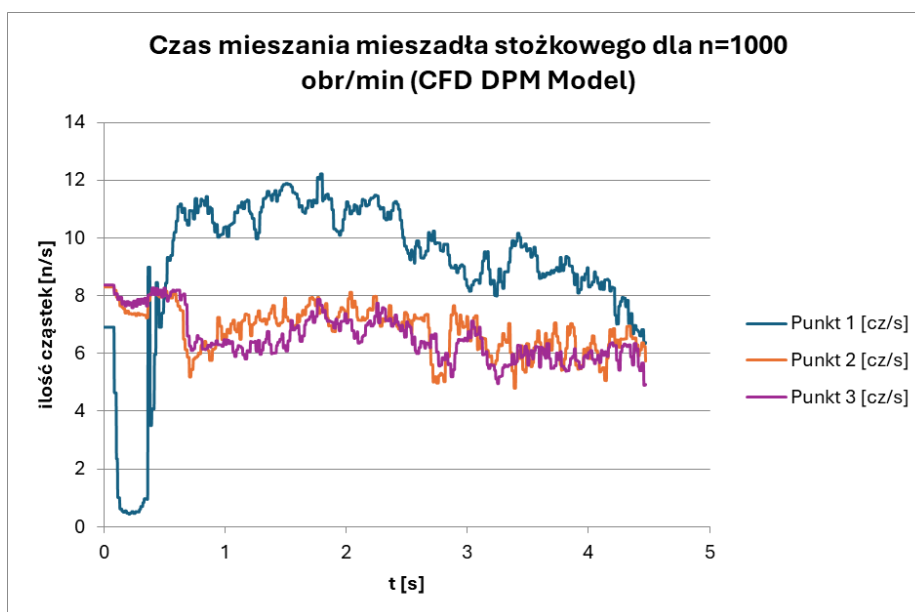
Ze względu na brak dostępu do sond konduktometrycznych, czujników OTR oraz systemów LIP, czas mieszania oceniano wyłącznie metodą wizualną na podstawie nagrań wideo.

Na rys. 43 przedstawiono lokalizację trzech punktów pomiarowych, w których rejestrowano w czasie liczbę cząstek przepływających przez przekrój pomiarowy. Punkty te rozmieszczono w różnych strefach przestrzeni roboczej mieszalnika, aby uchwycić zarówno obszary intensywnego mieszania w pobliżu mieszadła, jak i rejony o mniejszej intensywności cyrkulacji.



Rys. 43. Punkty pomiarowe, w których odczytywano przepływające przez nie cząstki w czasie.

Na rys. 44 zaprezentowano zmiany liczby cząstek w jednostce czasu dla każdego z punktów. W początkowej fazie procesu widoczny jest okres przejściowy związany z nierównomiernym rozmieszczeniem cząstek w zbiorniku. W punkcie 1, zlokalizowanym w górnej części strefy przepływu, odnotowano największe wahania intensywności przepływu cząstek, co jest efektem silnej recyrkulacji generowanej przez mieszadło. Punkty 2 i 3 położone w dalszej odległości od osi mieszadła, wskazują stabilniejsze wartości strumienia cząstek, świadczące o wolniejszym tempie homogenizacji w tych obszarach.



Rys. 44. Zmiany liczby cząstek w jednostce czasu dla poszczególnych punktów.

Modele VOF oraz Mixture (narzędzie wykorzystywane w obliczeniowej dynamice płynów do symulacji przepływów wieloskładnikowych, w których komponenty mieszają się na poziomie molekularnym) poprawnie odwzorowały morfologię powierzchni swobodnej, jednak istotnie nie doszacowały czasu potrzebnego do pełnej homogenizacji stężenia.

W przeciwieństwie do nich zastosowanie modelu DPM umożliwiło:

- analizę trajektorii markerów barwnika lub ziaren z uwzględnieniem efektów inercyjnych,
- uwzględnienie dwukierunkowej wymiany pędu pomiędzy fazą cząstek a cieczą w strefie wirnika (tzw. 2-way-coupling),
- redukcję kosztów obliczeniowych dzięki reprezentacji cząstek w postaci pakietów („parcels”).

Model DPM zaimplementowany w środowisku ANSYS Fluent stanowi zatem efektywne narzędzie do analizy układów o rozrzedzonej fazie cząstek. Łączy on realistyczny

opis kinetyki przepływu z umiarkowanym nakładem obliczeniowym, a jednocześnie zapewnia lepszą zgodność z wynikami eksperymentalnymi niż klasyczne podejścia oparte wyłącznie na polu objętościowym faz (VOF).

Ze względu na niską objętość ($< 3\%$), wpływ cząstek na właściwości mieszaniny był znikomy. Model VOF traktował je jednak jako osobne kontinuum, co skutkowało znacznym niedoszacowaniem czasu dyspersji (w symulacjach barwnik zanikał zbyt szybko).

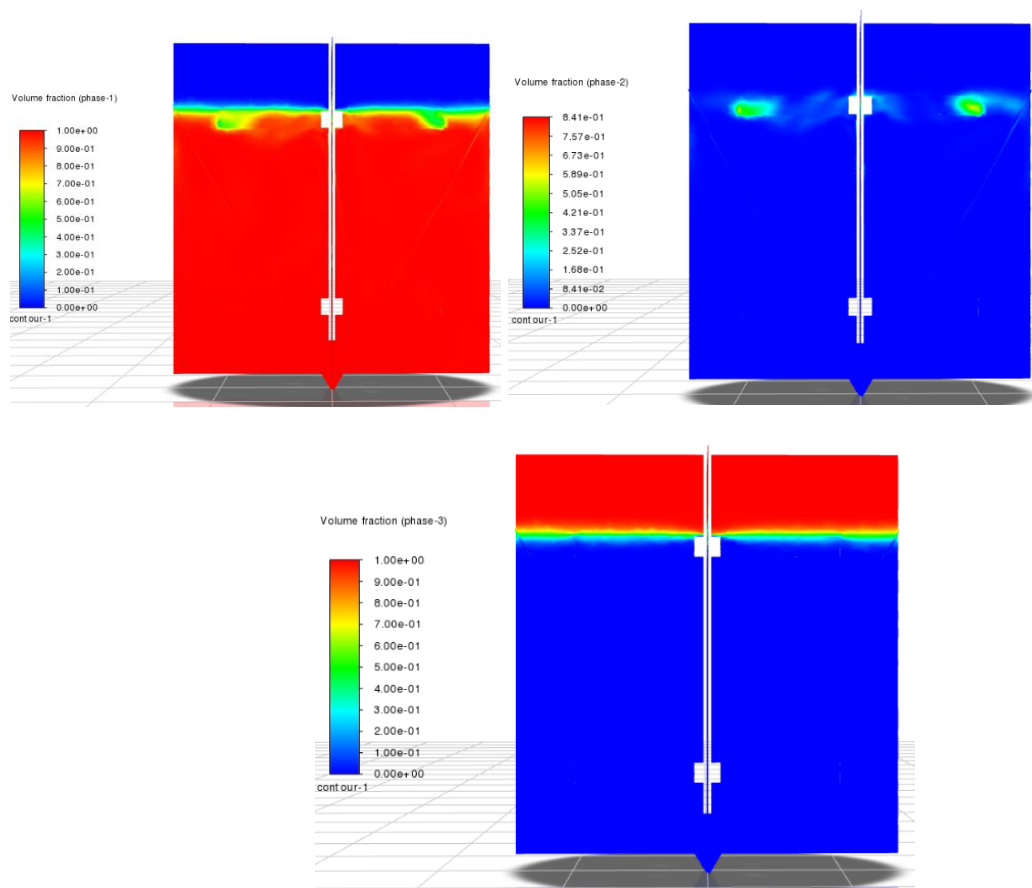
W warunkach przeprowadzonych badań model VOF:

- poprawnie odwzorował ugięcie powierzchni swobodnej oraz makroskopową recyrkulację,
- zaniżył szybkość homogenizacji barwnika/znacznika (różnica w parametrach tmt/mtm sięgała ok. 30%),
- wymagał znacznie większego nakładu obliczeniowego w porównaniu do modelu DPM (ok. pięciokrotnie dłuższy czas CPU).

Z tego względu (pomimo wysokiej jakości opisu interfejsu ciec-zgaz) model VOF okazał się mniej adekwatny do prognozowania czasu mieszania w układzie z rozrzedzoną fazą cząstek. W dalszych symulacjach jako model podstawowy przyjęto DPM, wykorzystując VOF jedynie pomocniczo, do analizy falowania powierzchni swobodnej przy skrajnych prędkościach mieszania.

Wynik modelowania VOF- mieszađło płytowe

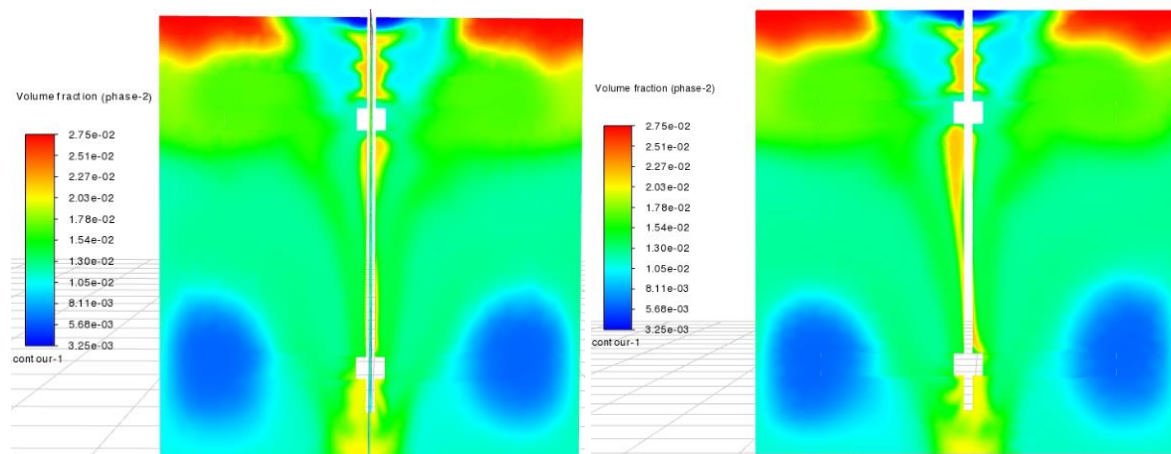
W pierwszej serii obliczeń zastosowano model VOF do odwzorowania powierzchni swobodnej i dynamiki trzech faz: inokulum (faza 1), odpadów skórzanych (faza 2) i gazu (faza 3). Wyniki po inicjalizacji przedstawiono na rys. 45 dla poszczególnych faz.



Rys. 45. Rozkład trzech faz: inokulum (faza 1), odpadów skórzanych (faza 2) i gazu (faza 3) w momencie inicjalizacji modelu VOF.

Wyniki inicjalizacji modelu VOF przedstawiają początkowy rozkład trzech faz w objętości roboczej zbiornika. Inokulum (faza 1) wypełnia niemal całą przestrzeń stanowiąc medium ciągłe. Odpady skórzane (faza 2) zlokalizowane są głównie w górnej strefie unosząc się na powierzchni inokulum. Gaz (faza 3) zajmuje obszar nad zwierciadłem cieczy, oddzielony wyraźnym interfejsem od fazy ciekłej.

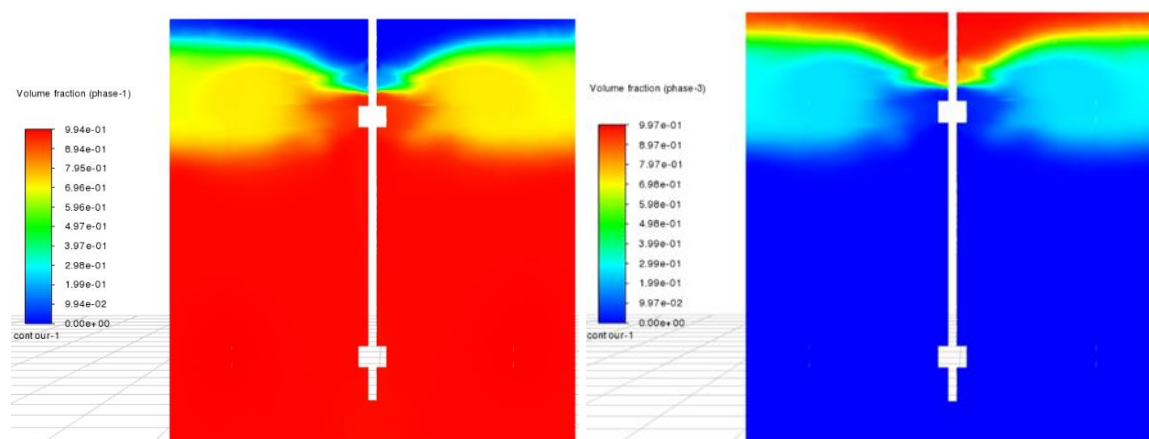
Następnie na rys. 46 przedstawiono rozkład frakcji objętościowej odpadów skórzanych po 130 sekundach mieszania w płaszczyźnie OX i OZ.



Rys. 46. Rozkład frakcji objętościowej odpadów skórzanych (faza 2) w płaszczyźnie OX (lewe) i OZ (prawe).

Po 130 sekundach od rozpoczęcia mieszania, rozkład frakcji objętościowej odpadów skórzanych ujawnia koncentrację w pobliżu łopat mieszadła oraz w strefach recyrkulacyjnych przy dnie zbiornika. Widoczna jest dominująca obecność cząstek w centralnej części zbiornika i częściowo przy powierzchni cieczy.

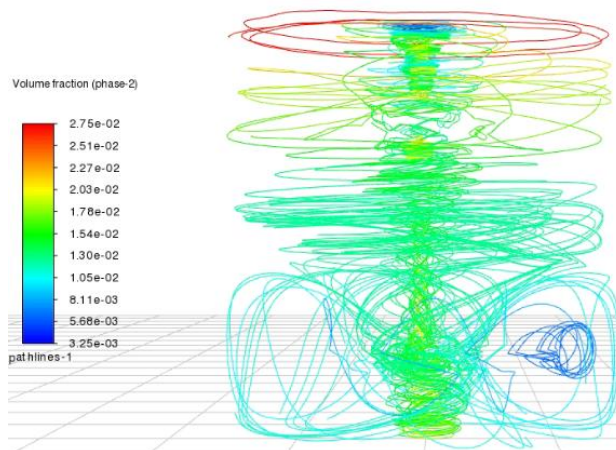
Natomiast na rys. 47 rozkład frakcji objętościowej dla inokulum (faza 1) i gazu (faza 3) po 130 sekundach w płaszczyźnie OX.



Rys. 47. Rozkład frakcji objętościowej w płaszczyźnie OX dla inokulum (faza 1) (lewe) i gazu (faza 3) (prawe).

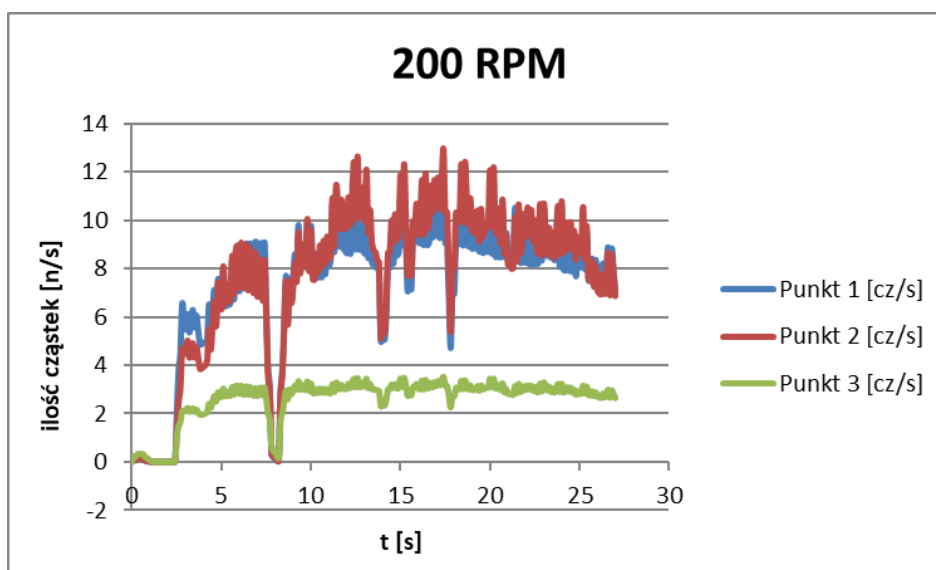
Rozkład frakcji inokulum (faza 1) wskazuje na równomierne wypełnienie przestrzeni roboczej zbiornika z niewielkimi zakłóceniami w strefach oddziaływania łopat mieszadła. Gaz (faza 3) pozostaje ograniczone do górnej części zbiornika, z wyraźnym ugięciem powierzchni swobodnej w rejonie mieszadła, wynikającym z oddziaływań hydrodynamicznych.

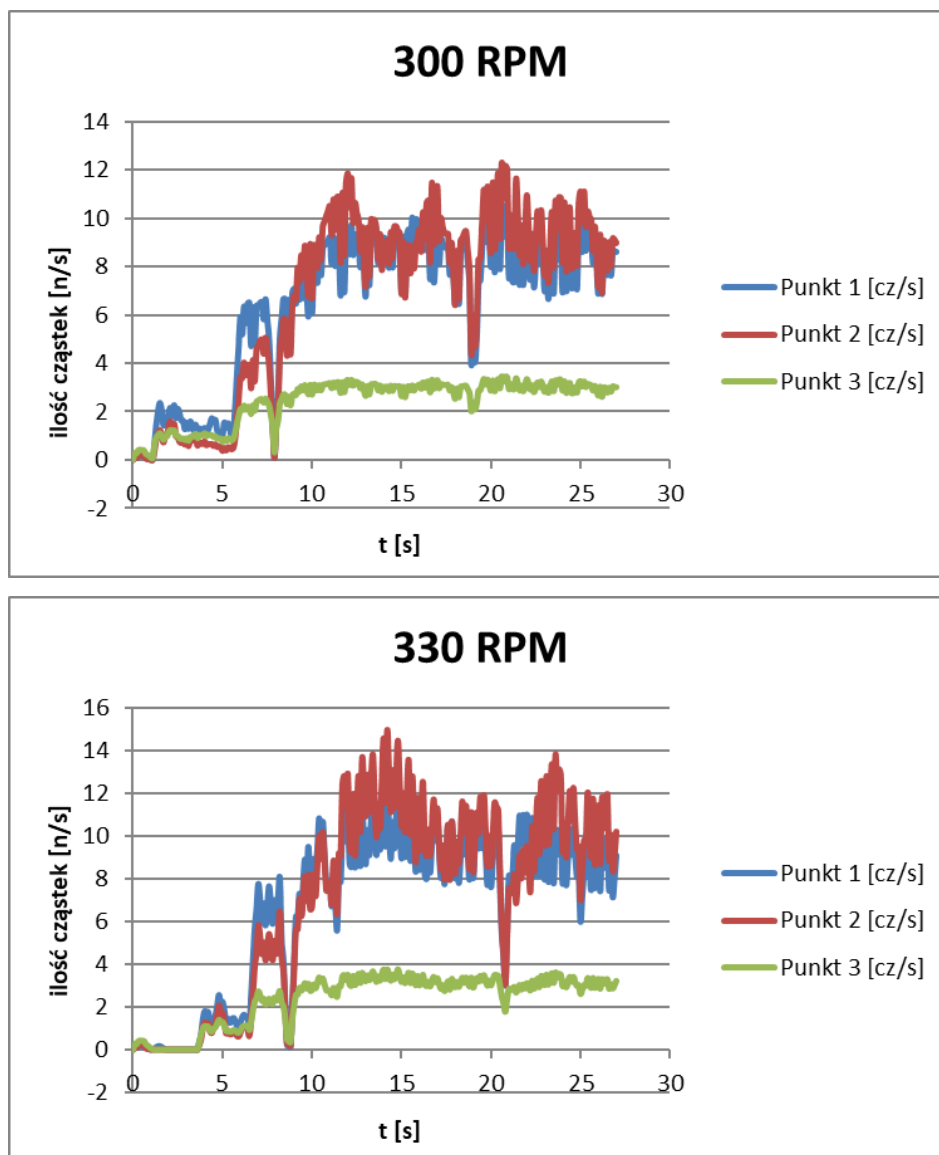
Linie wysnute prędkości odpadów skórzanych (rys. 48) obrazują dominujący strumień zstępujący w osi mieszadła, połączony z cyrkulacją ku górze wzdłuż ścian zbiornika. Układ ten wskazuje powstawanie dwóch głównych pętli recyrkulacyjnych, które odgrywają kluczową rolę w procesie dyspersji cząstek w całej objętości roboczej.



Rys. 48. Linie wysnute prędkości odpadów skórzanych po 130 sekundach.

Kolejnym etapem analizy była ocena dynamiki przepływu cząstek w trzech wybranych punktach kontrolnych. Punkty te zostały rozmieszczone w różnych rejonach przestrzeni roboczej zbiornika, co pozwala na ocenę wpływu mieszadła na równomierność dyspersji całej objętości. Na rys. 49 przedstawiono przepływ cząstek w okresie do 30 s w punktach pomiarowych (1-3) dla prędkości obrotowej 200, 300, 330 RPM.





Rys. 49. Zmiana liczby cząstek w jednostce czasu w punktach 1-3 przy prędkości obrotowej 200, 300, 330 RPM.

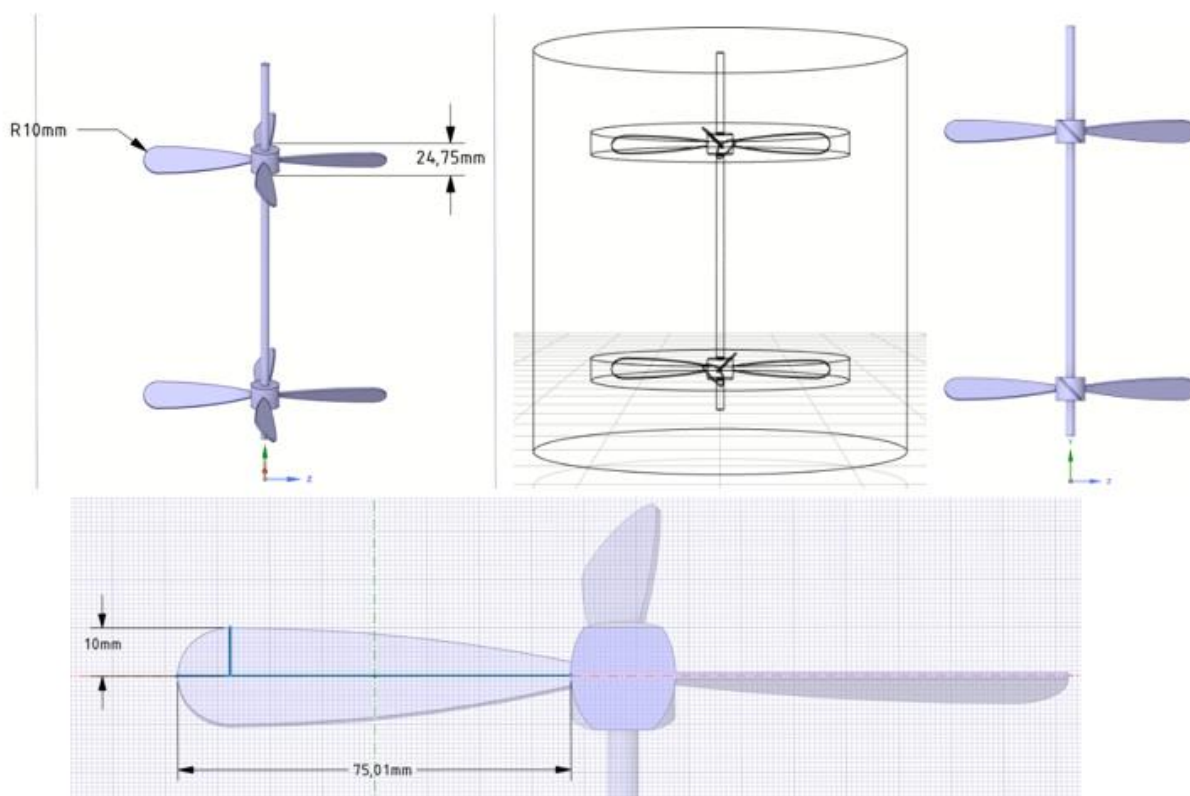
Widać, że po fazie początkowej następuje szybki wzrost przepływu cząstek w punktach 1 i 2, które stabilizują się na poziomie 7-10 cząstek/s. Punkt 3, zlokalizowany dalej od obszaru największego oddziaływania mieszadła, charakteryzuje się niższą i stabilniejszą intensywnością przepływu (ok. 3 cząstki/s). Zwiększenie prędkości obrotowej skutkuje wyraźnym wzrostem intensywności przepływu. Punkty 1 i 2 odnotowują większe wahania z maksymalnymi wartościami 10-12 cząstek/s. Punkt 3 pozostaje stabilny, choć jego średnia wartość również nieznacznie rośnie względem 200 RPM. Przy dalszym zwiększaniu prędkości obrotowej wartości maksymalne w punktach 1 i 2 sięgają już nawet 14-15 cząstek/s. Dynamika przepływu jest znacznie bardziej intensywna, o czym świadczą duże wahania chwilowych wartości. Punkt 3 utrzymuje podobny poziom (ok. 3 cząstek/s), co wskazuje na ograniczony wpływ zwiększania prędkości w jego

obszarze. Obszar działania łopat mieszadła ma decydujący wpływ na efektywność procesu mieszania, natomiast rejony bardziej odległe od osi obrotu wymagają dodatkowych mechanizmów recyrkulacji, aby uzyskać lepsze rozrowadzenie cząstek.

Optymalizacja procesu mieszania

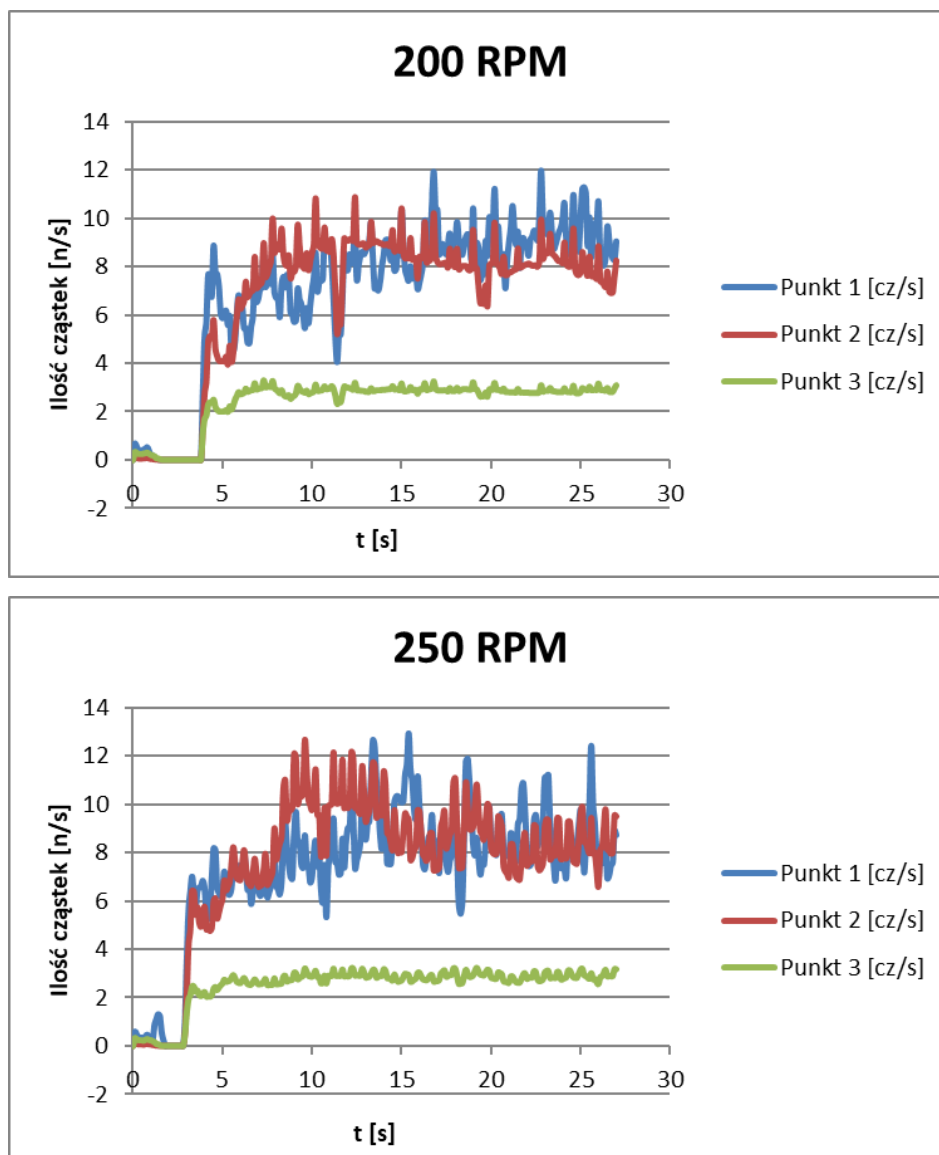
W celu optymalizacji procesu mieszania, na podstawie analizy wyników uzyskanych dla modelu Mieszadła 1 (płytowego), dokonano modyfikacji konstrukcji łopat. Klasyczne łopaty proste zastąpione zostały łopatami o kształcie motylkowym. Zmiana ta miała również na celu ograniczenie niekorzystnych zjawisk hydrodynamicznych, tj. występowanie stref stagnacji. Mieszadło tego typu sprzyja generowaniu silniejszych strumieni osiowych.

Nową geometrię mieszadła poddano obliczeniom numerycznym CFD, wykorzystując model DPM. Umożliwiło to szczegółową analizę trajektorii cząstek, rozkładu prędkości oraz pól turbulencji. Widok zmodyfikowanej konstrukcji mieszadła oraz jego umiejscowienie w zbiorniku przedstawiono na rys. 50.



Rys. 50. Geometria mieszadła z łopatami motylkowymi.

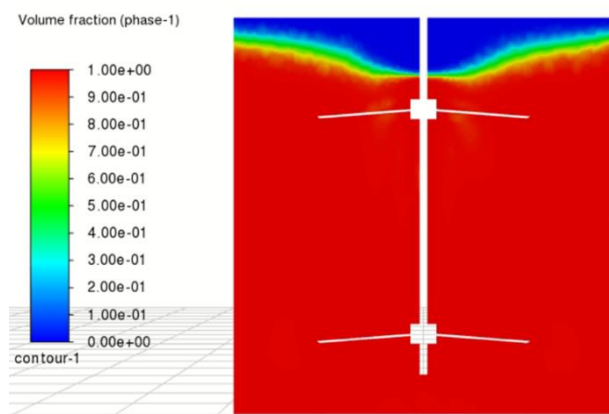
Symulacje przeprowadzono dla prędkości obrotowych 200 i 250 RPM, analizując przy tym przebiegi w tych samych trzech punktach pomiarowych. Na rys. 51 zaprezentowano wyniki intensywności mieszania dla poszczególnych punktów.



Rys. 51. Zmiana liczby cząstek w jednostce czasu dla mieszadła z łopatkami motylkowymi dla 200 RPM i 250 RPM.

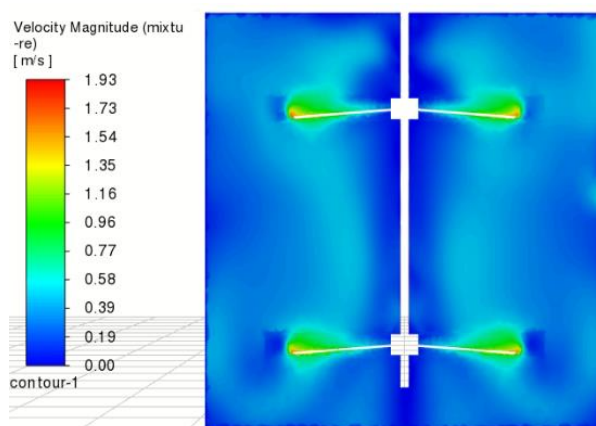
Analiza wykresów wskazuje, że przy 200 RPM system osiąga względnie stabilny poziom intensywności mieszania, jednak wyraźna poprawa obserwowana jest dla 250 RPM. Przy tej prędkości proces mieszania przebiega dynamiczniej, a wartości w punktach 1 i 2 wskazują na szybsze osiągnięcie stanu ustalonego. Punkt 3 zlokalizowany w dolnych partiach zbiornika, również charakteryzuje się lepszą stabilizacją wartości niż w przypadku mieszadła mechanicznego łopatowego (mieszadło 1).

Na rys. 52 zaprezentowano rozkład frakcji objętościowej fazy inokulum. Widoczny jest wyraźny wpływ łopatek motylkowych na kształtowanie powierzchni swobodnej, interfejs ciecz-gaz ulega zakrzywieniu w rejonie mieszadła, co świadczy o intensywnej cyrkulacji w całej objętości roboczej.



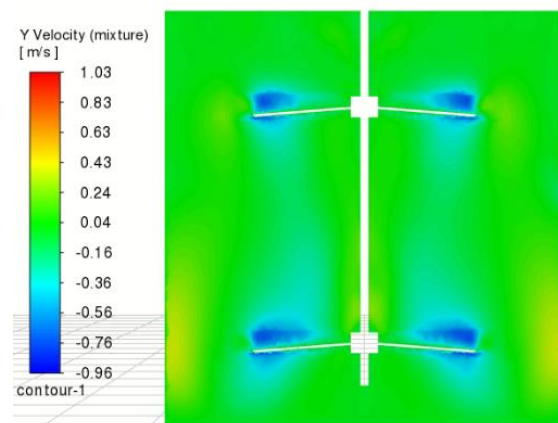
Rys. 52. Rozkład frakcji objętościowej fazy inokulum.

Natomiast na rys. 53 przedstawiono pole prędkości całkowitej. Najwyższe wartości występują w bezpośrednim sąsiedztwie końcówek łopat, skąd strumień kierowany jest zarówno ku górze, jak i ku dołowi. Potwierdza to skuteczność nowej geometrii w generowaniu obiegu osiowego.



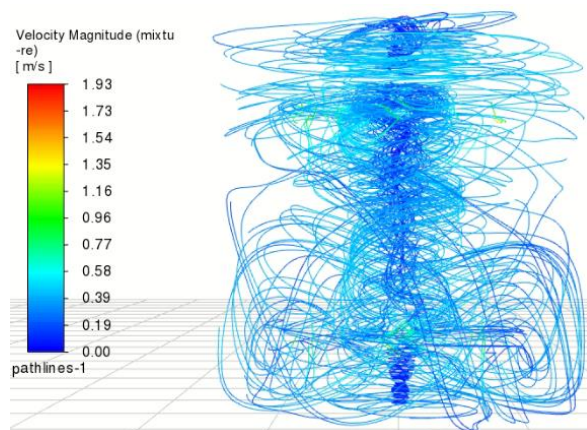
Rys. 53. Pole prędkości całkowitej mieszaniny.

Na rys. 54 ukazano składową prędkości w kierunku osi OY. Rozkład wskazuje na istnienie silnych strumieni zstępujących w osi mieszkadła oraz wznoszących się przy ścianach zbiornika. Układ ten odpowiada za powstawanie pętli recyrkulacyjnych.



Rys. 54. Pole prędkości w kierunku osi OY.

Linie wysnute prędkości zilustrowano na rys. 55, które obrazują trajektorie cząstek w polu przepływu. Widoczne są dwa dominujące obiegi recyrkulacyjne, zstępujące w osi zbiornika i wznoszące wzdłuż jego ścian. Układ ten zapewnia równomierne rozprowadzanie cząstek w całej objętości.



Rys. 55. Linie wysnute prędkości dla mieszadła z łopatkami motylkowymi.

Przeprowadzone analizy CFD wykazały, że zastosowanie łopatek o kształcie motylkowym znacząco poprawiło efektywność procesu mieszania w porównaniu z prostą konstrukcją łopatek płytowych. Uzyskano wyraźny wzrost intensywności przepływu w dolnych strefach zbiornika oraz redukcję obszarów stagnacji, które w przypadku wcześniejszej geometrii ograniczały skuteczność homogenizacji. Jednocześnie utrzymano stabilny układ recyrkulacyjny, sprzyjający równomiernemu rozprowadzaniu cząstek w całej objętości roboczej. W konsekwencji zmiana geometrii mieszadła przyczyniła się do skrócenia czasu mieszania oraz zwiększania jednorodności medium, szczególnie w zakresie średnich prędkości obrotowych (200-250 RPM).

4.7 Projekt reaktorów z mieszadłem dla procesu ciemnej fermentacji

W ramach pracy nad poprawą efektywności procesu ciemnej fermentacji i znając kluczowe aspekty wpływające na wydajność, opracowano modele geometryczne czterech reaktorów z mieszadłami. Choć znane w inżynierii procesowej, zostały po raz pierwszy zaprojektowane i przeanalizowane pod kątem ich potencjalnego zastosowania w procesie ciemnej fermentacji w skali przemysłowej. Reaktory różniły się zarówno geometrią jak i typem zastosowanego mieszadła. Każdy z wymienionych projektów został przedstawiony w formie 3D. Ujęcie to pozwoliło ocenić przydatność poszczególnych konfiguracji w warunkach beztlenowych, uwzględniając specyficzne wymagania tego procesu, tj. ograniczenie inhibicji wodorem, utrzymanie równomiernej zawiesiny substratu czy minimalizację uszkodzeń biomasy na skutek ścinania. Analiza ta łączy dotychczasowe konstrukcyjne rozwiązania z nowym kontekstem technologicznym, nadając im charakter praktycznych rekomendacji projektowych.

Opis zastosowanych konfiguracji (od lewej do prawej na rys. 56):

- Reaktor pionowy z dwoma mieszadłami łopatkowymi poziomymi - klasyczna konstrukcja cylindryczna z dwoma poziomo rozmieszczonymi mieszadłami na różnych wysokościach reaktora.

Zalety: układ ten pozwala na wykorzystanie w procesach wymagających intensywnego mieszania pulpy.

Wady: wysoki poziom ścinania - co może prowadzić do uszkodzania delikatnych struktur mikrobiologicznych i zwiększonej emisji piany.

Przydatność w procesie ciemnej fermentacji: mogą pomóc w usuwaniu wolnego wodoru z fazy ciekłej, ograniczając inhibitory akumulacji wodoru. Jednak konieczne jest zastosowanie niskich prędkości obrotowych, aby nie naruszyć integralności biomasy i nie ponosić kosztów energetycznych ponad konieczne minimum.

- Reaktor walcowy z mieszadłami śmigłowymi umieszczonymi na 4 wałach - model zakłada obecność czterech niezależnych wałów z rozmieszczonymi na różnych wysokościach mieszadłami śmigłowymi.

Zalety: pozwalają uzyskać równomierny rozkład prędkości w całej objętości mieszaniny, minimalizując strefy stagnacji i umożliwiając skuteczną cyrkulację zawiesiny. Śmigła sprzyjają utrzymaniu jednorodnej koncentracji substratu.

Wady: większa liczba elementów mechanicznych to wyższe koszty wykonania i serwisu oraz ryzyko tworzenia stref stagnacji tuż przy ścianach reaktora, jeśli geometria mieszadeł nie zostanie odpowiednio dostosowana.

Przydatność w procesie ciemnej fermentacji: układ ten jest bardzo korzystny w warunkach ciemnej fermentacji, gdyż zapewnia równomierność dystrybucji cząstek i stabilne parametry środowiska, a jednocześnie generuje umiarkowany poziom ścinania, redukując ryzyko uszkodzenia mikroorganizmów.

- Reaktor z ukośnie ustawionymi mieszadłami łopatomymi - mieszadła zostały zamontowane pod kątem względem osi pionowej, co również umożliwia dokładne mieszanie całego wsadu na każdym poziomie reaktora.

Zalety: ukośne łopaty wytwarzają połączenie przepływu osiowego i promieniowego, co sprzyja lepszemu mieszaninowi materiałów o wyższej lepkości oraz skutecznemu unoszeniu osadów. Generowany wir spiralny poprawia homogeniczność i ogranicza separację faz.

Wady: przy nieoptymalnie dobranym kącie łopat mogą powstawać strefy lokalnego natężenia ścinania lub przeciwnie, obszary słabego przepływu, co wymaga starannego doboru kąta, liczby i średnicy łopat.

Przydatność w ciemnej fermentacji: typ mieszadła sprawdzi się w fermentacji z większym udziałem frakcji stałych, ponieważ umożliwia delikatne, ale skuteczne unoszenie cząstek i utrzymanie zawiesiny w ruchu, jednocześnie zapewniając umiarkowaną wymianę.

- Reaktor z mieszadłem łopatomym lub śrubowym - zastosowano pionowo ustawione mieszadło, którego zadaniem jest równomierne wymieszanie całej objętości wsadu, w tym gromadzącego się na dnie osadu.

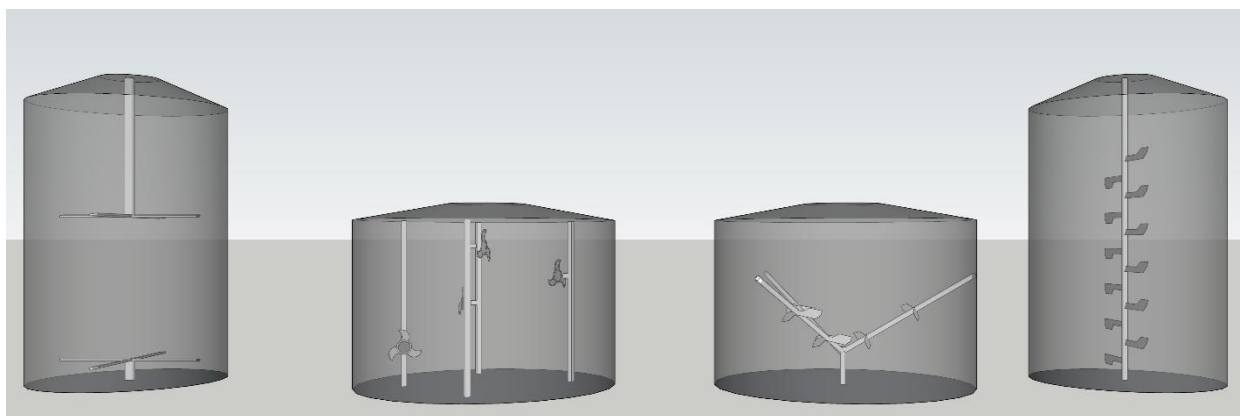
W przypadku zastosowania mieszadła śrubowego zapewni przemieszczanie osadu w kierunku pionowym i zapewni jego ciągłe unoszenie. Konstrukcja tego typu wykazuje wysoką skuteczność w warunkach beztlenowych, gdzie zachodzi ryzyko sedymentacji.

Zalety: mieszadło ślimakowe wytwarza silny jednokierunkowy przepływ, skutecznie zapobiegając sedymentacji osadów nawet przy niskich obrotach. Charakteryzuje się bardzo niskim współczynnikiem ścinania.

Wady: Ograniczone zdolności do dyspersji gazu - mogą wymagać dodatkowego wprowadzania gazu inertnego lub mechanicznego odgazowania, by usunąć gromadzący się wodór.

Przydatność do ciemnej fermentacji: idealny dla beztlenowych układów fermentacyjnych, szczególnie tych z dużym ładunkiem zawieszin lub biomasą ziarnistą, zapewnia stabilne warunki hydrodynamiczne i minimalizuje stres mechaniczny komórek.

Zastosowane mieszadła są łatwe w obsłudze, konserwacji i czyszczeniu.



Rys. 56. Projekt reaktorów z czterema różnymi układami mieszania dla procesu ciemnej fermentacji.

5 Analiza wydajności i opłacalności produkcji wodoru z różnych substratów w procesie ciemnej fermentacji

W niniejszym rozdziale przedstawiono analizę ekonomiczną produkcji wodoru z wykorzystaniem różnych substratów organicznych, ze szczególnym uwzględnieniem strużyny chromowej z przemysłu garbarskiego oraz odpadów pochodzenia roślinnego. Badania przeprowadzono w skali laboratoryjnej, przy założeniu przetworzenia 1 tony mieszaniny substratów. W tabeli 19 przedstawiono przyjęte do analizy ceny substratów. Zebrane dane posłużyły do oceny nie tylko wydajności produkcji wodoru (mierzonej objętościowo i masowo), lecz także rentowności ekonomicznej procesu.

Analiza ekonomiczna dla różnego składu mieszanki substratów

Z analiz, które przedstawiono w tab. 19 i 20 wynika, że największy zysk finansowy odnotowano dla mieszaniny 10% słomy pszennej i 90% strużyny chromowej wynoszący prawie 601,0 PLN. Była to jednocześnie mieszanka o najmniejszej produkcji wodoru (0,3585 m³; 32,22 g). Wariant 50% strużyny chromowej i 50% słomy pszennej dostarczył najwięcej wodoru (0,9602 m³; 86,30 g), jednak zysk wyniósł już tylko 199,7 PLN (co wynika z mniejszych unikniętych kosztów utylizacji strużyn 350 PLN w stosunku do 630 PLN). Wariant 100% okazał się nieopłacalny - koszty sięgały 312,5 PLN, końcowy efekt finansowy przyniósł stratę na poziomie 307,7 PLN, mimo że uzyskano względnie dużo wodoru (0,7788 m³; 69,97g).

Tab. 19. Analiza kosztów poszczególnych substratów.

Substrat	Słoma pszenna (koszt PLN)	Strużyna chromowa (oszczędność PLN)
90% strużyna chromowa/ 10% słomy	31,25	630,0
80% strużyna chromowa/ 20% słomy	62,50	560,0
50% strużyna chromowa/ 50% słomy	156,25	350,0
100% Słoma	312,50	0

Tab. 20. Analiza ekonomiczna dla poszczególnych mieszanek substratów.

Substrat	Objętość wygenerowanego wodoru (m ³)	Ilość wodoru (g)	Cena sprzedaży wodoru (PLN/kg)	Potencjalny przychód (PLN)	Koszty (PLN)	Zysk/Strata (PLN)
90% strużyna chromowa/ 10% słomy	0,3585	32,22		2,22	-598,75	600,97
80% strużyna chromowa/ 20% słomy	0,7413	66,61	69	4,60	-497,50	502,10
50% strużyna chromowa/ 50% słomy	0,9602	86,30		5,95	-193,75	199,70
100% Słoma	0,7788	69,97		4,83	312,50	-307,67

Analiza ekonomiczna substratów stosowanych w procesie ciemnej fermentacji wykazała istotne różnice w ich opłacalności. Słoma, jako surowiec wymagający zakupu, generuje wysokie koszty wejściowe, których nie rekompensują przychody ze sprzedaży wodoru, co czyni ten wariant najmniej korzystnym. Odmiennie przedstawia się sytuacja w przypadku strużyny chromowej, będącej odpadem produkcyjnym firmy Bader Polska. Jej obecne zagospodarowanie wiąże się z koniecznością odpłatnego odbioru w wysokości 700 zł/t. Oznacza to, że wykorzystanie jej jako substratu pozwala nie tylko uniknąć kosztów utylizacji, ale również generować dodatkowy zysk ze sprzedaży wodoru. W analizie różnych wariantów mieszanin najbardziej zrównoważony okazał się układ mieszaniny 50:50 (strużyna chromowa:słoma), łączący stabilność procesu z umiarkowanymi kosztami. Natomiast największy potencjał zysku osiągnięto przy 90% udziale strużyny chromowej, co wynika z pełnego wykorzystania odpadu i eliminacji kosztów jego odbioru.

Przeprowadzona, wg wstępnej oceny, analiza ekonomiczna zastosowania obróbki wstępnej substratów wykazała, iż ze względu na wysokie koszty chemikaliów oraz energii cieplnej, proces ten jest nieopłacalny w odniesieniu do uzyskanych ilości wodoru.

Wykonana analiza techniczno-ekonomiczna opiera się na danych uzyskanych z badań przeprowadzonych w warunkach laboratoryjnych, co wiąże się z możliwością wystąpienia większego marginesu błędu. Mimo to obecna sytuacja zakładu wskazuje na generowanie strat wynikających z konieczności ponoszenia opłata za odbiór odpadów garbarskich. Wdrożenie procesu ciemnej fermentacji z wykorzystaniem odpadów jako substratu umożliwia istotną redukcję kosztów związanych z ich utylizacją. Co więcej, produkcja wodoru w tym procesie stwarza dodatkowe źródła przychodów poprzez jego sprzedaż, co pozytywnie wpływa na ogólny bilans finansowy.

6 Podsumowanie i wnioski końcowe

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej opracowano oraz zweryfikowano eksperymentalnie technologię produkcji wodoru z odpadów garbarskich w postaci strużyn chromowych z zastosowaniem procesu ciemnej fermentacji. Celem badań było określenie wpływu szeregu czynników technologicznych i operacyjnych na efektywność procesu ciemnej fermentacji, tj.: składu substratu, obecności kosubstratów lignocelulozowych, rodzaju i intensywności mieszania, obróbki wstępnej substratów (termicznej i chemicznej), rozdrobnienia, a także warunków fizykochemicznych procesu (pH, temperatury). Proces opisano z wykorzystaniem modelu Gompertza, natomiast analizę przepływu i dystrybucji substratu przeprowadzono przy użyciu modelowania CFD. Dodatkowo przeprowadzono analizę ekonomiczną poszczególnych wariantów technologicznych, uwzględniając zarówno koszty substratów, ich przygotowania, jak i potencjalne przychody z tytułu produkcji wodoru oraz oszczędności wynikające z ograniczenia kosztów utylizacji odpadów.

Wyniki przeprowadzonych badań wykazały możliwość efektywnego wykorzystania odpadów garbarskich w postaci strużyn chromowych jako substratu w procesie ciemnej fermentacji w celu generowania wodoru, potwierdzając jednocześnie znaczenie odpowiedniej konfiguracji warunków procesowych oraz zastosowania inżynierii procesowej (mieszanie, CFD) dla optymalizacji całego systemu.

Przeprowadzone badania pozwalają na przedstawienie poniższych wniosków końcowych:

- 1) Odpady garbarskie w postaci strużyn chromowych stanowią efektywny kosubstrat do ciemnej fermentacji, umożliwiając produkcję wodoru przy jednoczesnym ograniczeniu kosztów ich utylizacji.
- 2) Najwyższą wydajność osiągnięto dla mieszaniny strużyny chromowej i słomy pszennej (50:50), potwierdzając korzystny wpływ kosubstratów na dynamikę fermentacji. Ten optymalny efekt synergii wskazuje na znaczenie bilansu C/N i komplementarnego składu substratów w osiąganiu wysokiej aktywności mikroflory fermentacyjnej oraz wydajności generowanego wodoru.
- 3) Zastosowanie obróbki wstępnej, szczególnie kwasowej, znacząco poprawia biodostępność substratów i skraca czas adaptacji procesu, choć jej wysokie koszty mogą ograniczać opłacalność zastosowania w skali przemysłowej.

- 4) Mieszanie substratów znacząco zwiększa wydajności fermentacji. Pozwala na ponad 5-krotną poprawę uzysku wodoru w porównaniu do wariantów bez stosowania procesu mieszania.
- 5) Rozdrobnienie substratu do frakcji <1 mm skutkuje wzrostem wydajności i szybkości produkcji wodoru, poprawiając dostępność substratu dla mikroorganizmów oraz intensyfikując fermentację.
- 6) Model Gompertza okazał się skutecznym narzędziem do opisu kinetyki procesu, umożliwiając dokładną analizę wpływu substratów i warunków na dynamikę produkcji wodoru.
- 7) Analiza ekonomiczna wykazała, że największy zysk uzyskiwano przy wykorzystaniu mieszaniny 90% strużyny chromowej i 10% słomy pszennej (ponad 600 PLN/t), co wynikało z uniknięcia kosztów utylizacji odpadu i umiarkowanych nakładów surowcowych.
- 8) Opracowany model CFD oparty na metodzie DPM stanowi skuteczne narzędzie do analizy zjawisk hydrodynamicznych w reaktorach mieszających stosowanych w procesie ciemnej fermentacji. Model ten pozwala na realistyczne odwzorowanie trajektorii cząstek, a tym samym na ilościową ocenę dynamiki mieszania w warunkach zbliżonych do rzeczywistych.
- 9) Weryfikacja eksperymentalna przeprowadzona na podstawie nagrań wideo, rzeczywistych układów wykazała wysoką zgodność trendów pomiędzy symulacjami a obserwacjami. Szczególnie dobrze odwzorowane zostały układy recyrkulacji oraz zmiany prędkości mieszania.
- 10) Porównanie różnych geometrii mieszadeł potwierdziło istotny wpływ kształtu łopat na efektywność procesu. Zastosowanie mieszadła o łopatach motylkowych (mieszadło 3) pozwoliło na redukcję stref stagnacji.
- 11) Modyfikacja geometrii łopat przyczyniła się do poprawy jednorodności przepływu oraz skrócenia czasu mieszania, co zostało potwierdzone zarówno obliczeniami numerycznymi, jak i obserwacjami eksperymentalnymi. Szczególnie korzystne efekty zaobserwowano w zakresie średnich prędkości obrotowych (200-250 RPM).

- 12) Zastosowana metodyka modelowania umożliwia nie tylko ocenę efektywności poszczególnych konstrukcji mieszadeł, lecz także może stanowić podstawę do dalszej optymalizacji reaktorów fermentacyjnych. W perspektywie praktycznej, oznacza to możliwość ograniczenia liczby kosztownych badań eksperymentalnych oraz skrócenie czasu projektowania nowych układów technologicznych.
- 13) Opracowana technologia wpisuje się w założenia gospodarki o obiegu zamkniętym oraz strategii zrównoważonego rozwoju, oferując realną możliwość transformacji odpadu przemysłowego w produkt energetyczny.

W dalszych badaniach planowane jest przeanalizowanie innych kombinacji substratów i kosubstratów, w tym szczególnie odpadów pochodzenia spożywczego i rolniczego, co może przyczynić się do dalszej optymalizacji stosunku C/N oraz poprawy wydajności fermentacji. Istotne będzie również przeprowadzenie badań pilotażowych w rzeczywistych warunkach przemysłowych, które pozwolą na weryfikację wyników uzyskanych w skali laboratoryjnej oraz ocenę stabilności procesu w dłuższym horyzoncie czasowym. Dalszy rozwój technologii powinien uwzględnić integrację zautomatyzowanych systemów sterowania parametrami procesowymi, tj. pH, temperatura czy intensywność mieszania, co pozwoli na dynamiczne dostosowanie warunków fermentacji do zmiennych właściwości wsadu.

W celu zwiększenia efektywności energetycznej zaleca się rozważenie wdrożenia fermentacji w układzie dwustopniowym, łączącym ciemną fermentację z fermentacją metanową, co umożliwi maksymalizację odzysku energii z biomasy i może znacząco podnieść opłacalność całego systemu. Z uwagi na obecność związków chromu w pofermencie, konieczne będzie przeprowadzenie szczegółowej oceny środowiskowej pozostałości pofermentacyjnych oraz możliwości ich dalszego zagospodarowania (np. w nawozach).

Wskazane jest również, dla kompleksowej oceny wpływu wdrożenia technologii, przeprowadzenie pełnej analizy cyklu życia (LCA).

Wykaz rysunków

- Rys. 1. Skład chemiczny surowej skóry.
- Rys. 2. Proces przetwarzania skór- schemat ogólny.
- Rys. 3. Schemat wykorzystania odpadów generowanych w procesie przetwarzania skór. Modyfikacja ze źródła: Joanna Alvarez, Magdalena Panek: Ocena możliwości zastosowania odpadowego włókna kolagenowego w technologii wytwarzania materiałów skóropodobnych. *Technologia i Jakość Wyrobów* 62, 2017. Na rysunku w drugim kwadracie odpady skórzane
- Rys. 4. Zawartość chromu w skórze gotowej, stałych odpadach i ściekach.
- Rys. 5. Strużyny: chromowe (lewa) i niechromowe (prawa)- źródło własne.
- Rys. 6. Dwoina- źródło własne.
- Rys. 7. Cyplowiny surowca niechromowego (lewa) i chromowego (prawa) -źródło własne.
- Rys. 8. Cyplowiny suche- źródło własne.
- Rys. 9. Pył- źródło własne.
- Rys. 10. Przychód roczny ze skór samochodowych w latach 2019-2030.
- Rys.11. Główna lokalizacja firmy Bader Polska Sp. z o.o. w Bolesławcu.[źródło: <https://praca-bader.pl/o-nas/>]
- Rys. 12. Ogólny schemat dwuetapowej fermentacji wodorowo-metanowej na podstawie źródła Za-mojska-Jaroszewicz A., Szewczyk K.W., Wytwarzanie wodoru i metanu z odpadów z produkcji biopaliw. *Nauka Przyroda Technologie*, 2011, https://www.npt.up-poznan.net/pub/art_5_51.pdf
- Rys. 13. Schemat szlaków metabolicznych z przedstawieniem produktów procesu ciemnej fermentacji.
- Rys. 14. Instalacja do przeprowadzania procesu ciemnej fermentacji
- Rys. 15. Instalacja do przeprowadzenia procesu ciemnej fermentacji: 1- system kontrolujący temperaturę w zbiorniku z reaktorami; 2- zbiornik z reaktorami do ciemnej fermentacji; 3- zawór trójdrożny; 4- system pomiaru gazu; 5- zawór do poboru gazu
- Rys. 16. Główny substrat w procesie ciemnej fermentacji- strużyna chromowa.
- Rys. 17. Kosubstrat - słoma pszenna.
- Rys. 18. Analiza porównawcza substratów.
- Rys. 19. Krzywe kinetyczne z zastosowaniem modelu Gompertza- analiza porównawcza substratów.
- Rys. 20. Analiza porównawczej składu mieszaniny substratów.
- Rys. 21. Krzywe kinetyczne z zastosowaniem modelu Gompertza -analiza porównawcza składu mieszaniny substratów.

Rys. 22. Podsumowanie objętość wygenerowanego wodoru dla strużyny chromowej (Cr), słomy oraz kosubstratu 1:1 w ciemnej fermentacji.

Rys. 23. Analiza porównawcza substratów- plewy oraz kosubstrat (plewy:strużyna chromowa).

Rys. 24. Analiza wpływu obróbki substratu na wydajność generowanego wodoru.

Rys. 25. Krzywe kinetyczne z zastosowaniem modelu Gompertza - analiza wpływu obróbki substratu na wydajność generowanego wodoru.

Rys. 26. Analiza wpływu rozdrobnienia substratu.

Rys. 27. Krzywe kinetyczne z zastosowaniem modelu Gompertza- analiza wpływu rozdrobnienia na wydajność wodoru.

Rys. 28. Analiza wpływu mieszania.

Rys. 29. Krzywe kinetyczne z zastosowaniem modelu Gompertza- analiza wpływu mieszania.

Rys. 30. Analiza wpływu mieszania na wydajność wodoru z użyciem mieszanki substratów.

Rys. 31. Analiza wpływu mieszania na wydajność generowanego wodoru z użyciem różnych metod mieszania.

Rys. 32. Krzywe kinetyczne z zastosowaniem modelu Gompertza- analiza wpływu różnych metod mieszania.

Rys. 33. Projekt mieszadła z dnem stożkowym (Autorzy: Artur Łużyński, Bartosz Pietrzykowski, Piotr Najdowski)

Rys. 34. Projekt 3D mieszadła z dnem stożkowym.

Rys. 35. Projekt reaktora (Autorzy: Artur Łużyński, Bartosz Pietrzykowski, Piotr Najdowski)

Rys. 36. Rysunek techniczny mieszadła płytowego (Autorzy: Artur Łużyński, Bartosz Pietrzykowski, Piotr Najdowski)

Rys. 37. Model 3D mieszadła płytowego.

Rys. 38. Siatka polyhedralna dla mieszadła stożkowego.

Rys. 39. Siatka polyhedralna dla mieszadła płytowego

Rys. 40. Wpływ mieszania na stan mieszaniny w zakresie prędkości obrotowej 0-800 obr/min. (brak skutecznego mieszania).

Rys. 41. Wpływ mieszania na stan mieszaniny w zakresie prędkości obrotowej 1000 obr/min. (efekty mieszania).

Rys. 42. Porównanie symulacji metodą DPM Model (prawe) oraz VOF Model (lewe).

Rys. 43. Punkty pomiarowe, w których odczytywano przepływające przez nie cząstki w czasie.

Rys. 44. Zmiany liczby cząstek w jednostce czasu dla poszczególnych punktów.

Rys. 45. Rozkład trzech faz: inokulum (faza 1), odpadów skórzanych (faza 2) i gazu (faza 3) w momencie inicjalizacji modelu VOF.

Rys. 46. Rozkład frakcji objętościowej odpadów skórzanych (faza 2) w płaszczyźnie OX (lewe) i OZ (prawe).

Rys. 47. Rozkład frakcji objętościowej w płaszczyźnie OX dla inokulum (faza 1) (lewe) i gazu (faza 3) (prawe).

Rys. 48. Linie wysnute prędkości odpadów skórzanych po 130 sekundach.

Rys. 49. Zmiana liczby cząstek w jednostce czasu w punktach 1-3 przy prędkości obrotowej 200, 300, 330 RPM.

Rys. 50. Geometria mieszadła z łopatkami motylkowymi.

Rys. 51. Zmiana liczby cząstek w jednostce czasu dla mieszadła z łopatkami motylkowymi dla 200 RPM i 250 RPM.

Rys. 52. Rozkład frakcji objętościowej fazy inokulum.

Rys. 53. Pole prędkości całkowitej mieszaniny.

Rys. 54. Pole prędkości w kierunku osi OY.

Rys. 55. Linie wysnute prędkości dla mieszadła z łopatkami motylkowymi.

Rys. 56. Projekt reaktorów z czterema różnymi układami mieszania dla procesu ciemnej fermentacji.

Wykaz tabel

Tab. 1. Przykładowe parametry strużyn- źródło własne.

Tab. 2. Średnie przykładowe parametry ścieków powstających podczas procesów garbowania skór.

Tab. 3. Europejski katalog odpadów.

Tab. 4. Porównanie wartości opałowej paliw.

Tab. 5. Zawartość suchej masy (S.M.) oraz suchej masy organicznej (S.M.O.) dla poszczególnych rodzajów strużyn.

Tab. 6. Szybkość produkcji i wydajność wodoru w analizie porównawczej substratów.

Tab. 7. Parametry modelu Gompertza dla analizy porównawczej substratów.

Tab. 8. Wydajność oraz szybkość produkcji wodoru analizy porównawczej składu mieszaniny substratów.

Tab. 9. Parametry modelu Gompertza dla analizy porównawczej składu mieszaniny substratów.

Tab. 10. Wydajność oraz szybkość produkcji wodoru analizy wpływu obróbki substratu na wydajność generowanego wodoru.

Tab. 11. Parametry modelu Gompertza dla analizy wpływu obróbki substratu na wydajność generowanego wodoru.

Tab. 12. Wydajność oraz szybkość produkcji wodoru analizy wpływu rozdrobnienia substratu.

Tab. 13. Parametry modelu Gompertza dla analizy wpływu rozdrobnienia.

Tab. 14. Wydajność oraz szybkość produkcji wodoru analizy wpływu mieszania.

Tab. 15. Analiza fizykochemiczna inokulum przed i po przeprowadzonym procesie ciemnej fermentacji.

Tab. 16. Parametry modelu Gompertza dla analizy wpływu mieszania.

Tab. 17. Wydajność oraz szybkość produkcji wodoru analizy wpływu różnych metod mieszania.

Tab. 18. Parametry modelu Gompertza dla analizy wpływu różnych metod mieszania.

Tab. 19. Analiza kosztów poszczególnych substratów.

Tab. 20. Analiza ekonomiczna dla poszczególnych mieszanek substratów.

7 Bibliografia

1. **Jiang H., Liu J., Han W.**, *The status and developments of leather solid waste treatment: A mini-review*. Waste Management & Research, 2016, <https://doi.org/10.1177/0734242X1663377>
2. **Praca zbiorowa**, *Poradnik garbarza*. Warszawa, PWT, 1953
3. **Duperriez F., Poncet T., Lety R., Kulińska I., Kosińska K., Mikulska H., Prygiel M., Sadowski T.**, *Przewodnik wprowadzania systemu zarządzania środowiskowego w garbarniach*. AFNOR: Paris, France, 2009, Available online: http://www1.ips.lodz.pl/www/przewodniki/przewodnik_garbarnie.pdf
4. **Orlita A.**, *Microbial biodeterioration of leather and its control: A review*, International Biodeterioration & Biodegradation, 2004, 53, [https://doi.org/10.1016/S0964-8305\(03\)00089-1](https://doi.org/10.1016/S0964-8305(03)00089-1)
5. **Persz T., Iwanowski J.**, *Garbarstwo cz. I.*, Warszawa: Wydawnictwo przemysłu lekkiego i spożywczego, 1965
6. **Lama A.**, *The impact of the leather manufacturing process on bacterial growth*, Doctoral thesis, Northampton : Univeristy of Northampton, 2010, <https://pure.northampton.ac.uk/en/studentTheses/the-impact-of-the-leather-manufacturing-process-on-bacterial-grow-2>
7. **Kolomaznik K., Adamek M., Andel I., Uhlirova M.**, *Leather waste—Potential threat to human health, and a new technology of its treatment*, Journal of Hazardous Materials, 2008, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.070>
8. **European Commission (EC) Integrated Pollution Prevention Control (IPPC)**, *Reference Document on Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Leather*, EC-IPPC, 2013
9. **Naviglio B., Florio C., Caracciolo D., Gambicorti T., Aveta R., Girardi V., Scotti M.**, *The characterization of volatile organic compounds (VOC) in Wet-White and metal free leather*. IULTCS Congress Dresden. 2019
10. **Bosnic M., Buljan J., Daniels R.P.**, *Pollutants in Tannery Effluents. Definition and Environmental Impact. Limits for Discharge into Water Bodies and Sewers*, Regional Programme for pollution control in the tanning industry in South-East Asia. 2000
11. **Rodziewicz O.** *Podstawy technologii garbarstwa*. Radom : WSI, 1984
12. **Persz T., Iwanowski J.**, *Garbarstwo cz.II.*, Warszawa : Wydawnictwo przemysłu lekkiego i spożywczego, 1966
13. **Sienkiewicz K.J.**, *Fizykochemia wyprawy skór*. Warszawa : WNT, 1986
14. **Kanagaraj J., Senthilvelan T., Panda R.C., Kavitha S.**, *Eco-friendly waste management strategies for greener environment towards sustainable development in leather industry: A comprehensive review*, Journal of Cleaner Production, 89, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.11.013>
15. **Kanagaraj J., Velappan K.C., Chandra Babu N.K., Sadulla S.**, *Solid wastes generation in the leather industry and its utilization for cleaner environment-a review*, Journal of Scientific & Industrial Research, 2006, <https://doi.org/10.1002/chin.200649273>
16. **Hu J., Xiao Z., Zhou R., Deng W., Wang M., Ma S.**, *Ecological utilization of leather tannery waste with circular economy model*, Journal of Cleaner Production, 2011, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2010.09.018>
17. **Blowes D.**, *Environmental chemistry. Tracking hexavalent Cr in groundwater.*, Science, 2002, DOI:10.1126/science.1070031
18. **Celary P., Sobik-Szołtysek J.**, *Vitrification as an alternative to landfilling of tannery sewage sludge*, Waste Management , 2014, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.08.022>
19. **Velusamy M., Chakali B., Ganesan S., Tinwala F., Shanmugham Venkatachalam S.**, *Investigation on pyrolysis and incineration of chrome-tanned solid waste from tanneries for*

effective treatment and disposal: An experimental study, Environmental Science and Pollution Research, 2019, DOI: [10.1007/s11356-019-07025-6](https://doi.org/10.1007/s11356-019-07025-6)

20. Navarro D. , Wu J., Lin W., Fullana P., Palmer P., Puig R., *Life cycle assessment and leather production*, Journal of Leather Science and Engineering, 2020, 2, DOI:[10.1186/s42825-020-00035-y](https://doi.org/10.1186/s42825-020-00035-y)

21. Barceloux D.G., *Chromium*, Journal of Toxicology: Clinical Toxicology, 1999, 37, <https://doi.org/10.1081/CLT-100102418>

22. Oruko R., Selvarajan R., Ogola H.J.O., Edokpayic J.N., Odiyo J.O., *Contemporary and future direction of chromium tanning and management in sub Saharan Africa tanneries*, Process Safety and Environmental Protection. 2020, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.11.013>

23. Fela K., Wieczorek-Ciurowa K. , Konopka M., Wozny Z., *Present and prospective leather industry waste disposal*, Polish Journal of Chemical Technology, 2011, <http://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-article-BPS3-0020-0044>

24. Pati A., Chaudhary R., Subramani S.A., *A Review on Management of Chrome-tanned Leather Shavings: A Holistic Paradigm to Combat the Environmental Issues*, Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21, 11266-11282, DOI: [10.1007/s11356-014-3055-9](https://doi.org/10.1007/s11356-014-3055-9)

25. Domański W., Surgiewicz J., *Zagrożenia chemiczne w procesie garbarskim*, Bezpieczeństwo pracy, 2001, <https://bibliotekanauki.pl/articles/180617>

26. Altun S., Yasar F., *Biodiesel Production from Leather Industry Wastes as an alternative Feedstock and its use in Diesel engines*, Energy Exploration & Exploitation, 31, 2013, DOI: [10.1260/0144-5987.31.5.759](https://doi.org/10.1260/0144-5987.31.5.759)

27. Bacardit A. , Bartoli E., Borrás M.D., Morera J.M., Olle L., *Minimization of the Environmental Impact of Chrome Tanning: A New Process with High Chrome Exhaustion*, Chemosphere. 2007, DOI: [10.1016/j.chemosphere.2007.05.086](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.05.086)

28. Pahlawan I.F., Sutiasmi S., Griyanitasari G., *Hydrolysis of leather shavings waste for protein binder*, IOP Conference Series: Earth and Environmental Science 2019, DOI:[10.1088/1755-1315/230/1/012083](https://doi.org/10.1088/1755-1315/230/1/012083)

29. Sas, maz S. , Karaagaç B., Uyanık N., *Utilization of chrome-tanned leather wastes in natural rubber and styrene-butadiene rubber blends*, Journal of Material Cycles and Waste Management, 2019, DOI: [10.1007/s10163-018-0775-9](https://doi.org/10.1007/s10163-018-0775-9)

30. Nogueira F.G., Castro I.A., Bastos A.R.R., Souza G., Carvalho J.G., Oliveira L.C., *Recycling of solid waste rich and organic nitrogen from leather industry: Mineral nutrition of rice plants*, Journal of Hazardous Materials, vol.186, 2011, pages 1064-1069, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.111>

31. Kuligowski K., Cenian A., Konkol I., Swierczek L., Chojnacka K., Izydorczyk G., Skrzypczak D., Bandrów P., *Application of Leather Waste Fractions and Their Biochars as Organic Fertilisers for Ryegrass Growth, Agri-Environmental Aspects and Plants Response Modelling*, Energies 2023, 16, 3883. <https://doi.org/10.3390/en16093883>

32. Kuligowski K., Skrzypczak D., Mikula K., Chojnacka K., Bandrów P., Tylingo R., Mania S., Wozniak A., Cenian A., *Leather Waste Hydrolysis, Carbonization and Microbial Treatment for Nitrogen Recovery by Ryegrass Cultivation*, Materials, 2024, <https://doi.org/10.3390/ma17235741>

33. Skrzypczak D., Szopa D., Mikula K., Izydorczyk G., Baśladyńska S., Hoppe V., Pstrowska K., Wzorek Z., Kominko H., Kułczyński M., Moustakas K., Chojnacka K., Witek-Krowiak A., *Tannery waste- derived biochar as a carrier of micronutrients essential to plant.*, Chemosphere, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133720>

34. Ban˜on E. , Marcilla A., García A.N., Martínez P., Le˜on M., *Kinetic model of the thermal pyrolysis of chrome tanned leather treated with NaOH under different conditions using*

thermogravimetric analysis, Waste Management, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.10.012>

35. **Ferreira S.D., Junges J., Scopel B., Manera C., Osório E., Lazzarotto I.P., Godinho M.**, Steam gasification of biochar derived from the pyrolysis of chrome-tanned leather shavings, *Chemical Engineering & Technology*, 2019, 42, <https://doi.org/10.1002/ceat.201800660>
36. **Famielec S.**, Chromium concentrate recovery from solid tannery waste in a thermal process, *Materials*, 13, 2020, <http://doi.org/10.3390/ma13071533>
37. **Priebe G.P.S., Kipper E., Gusmão A.L., Marcilio N.R., Gutterres M.**, Anaerobic digestion of chrome-tanned leather waste for biogas production, *Journal of Cleaner Production*, 2016; 129:410–416, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.038>
38. **Agustini C.B., Spier F., d. Costa M., Gutterres M.**, Biogas production for anaerobic co-digestion of tannery solid wastes under presence and absence of the tanning agent, *Resources Conservation and Recycling*, 2018;130:51–59. doi: 10.1016/j.resconrec.2017.11.018
39. **Rabbani G., Billah B., Giri A., Hossain S.M., Mahmud A.I I., Banu B., Ara U., Alif S.M.**, Factors associated with health complaints among leather tannery workers in Bangladesh, *Workplace Health & Safety*, 2021, <https://doi.org/10.1177/2165079920936222>
40. **Durai G., Rajasimman M.**, Biological treatment of tannery wastewater: a review, *Environmental Science & Technology*, 2011, 4, <https://scialert.net/abstract/?doi=jest.2011.1.17>
41. **Sallam A.S., Usman A.R.A., Al-Makrami H.A., Al-Wabel M.I, Al-Omran A.**, Environmental assessment of tannery wastes in relation to dumpsite soil: A case study from Riyadh, Saudi Arabia, *Arabian Journal of Geosciences*, 2015, 8, DOI:10.1007/s12517-015-1956-7
42. **Tunay O., Kabdasli I., Orhon D., Ates E.**, Charakterization and pollution profile of leather tanning industry in Turkey, *Water Science & Technology*, 1995, 32, <https://doi.org/10.2166/wst.1995.0447>
43. **Clesceri L.S , Greenberg C.G., Eaton A.D.**, Standard method for the examination of water and wastewater, American Public Health Association, 20, 1999
44. **Kokkinos E., Proskynitopoulou V., Zouboulis A.**, Chromium and Energy recovery from tannery wastewater treatment waste: Investigation of major mechanisms in the framework of circular economy, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, vol.7, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103307>
45. **Malek A., Hachemi M., Didier V.**, New approach of depollution of solid chromium leather waste by use of organic chelates, Economical and environmental impact, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.118>
46. **Li Y., Guo R., Li W., Zhu D.**, Research progress on resource utilization of leather solid waste, *Journal of Leather Science and Engineering*, 2019, 1:1–17, doi: 10.1186/s42825-019-0008-6
47. **Silva J.D.C., Leal T.T.B., Araujo A.S.F., Araujo R.M., Gomes R.I.F. Melo W.J., Singh R.P.**, Effect of different tannery sludge compost amendment rates on growth, biomass accumulation and yield responses of *Capsicum* plants, *Waste Management*, 2010, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.03.011>
48. **Cabrera-Codony A., Ruiz B., Gil R.R., Popartan L.A., Santos-Clotas E., Martin M.J., Fuente E.**, From biocollagenic waste to efficient biogas purification: Applying circular economy in the leather industry, *Environmental Technology&Innovation*, 2021, vol.21, <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101229>

49. Han W., Wang H., Xia K., Chen S., Yan P., Deng T., Zhu W., *Superior nitrogen-doped activated carbon materials for water cleaning and energy storing prepared from renewable leather wastes*, Environment International, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105846>
50. Selvaraj S., Ramalingam S., Parida S., Rao J.R., Nishter N.F., *Chromium containing leather trimmings valorization: Sustainable sound absorber from collagen hydrolysate intercalated electrospun nanofibres*, Journal of Hazardous Materials, 2021, vol 405, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124231>
51. Santos Renivaldo J., Agostini Deuber L.S., Cabrera Flavio C., Budemberg Eduardo R., Job Aldo E., *Recycling Leather Waste: Preparing and Studying on the Microstructure, Mechanical and Rheological Properties of Leather Waste/ Rubber Composite*, Polymer Composites, 2014, <https://doi.org/10.1002/pc.23140>
52. Tasca A.L., Puccini M., *Leather tanning: life cycle assessment of retanning, fatliquoring and dyeing*, Journal of Cleaner Production, 2019, 226, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.335>
53. Horizon Grand View Research, *Global Automotive Interior Leather Market Size & Outlook*, <https://www.grandviewresearch.com/horizon/outlook/automotive-interior-leather-market-size/global>
54. Cromogenia Units UNews, *Automotive upholstery*, Informative Magazine, N°30
55. Reith, R.H. Wijffels, & H. Barten (Eds.), *Bio-methane & Bio-hydrogen*, Dutch Biological Hydrogen Foundation en NOVEM, <https://edepot.wur.nl/17056>
56. IEA *The Future of Hydrogen*, Report Prepared by the IEA for the G20, Japan, IEA Paris, France, 2019, <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen#overview>
57. De Blasio N., *The role of clean hydrogen for a sustainable mobility*, Sustainable Energy, 2021, https://www.researchgate.net/publication/353764658_The_Role_of_Clean_Hydrogen_for_a_Sustainable_Mobility
58. Li Z., Zhang W., Zhang R., Sun H., *Development of renewable energy multi-energy complementary hydrogen energy system (A Case Study in China): A review*. Energy Exploration & Exploitation, 2020, <https://doi.org/10.1177/014459872095351>
59. Lee H., Lee M.-J., *Recent advances in ammonia combustion technology in thermal power generation system for carbon emission reduction*, Energies, 2021, <https://doi.org/10.3390/en14185604>
60. Maestre V.M., Ortiz A., Ortiz I., *Challenges and prospects of renewable hydrogen-based strategies for full decarbonization of stationary power applications*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111628>
61. Pudukudy M., Yaakob Z., Mohammad M., Narayanan B., Sopian K., *Renewable hydrogen economy in Asia – Opportunities and challenges: An overview*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.11.015>
62. AlZohbi G., Almoaikel A., AlShuhail L., *An overview on the technologies used to store hydrogen*, Energy Reports, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2023.08.072>
63. Kotay S.M., Das D., *Biohydrogen as a renewable Energy resource- prospects and potentials*, International Journal of Hydrogen Energy, 2008, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.07.031>
64. Kucharska K., Słupek E., Kamiński M., *Zastosowanie materiałów odpadowych do produkcji biogazów*, XIV Konferencja DLA MIASTA I ŚRODOWISKA- Problemy Unieszkodliwiania Odpadów, Warszawa 26.11.2018

65. Kozłowski K., Lewicki A., Janczak D., Cieřlik M., Carmona P.C.R., Smurzyńska A., *Dwustopniowa fermentacja wodorowo-metanowa*, Współczesne Problemy Energetyki II, 2015, https://www.researchgate.net/publication/306079358_Dwustopniowa_fermentacja_wodorowo-metanowa
66. Sinha P., Pandey A., *An evaluative report and challenges for fermentative biohydrogen production*, International Journal of Hydrogen Energy, 2011, doi:10.1016/j.ijhydene.2011.03.077
67. Grimes C.A, Varghese O.K., Ranjan S., *Light, Water, Hydrogen. The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis*, Springer Science+Business Media, LLC,2008, https://books.google.pl/books?id=St-j22V8P4sC&printsec=frontcover&hl=pl&source=gbg_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false
68. Nikolaidis P., Poullikkas A., *A comparative overview of hydrogen production processes*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044>
69. Reda B., Elzamar, A.A., Al. Fazzani S. et al., *Green hydrogen as a source of renewable energy: a step towards sustainability, an overview*, Environment, Development and Sustainability, 2024, <https://doi.org/10.1007/s10668-024-04892-z>
70. Yu M., Wang K., Vredenburg H., *Insights into low-carbon hydrogen production methods: Green, blue and aqua hydrogen*, International Journal of Hydrogen Energy, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.016>
71. Gondal I. A., Masood S. A., Khan, R., *Green hydrogen production potential for developing a hydrogen economy in Pakistan*, International Journal of Hydrogen Energy, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.113>
72. Hassan Q., Abdulateef A.M., Hafedh S.A., Al-samari A., Abdulateef J., Sameen A.Z., Salman H.M., Al-Jiboory A.K., Wieteska S., Jaszczur M., *Renewable energy-to-green hydrogen: A review of main resources routes, processes and evaluation*, International Journal of Hydrogen Energy, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.175>
73. Eswaran N., Parameswaran S., Johnson T. S., *Biofuels and sustainability*, Biofuels and Biodiesel, 2021, DOI: [10.1007/978-1-0716-1323-8_20](https://doi.org/10.1007/978-1-0716-1323-8_20)
74. Nadaleti W. C., de Souza E. G., Lourenço V. A., *Green hydrogen-based pathways and alternatives: Towards the renewable energy transition in South America's regions–Part B*, International Journal of Hydrogen Energy, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.113>
75. Karmaker S. C., Chapman A., Sen K. K., Hosan S., Saha B. B., *Renewable energy pathways toward accelerating hydrogen fuel production: Evidence from global hydrogen modeling*, Sustainability, 2022, <https://doi.org/10.3390/su15010588>
76. Newborough M., Cooley G., *Developments in the global hydrogen market: The spectrum of hydrogen colours*, Fuel Cells Bulletin, 2020, [https://doi.org/10.1016/S1464-2859\(20\)30546-0](https://doi.org/10.1016/S1464-2859(20)30546-0)
77. Lemieux A., Sharp K., Shkarupin A., *Preliminary assessment of underground hydrogen storage sites in Ontario, Canada*, International Journal of Hydrogen Energy, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.113>
78. Asghar U., Rafiq S., Anwar A., Iqbal T., Ahmed A., Jamil F., Khurram M.S., Akbar M.M., Farooq A., Shah N.S., Park Y-K., *Review on the progress in emission control technologies for the abatement of CO₂, SO_x and NO_x from fuel combustion*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106064>
79. Swennenhuis F., de Gooyert V., de Coninck H., *Towards a CO₂-neutral steel industry: Justice aspects of CO₂ capture and storage, biomass- and green hydrogen-based emission reductions*, Energy Research & Social Science,2022, <https://doi.org/10.1016/j.erss.2022.102598>

80. **Hamad M.A., Radwan A.M., Heggo D.A., Moustafa T.,** *Hydrogen rich gas production from catalytic gasification of biomass*, Renewable Energy, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.07.082>
81. **Tian T., Li Q., He R., Tan Z., Zhang Y.,** *Effects of biochemical composition on hydrogen production by biomass gasification*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.174>
82. **Joshi C., Kumar M., Bennett M., Thakur J., Leak D.J., Sharma S., MacKinnon N., Masakapalli S.K.,** *Synthetic microbial consortia bioprocessing integrated with pyrolysis for efficient conversion of cellulose to valuables*, Bioresource Technology Reports, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2022.101316>
83. **Gonzalez-Gil R., Chamorro-Burgos I., Herrera C., Larrubia M.A., Laborde M., Marino F., Alemany L.J.,** *Production of hydrogen by catalytic steam refroming of oxygenated model compounds on Ni-modifed supported catalysts. Simulation and experimental study*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.167>
84. **Moud P.H., Kantarelis E., Andersson K.J., Engvall K.,** *Biomass pyrolysis gaz conditioning over an iron-based catalyst for mild deoxygenation and hydrogen production*, Fuel, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.062>
85. **Yang S., Zhang X., Chen L., Sun L., Xie X., Zhao B.,** *Production of syngas from pyrolysis of biomass using Fe/ CaO catalysts: Effect of operating condictions on the proces*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.05.007>
86. **Bridgwater A.V.,** *Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1999, [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00005-4](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00005-4)
87. **Elliot D.C., Beckman D., Bridgwater A.V., Diebold J.P., Gevert S.B., Solantausta Y.,** *Developments in direct thermochemical liquefaction of biomass: 1983-1990*, Energy and Fuels 1991, <https://doi.org/10.1021/ef00027a008>
88. **Chen G., Tao J., Liu C., Yan B., Li W., Li X.,** *Hydrogen production via acetic acid steam reforming: A critical review on catalysts*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.107>
89. **Ma Y., Guan G., Phanthong P., Li X., Cao J., Hao X., Wang Z., Abudula A.,** *Steam reforming of methanol for hydrogen production over nanostructured wire-like molybdenum carbide catalyst*, International Journal of Hydrogen Energy, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.062>
90. **Sharma Y.C., Kumar A., Prasad R., Upadhyay S.N.,** *Ethanol steam reforming for hydrogen production: Latest and effective catalyst modyfication strategies to minimize carbonaceous deactivation*, Renewable Sustainable Energy Reviews, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.02.049>
91. **Logan B.E.,** *Extracting hydrogen and electricity from renewable resources*, Environmental Science and Technology, 2004, DOI: 10.1021/es040468s
92. **Amin. M.M., Arvin A., Feizi A., Dehdashti B., Torkian Y.,** *Meta-analysis of bioenergy recovery and anaerobic digestion in integrated systems of anaerobic digestion and microbial electrolysis cel*, Biochemical Engineering Journal, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.bej.2021.108301>
93. **Gautam R., Nayak J.K., Ress N.V., Steinberger-Wilckens R., Ghosh U.K.,** *Bio-hydrogen production through microbial electrolysis cell: Structural components and influencing factors*, Chemical Engineering Journal, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140535>
94. **Javed M.A., Zafar A.M., Hassan A.A., Zaidi A.A., Farooq M., Badawy A.E., Lundquist T., Mohamed M.M.A., Al-Zuhair S.,** *The role of oxygen regulation and algal*

growth parameters in hydrogen production via biophotolysis, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107003>

95. **Ni M., Leung D.Y.C., Leung M.K.H., Sumathy K.**, *An overview of hydrogen production from biomass*, Fuel Processing Technology, 2006, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.11.003>

96. **Winkler M., Hemschemeier A., Gotor C., Melis A., Happe T.**, *[Fe]-hydrogenases in green algae: photo-fermentation and hydrogen evolution under sulfur deprivation*, International Journal of Hydrogen Energy, 2002, [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00095-2](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00095-2)

97. **Tamagnini P., Axelsson R., Lindberg P., Oxelfelt F., Wünschiers R., Lindblad P.**, *Hydrogenazy i metabolizm wodoru sinic*, Microbiology and Molecular Biology Reviews, 2002, <https://doi.org/10.1128/mmbr.66.1.1-20.2002>

98. **Kim K.J., Nhat L., Chun Y.N., Kim S.W.** *Hydrogen production cnditions from food waste by dark fermentative with Clostridium beijerinckii*. KCTC 1785, Biotechnology and Bioprocess Engineering, 2008, <https://doi.org/10.1007/s12257-008-0142-0>

99. **He D., Bultel Y., Magnin J.P., Roux C., Willison J.C.**, *Hydrogen photosynthesis by Rhodobacter capsulatus and its coupling to a PEM fuel cell*, Journal of Power Sources, 2005, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.09.002>

100. **Chen W., Li T., Ren Y., Wang J., Chen H., Wang Q.**, *Biological hydrogen with industrial potential: Improvement and prospection in biohydrogen production*, Journal of Cleaner Production, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135777>

101. **Kamshybayeva G.K., Kossalbayev B.D., Sadvakasova A.K., Kakimova A., Bauenova M.O., Zayadan B.K., Lan C-W., Alwasel S., Tomo T., Chang J-S., Allakhverdiev S.I.**, *Genetic engineering contribution to developing cyanobacteria-based hydrogen energy to reduce carbon emissions and establish a hydrogen economy*, International Journal of Hydrogen Energy, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.342>

102. **Sadvakasova A.K., Kossalbayev B.D., Zayadan B.K., Bolatkhan K., Alwasel S., Najafpour M.M., Tomo T., Allakhverdiev S.I.**, *Bioprocesses of hydrogen production by cyanobacteria cells and possible ways to increase their productivity*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110054>

103. **Arun J., Sasipraba T., Gopinath K.P., Priyadharsini P., Nachiappan S., Nirmala N., Dawn S.S., Chin N.T.L., Pugazhendhi A.**, *Influence of biomass and nanoadditives in dark fermentation for enriched bio-hydrogen production: A detailed mechanistic review on pathway and commercialization challenges*, Fuel, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125112>

104. **Zagrodnik R., Łaniecki M.**, *Hydrogen production from starch by co-culture of Clostridium acetobutylicum and Rhodobacter sphaeroides in one step hybrid dark- and photofermentation in repeated fed-batch reactor*, Bioresource Technology, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.060>

105. **Wang X., Hoefel D., Saint C.P., Monis P.T., Jin B.**, *The isolation and micriobial community analysis of hydrogen producing bacteria from activated sludge*, Journal of Applied Microbiology, 2007, <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2007.03370.x>

106. **Kato H., Kudo A.**, *Photocatalytic water splitting into H₂ and O₂ over various tantalate photocatalysts*, Catalysis Today, 2003, [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00355-3](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00355-3)

107. **Crumière F., Vandenborre J., Essehli R., Blain G., Barbet J., Fattahi M.**, *LET effects on the hydrogen production induced by the radiolysis of pure water*, Radiation Physics and Chemistry, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2012.07.010>

108. **Ghoroghchian J., Bockris J.O.**, *Use of a homopolar generator in hydrogen production from water*, International Journal of Hydrogen Energy, 1985, [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(85\)90042-4](https://doi.org/10.1016/0360-3199(85)90042-4)

109. Givotov V.K., Fridman A.A., Krotov M.F., Krasheninnikov E.G., Patrushev B.I., Rusanov V.D., Sholin G.V., *Plasmochemical methods of hydrogen production*, International Journal of Hydrogen Energy, 1981, [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(81\)90076-8](https://doi.org/10.1016/0360-3199(81)90076-8)
110. Budhreja N., Pal A., Mishra R.S., *Plasma reforming for hydrogen production: Pathways, reactors and storage*, Energy, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.143>
111. Albuquerque M.M., de Bona Sartor G., Martinez-Burgos W.J., Scapini T., Edwiges T., Soccol C.R., Medeiros A.B.P., *Biohydrogen Produced via Dark Fermentation: A Review*, Methane, 2024, <https://doi.org/10.3390/methane3030029>
112. Ahmad A., K Rambaku, Hasan S.W., Show P.L., Banat F., *Biohydrogen production through dark fermentation: Recent trends and advances in transition to a circular bioeconomy*. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.05.161>
113. Oiza N., Moral-Vico J., Sanchez A., Oviedo E.R., Gea T., *Solid-State Fermentation from Organic Wastes: A New Generation of Bioproducts, Processes* 2022, <https://doi.org/10.3390/pr10122675>
114. Manish S, Banerjee R., *Comparison of biohydrogen production processes*, International Journal of Hydrogen Energy, 2008;33:279–86, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.07.026>
115. Kamran M., *Chapter 8- Bioenergy*, Renewable Energy Conversion Systems, 2021, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823538-6.00002-6>
116. Zamojska-Jaroszewicz A., Szewczyk K.W., *Wytwarzanie wodoru i metanu z odpadów z produkcji biopaliw*. Nauka Przyroda Technologie, 2011, https://www.npt.up-poznan.net/pub/art_5_51.pdf
117. Umunnawuike C., Mahat S.Q.A., Nwaichi P.I., Money B., Agi A., *Biohydrogen production for sustainable energy transition: A bibliometric and systematic review of the reaction mechanisms, challenges, knowledge gaps and emerging trends*, Biomass and Bioenergy, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107345>
118. Sokolowski G., Konkol I., Cenian A., *Production of Hydrogen and Methane from Lignocellulose Waste by Fermentation. A review of chemical pretreatment enhancing the efficiency of the digestion process*, Journal of Cleaner Production, 2020, 267, 121721
119. Moritz M., *Biologiczne metody otrzymywania wodoru*, Chemik, 2012, 66, 8, 827-834, <http://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-article-BPP3-0002-0090>
120. Mokhtarani B., Zanganeh J., Moghtaderi B., *A review on biohydrogen production through dark fermentation, process parameters and simulation*, Energies, 2025, <https://doi.org/10.3390/en18051092>
121. Adams M.W., Stiefel E.I., *Biological hydrogen production: not so elementary*, Science, 1998, 282 pages 1842-1843, <https://dx.doi.org/10.1126/science.282.5395.1842>
122. Mishra J., Khurana S., Kumar N., Ghosh A.K., Das D., *Molecular cloning, characterization and overexpression of a novel [Fe]-hydrogenase isolated from a high rate of hydrogen producing Enterobacter cloacae IIT-BT 08*, Biochemical and Biophysical Research Communications, 2004;324:679-85. <https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2004.09.108>
123. Kucharska K., Słupek E., Kamiński M. A., *Bioconversion of waste materials to hydrogen via dark fermentation using Enterobacter aerogenes*. Aparatura Badawcza i Dydaktyczna, 2019, s.4-13
124. Hallenbeck P.C., *Microbial technologies in advanced biofuels production*. Springer, 2012. doi:10.1007/978-1-4614-1208-3
125. Muñoz-Páez K.M., Buitrón G., Vital-Jácome M., *Predicting metabolic pathways and microbial interactions in dark fermentation systems treating real cheese whey effluents*, Biore-source Technology, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2024.131536>

126. Hawkes F.R., Dinsdale R., Hawkes D.L., Hussy I., *Sustainable fermentative hydrogen production: Challenges for proces optimisation*, International Journal of Hydrogen Energy, 2002, 27-1339-47, [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00090-3](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00090-3)
127. Jain R., Panwar N.L., Jain S.K., Gupta T., Agarwal C., Meena S.S., *Bio-hydrogen production through dark fermentation: an overview*. Biomass Conversion and Biorefinery, 2024, <https://link.springer.com/article/10.1007/s13399-022-03282-7>
128. Nath K., Das D., *Hydrogen from biomass*, Current Science, 2003, 85, 265-271
129. Kumirska J., Gołębiowski M., Paszkiewicz M., Bychowska A., *Analiza żywności, Skrypt z ochrony środowiska*, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk 2010
130. Bartacek J., Zabranska J., Lens P.N.L., *Developments and constraints in fermentative hydrogen production. Biofuels Bioproducts Biorefining*, 2007, Doi:10.1002/bbb.17
131. Yokoi H., Okhawara T., Hirose J., Hayashi S., Takasaki Y., *Charakteristics of hydrogen production by aciduric Enterobacter aerogenes strain HO-39*, Journal of Fermentation and Bioengineering, 1995, Doi:10.1016/0922-338X(96)87733-6
132. Kumar N., Das D., *Enhancement of hydrogen production by Enterobacter cloacae IIT-BT 07*, Process Biochemistry, 2000, Doi:10.1016/S0032-9592(99)00109-0
133. Suchowska-Kisielewicz M., *Produkcja biowodoru z odpadów w warunkach fermentacji*, Uniwersytet Zielonogórski, Zeszyty Naukowe Nr 154, 2014
134. Xing D., Ren N., Wang A., Li Q, Feng Y, Ma F., *Continuous hydrogen production of auto-aggregative Ethanologenens harbinense YUAN-3 under non-sterile condition*. International Journal of Hydrogen Energy; 2008, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.09.038>
135. Mata-Alvarez, J., Macé, S., Llabrés, P., *Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspective.*, Bioresource Technology, 2000, [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00023-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00023-7)
136. Yaashikaa P.R., Kumar P.S., Saravanan A., Varjani S., Ramamurthy R., *Bioconversion of municipal solid waste into bio-based products: A review on valorisation and sustainable approach for circular bioeconomy*. Science of The Total Environment, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141312>
137. Seruga P., *The Municipal Solid Waste Management System with Anaerobic Digestion*, Energies, 2021, <https://doi.org/10.3390/en14082067>
138. Patidar S., Dwivedi A.K., *Production and Analysis of Biogas from Municipal Solid Waste*, International Research Journal of EngineeringTechnology (IRJET), 2020
139. Łukajtis R., Hołowacz I., Kucharska K., Glinka M., Rybarczyk P., Przyjazny A., Kamiński M. A., *Hydrogen production from biomass using dark fermentation*, RENEWABLE & SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS, 2018, DOI:10.1016/j.rser.2018.04.043
140. Alibardi L., Cossu R., *Composition variability of rhe organic fraction of municipal solid wasteand effects on hydrogen and methane production potentials*, Waste management 2015, Doi: 10.1016/j.wasman.2014.11.019
141. Kim.S.H, Han S.K., Shin H.S., *Feasibility of biohydrogen by anaerobic co-digestio of food waste and sewage sludge*, International Journal of Hydrogen Energy, 2004, doi:10.1016/j.ijhydene.2004.02.018
142. Policastro, G., Fabbicino, M., *Anaerobic Digestion of Food Waste: New Research, Challenges and Opportunities*, Fermentation, 2023, <https://doi.org/10.3390/fermentation9050473>
143. Campoy A.R., Fdez-Guelfo L.A., Alvarez C., Romero Garcia L., *Pre-composting of municipal solid wastes as enhancer of bio-hydrogen production through dark fermentation proces*, Fuel, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126575>
144. Hovorukha V., Havryliuk O., Gladka G., Tashyrev O., Kalinichenko A., Sporek M., Dolhańczuk-Śródka A., *Hydrogen Dark Fermentation for Degradation of Solid and Liquid Food Waste*, Energies, 2021, <https://doi.org/10.3390/en14071831>

145. Jayalakshmi S., Joseph K., Sukumaran V., *Bio hydrogen generation from kitchen waste in an inclined plug flow reactor*. International Journal of Hydrogen Energy 2009, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.048>
146. Lee Z-K., Li S-L., Lin J-S., Wang Y-H., Kuo P-C., Cheng S-S., *Effect of pH in fermentation of vegetable kitchen wastes on hydrogen production under a thermophilic condition*, International Journal of Hydrogen Energy, 2008, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.05.006>
147. Fang H.H.P, Li C., Zhang Y., *Acidophilic biohydrogen production from rice slurry*, International Journal of Hydrogen Energy, 2006, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.07.005>
148. Liu C.M., Zheng J.L., Wu S.Y., Chu C.Y., *Fermentative hydrogen production potential from washing wastewater of beverage production proces*, International Journal of Hydrogen Energy, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.08.079>
149. Khan U., Bilal M., Md.Adil H., Darlington N., Khan A., Khan N. Ihsanullah I., *Hydrogen from sewage sludge: Production methods, influencing factors, challenges, and prospects*, Science of The Total Environment, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.170696>
150. Camacho C.I., Estevez S., Conde J.J., Feijoo G., Moreira M.T., *Dark fermentation as an environmentally sustainable WIN-WIN solution for bioenergy production*, Journal of Cleaner Production, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134026>
151. Şentürk I., Büyükgüngör H., *Thermophilic Dark Fermentation of Sewage Sludge for Biohydrogen Production - Influence of pH*, Global NEST Journal, 2018, <https://doi.org/10.30955/gnj.002711>
152. Ren N-Q., Zhao L., Chen C., Guo W-Q., Cao G-L., *A review on bioconversion of lignocellulosic biomass to H₂: Key challenges and new insights*, Bioresource Technology, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.124>
153. Baik J-H., Jung J-H., Sim Y-B, Park J-H., Kim S.M., Yang J., Kim S-H., *High-rate biohydrogen production from xylose using a dynamic membrane bioreactor*, Bioresource Technology, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126205>
154. Zhang J., Jiang B., Zhang H., Qian S., Wei T., Zhang Z., Song L., Yang X., *Fermentative Hydrogen Produktion from Lignocellulose by Mesophilic Clostridium populeti FZ10 Newly Isolated from Microcrystalline Cellulose-Acclimated Compost*, Applied Sciences, 2022; <https://doi.org/10.3390/app12199562>
155. Atasoy M., Ordóñez A.A., Cenian A., Djukić-Vuković A., A Lund P., Ozogul F., Trček J., Ziv C., De Biase D., *Exploitation of microbial activities at low pH to enhance planetary health*, FEMS Microbiology Reviews, 2024; <https://doi.org/10.1093/femsre/fuad062>
156. Wu X., Zhu J., Dong C, Miller C., Li Y, Wang L, Yao W., *Continuous biohydrogen production from liquid swine manure supplemented with glucose using an anaerobic sequencing batch reactor*, International Journal of Hydrogen Energy, 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.06.058
157. Salma Aathika A.R., Devaraj K., Mani Y., Thiruselvi D., *Enhanced biohydrogen production from leather fleshing waste co-digested with tannery treatment plant sludge using anaerobic hydrogenic batch reactor*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects, 2018, DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/15567036.2018.1435754>
158. Farghali M., Andriamanohiarisoamanana F.J., Yoshida G., Shiota K., Ihara I., *Unleashing the potential of leather waste: Biogas generation and cost savings through semi-continuous anaerobic co-digestion*, Journal of Cleaner Production, 2024, <https://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.141481>
159. Yin T., Wang W., Zhuo S., Cao G., Ren G., Li J., Xing D., Xie G., Liu B., *Thermophilic dark fermentation fast start-up of hydrogen production with substrate concentration regulation and moderate pretreatment inoculum*, Fuel, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126748>

160. **Wu K.J., Chang J.S.,** *Batch and continuous fermentative production of hydrogen with anaerobic sludge entrapped in a composite polymeric matrix*, Process Biochemistry, 2007, <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2006.07.021>
161. **Yu H., Zhu Z., Hu W., Zhang H.,** *Hydrogen production from rice winery wastewater in an upflow anaerobic reactor by using mixed anaerobic cultures*, International Journal of Hydrogen Energy, 2002, doi:10.1016/S0360-3199(02)00073-3
162. **Akutsu Y., Li Y.Y., Harada H., Yu H.Q.,** *Effects of temperature and substrate concentration on biological hydrogen production from starch*, International Journal of Hydrogen Energy, 2009, doi:10.1016/j.ijhydene.2009.01.048
163. **Liu G. , Shen J.,** *Effects of culture and medium conditions on hydrogen production from starch using anaerobic bacteria*, Journal Bioscience and Bioengineering, 2004, [https://doi.org/10.1016/S1389-1723\(04\)00277-4](https://doi.org/10.1016/S1389-1723(04)00277-4)
164. **Yu H., Zhu Z., Hu W., Zhang H.,** *Hydrogen production from rice winery wastewater in an upflow anaerobic reactor by using mixed anaerobic cultures*, International Journal of Hydrogen Energy, 2002, [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00073-3](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00073-3)
165. **Liu Y., Chen T., Yang M., Wang C., Huo W. Yan D., Chen J., Zhou J., Xing J.,** *Analysis of mixtures of fatty acids and fatty alcohols in fermentation broth*, Journal of Chromatography A, 2014, DOI: [10.1016/j.chroma.2013.10.094](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.10.094)
166. **Albuquerque M.M., de Bona Sartor G., Martinez-Burgos W.J., Scapini T., Edwiges T., Soccol C.R., Medeiros A.B.P.,** *Biohydrogen Produced via Dark Fermentation: A Review*, Methane, 2024, 3(3), 500-532; <https://doi.org/10.3390/methane3030029>
167. **Cai M., Liu J., Wei Y.,** *Enhanced biohydrogen production from sewage sludge with alkaline pretreatment*, Environmental Science & Technology, 2004, doi:10.1021/es0349204
168. **Guo L., Li X-M., Bo X., Yang Q., Zeng G-M., Liao D-X. Liu J-J.,** *Impacts of sterilization, microwave and ultrasonication pretreatment on hydrogen producing using waste sludge*, Bioresource Technology, 2008, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.07.026>
169. **Cieciura-Wloch W., Borowski S.,** *Biohydrogen production from wastes of plant and animal origin via dark fermentation*, Journal of Environmental Engineering and Landscape Management, 2019, <https://doi.org/10.3846/jeel.2019.9806>
170. **Nandi R., Sengupta S.,** *Microbial production of hydrogen : an overview*, Critical reviews of microbiology, 1998, <https://doi.org/10.1080/10408419891294181>
171. **Kim S.H., Han, S.K., Shin H.S.,** *Effect of substrate concentration on hydrogen production and 16S rDNA-based analysis of the microbial community in a continuous fermenter*, Process Biochemistry, 2006, <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.06.013>
172. **Brosseau J.D., Zajic J.,** *Hydrogen-gas production with Citrobacter intermedim and Clostridium pasteurianum*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1982, <https://doi.org/10.1002/jctb.5030320310>
173. **Dauptain K., Trably E., Santa-Catalina G., Bernet N., Carrere H.,** *Role of indigenous bacteria in dark fermentation of organic substrates*, Bioresource Technology, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123665>
174. **Dauptain K., Carrere H., Trably E.,** *Metabolic route and bacterial community changes induced by inactivation of indigenous bacteria in dark fermentation*, International Journal of Hydrogen Energy, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.09.429>
175. **Beschkov V., Parvanova- Mancheva T., Vasileva E.,** *Experimental Study of Bio-Hydrogen Production by Clostridium beijerinckii from Different Substrates*, Energies, 2023, <https://doi.org/10.3390/en16062747>
176. **Brenner K., You L., Arnold F.H.,** *Engineering microbial consortia: a new frontier in synthetic biology*. Trends Biotechnology 2008, DOI: [10.1016/j.tibtech.2008.05.004](https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2008.05.004)

177. **Li C., Fang H.H.P.,** *Fermentative hydrogen production from wastewater and solid wastes by mixed cultures*, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2007, <https://doi.org/10.1080/10643380600729071>
178. **Rafieenia R., Lavagnolo M.C., Pivato A.,** *Pre-treatment technologies for dark fermentative hydrogen production: Current advances and future directions*, Waste Management, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.05.024>
179. **Kumar G., Bakonyi P., Periyasamy S., Kim S.H., Nemestóthy N., Belafi-Bakó K.,** *Lignocellulose biohydrogen: Practical challenges and recent progress*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.042>
180. **Kraemer J.T., Bagley D.M.,** *Improving the yield from fermentative hydrogen production*, Biotechnology Letters, 2007, <https://doi.org/10.1007/s10529-006-9299-9>
181. **Wang J., Wan W.,** *Comparison of different pretreatment methods for enriching hydrogen-producing bacteria from digested sludge*, International Journal of Hydrogen Energy, 2008, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.03.048>
182. **Kotay S.M., Das D.,** *Novel dark fermentation involving bioaugmentation with constructed bacterial consortium for enhanced biohydrogen production from pretreated sewage sludge*, International Journal of Hydrogen Energy, 2009, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.05.109>
183. **Chang S., Li J-Z., Liu F.,** *Evaluation of different pretreatment methods for preparing hydrogen-producing seed inocula from waste activated sludge*, Renewable Energy, 2011, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2010.11.023>
184. **Zhu H., Beland M.,** *Evaluation of alternative methods of preparing hydrogen producing seeds from digested wastewater sludge*, International Journal of Hydrogen Energy, 2006, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.01.019>
185. **Deublein D., Steinhauser A.,** *Biogas from Waste and Renewable Resources*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008
186. **Liu H., Wang J., Wang A., Chen J.,** *Chemical inhibitors of methanogenesis and putative applications*, Applied Microbiology and Biotechnology., 2010, DOI: [10.1007/s00253-010-3066-5](https://doi.org/10.1007/s00253-010-3066-5)
187. **Guo Y., Kim S., Sung S., Lee P.,** *Effect of ultrasonic treatment of digestion sludge on bio-hydrogen production from sucrose by anaerobic fermentation*, International Journal of Hydrogen Energy, 2010, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.01.090>
188. **Song Z-X., Dai Y., Fan Q- L, Li X-H., Fan Y-T., Hou H-W.,** *Effects of pretreatment method of natural bacteria source on microbial community and bio-hydrogen production by dark fermentation*, International Journal of Hydrogen Energy, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.010>
189. **Kim J-H., Lee J-W., Kim J-H., Seo J-H., Han S-B., Chung H-J., Byun M-W.,** *Effect of gamma irradiation on Listeria ivanovii inoculated to iceberg lettuce stored at cold temperature*, Food Control, 2006, <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2005.01.008>
190. **Levin D.B., Pitt L., Love M.,** *Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application*, International Journal of Hydrogen Energy, 2004, [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(03\)00094-6](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(03)00094-6)
191. **Ghimire A., Frunzo L., Pirozzi F., Trably E., Escudie R., Lens P.N.L., Esposito G.,** *A review on dark fermentative biohydrogen production from organic biomass: Process parameters and use of by-products*, Applied Energy, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.01.045>
192. **Wong Y.M., Wu T.Y., Juan J.C.,** *A review of sustainable hydrogen production using seed sludge via dark fermentation*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.03.008>

193. **Ziara R.M.M., Miller D.N., Subbiah J., Dvorak B.I.,** *Lactate wastewater dark fermentation: The effect of temperature and initial pH on biohydrogen production and microbial community*, International Journal of Hydrogen Energy, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.045>
194. **Chen H., Wu J., Huang R., Zhang W., He W., Deng Z., Han Y., Xiao B., Luo H., Qu W.,** *Effects of temperature and total solid content on biohydrogen production from dark fermentation of rice straw: Performance and microbial community characteristics*, Chemosphere, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131655>
195. **Pakarinen O., Lehtomaki A., Rintala J.,** *Batch dark fermentative hydrogen production from grass silage: The effect of inoculum, pH, temperature and VS ratio*, Journal of Cleaner Production, 2008, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.10.008>
196. **Lin C-Y., Lay C-H., Sen B., Chu C-Y., Kumar G., Chen C-C., Chang J-S,** *Fermentative hydrogen production from wastewaters: A review and prognosis*, International Journal of Hydrogen Energy, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.02.072>
197. **Delavar M.A., Wang J.,** *Numerical investigation of pH control on dark fermentation and hydrogen production in a microbioreactor*, Fuel, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120355>
198. **Vasmara C., Pindo M., Micheletti D., Marchetti R.,** *Initial pH influences microbial communities composition in dark fermentation of scotta permeate*, International Journal of Hydrogen Energy, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.122>
199. **Tang T., Chen Y., Liu M., Du Y., Tan Y.,** *Effect of pH on the performance of hydrogen production by dark fermentation coupled denitrification*, Environmental Research, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112663>
200. **Stavropoulos K.P., Kopsahelis A., Zafiri C., Kornaros M.,** *Effect of pH on Continuous Biohydrogen Production from End-of-Life Dairy Products (EoL-DPs) via Dark Fermentation*, Waste and Biomass Valorization, 2016, DOI:10.1007/s12649-016-9548-7
201. **Rogeri R.C., Fuess L.T., Eng F., Do Vale Borges A., De Araujo M.N., Rissato Zamar-iolli Damianovic M.H., da Silva A.J.,** *Strategies to control pH in the dark fermentation of sugarcane vinasse: Impacts on sulfate reduction, biohydrogen production and metabolite distribution*, Journal of Environmental Management, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116495>
202. **De Gioannis G., Friargiu M., Massi E., Muntoni A., Poletti A., Pomi R., Spiga D.,** *Biohydrogen production from dark fermentation of cheese whey: Influence of pH*, International Journal of Hydrogen Energy, 2014, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.10.046>
203. **Slezak R., Grzelak J., Krzystek L., Ledakowicz S.,** *Influence of initial pH on the production of volatile fatty acids and hydrogen during dark fermentation of kitchen waste*, Environmental Technology, 2021, <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1753818>
204. **Qiu C., Shi P., Xiao S., Sun L.,** *Effects of pH and substrate concentrations on dark fermentative biohydrogen production from xylose by extreme thermophilic mixed culture*, World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2017, DOI: 10.1007/s11274-016-2178-1
205. **Bowler A. L., Bakalis S., Watson N.J.,** *A review of in-line and on-line measurement techniques to monitor industrial mixing processes*, Chemical Engineering Research and Design, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.10.045>
206. **Trad Z., Fontaine J.-P., Larroche C., Vial C.,** *Multiscale mixing analysis and modeling of biohydrogen production by dark fermentation*, Renewable Energy, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.03.094>
207. **Leonzio G.,** *Study of mixing systems and geometric configurations for anaerobic digesters using CFD analysis*, Renewable Energy, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.02.071>

208. **Zhang Y., Yuan P., Jia X., Pan W., Liu J., Zhao W.,** *The Dark Fermentation Hydrogen Production of Mixed Bacterial Strains with Immobilized Cells from Household Waste*, Sustainability, 2024, <https://doi.org/10.3390/su162310364>
209. **Ren N-Q., Guo W-Q., Liu B-F., Cao G., Ding J.,** *Biological hydrogen production by dark fermentation: challenges and prospects towards scaled-up production*, Current Opinion in Biotechnology, 2011, <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2011.04.022>
210. **Yamagata T., Fujisawa N.,** *Effect of Rotation and Revolution on Performance of Blade-Free Planetary Mixer*, Journal of Flow Control, Measurement & Visualization, 2019, <https://doi.org/10.4236/jfcmv.2019.71001>
211. **Chezeau B., Vial Ch.,** *Combined effects of digestate viscosity and agitation conditions on the fermentative biohydrogen production*, Biochemical Engineering Journal, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.bej.2018.11.016>
212. **Ruggeri B., Tommasi T.,** *Efficiency and efficacy of pre-treatment and bioreaction for bio-H₂ energy production from organic waste*, International Journal of Hydrogen Energy, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.049>
213. **Robinson M., Cleary P.W.,** *Flow and mixing performance in helical ribbon mixers*, Chemical Engineering Science, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.08.044>
214. **Öztekin R., Sponza D.T.,** *Biological H₂(g) Production and Modelling with Computational Fluid Dynamics (CFD)*, WSEAS Transactions on Biology and Biomedicine, 2023, DOI: 10.37394/23208.2023.20.33
215. **Yang X., Xi T., Qin Y., Zhang H., Wang Y.,** *Computational Fluid Dynamics–Discrete Phase Method Simulations in Process Engineering: A Review of Recent Progress*, Applied Sciences, 2024, <https://doi.org/10.3390/app14093856>
216. **Mulbah C., Kang C., Mao N., Zhang W., Shaikh A.R., Teng S.,** *A review of VOF methods for simulating bubble dynamics*, Progress in Nuclear Energy, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2022.104478>
217. **Sokolowski G., Pastuszak K.,** *Modelling of dark fermentation of glucose and sour cabbage*, Heliyon, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07690>
218. **Danican, A., Darrehmane, A., Chateau, T., Trad, Z., Fontaine, J.-P., Vial, Ch.,** *Development of a multiparticle optical trajectory technique for hydrodynamic analysis of a stirred tank devoted to dark fermentation*, Chemical Engineering Journal, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139521>
219. **Sen A.S., Rao R., Basak N.,** *CFD modelling of hydrodynamics and temperature distribution during photo fermentative biohydrogen generation from cheese whey effluent in cylindrical bioreactor*, International Journal of Hydrogen Energy, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.02.207>
220. **Yamazaki H., Tojo K., Miyunami K.,** *Concentration profiles of solids suspended in a stirred tank*, Powder Technology, 1986, [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(86\)80043-2](https://doi.org/10.1016/0032-5910(86)80043-2)
221. **Montante G., Magelli F.,** *Modelling of solids distribution in stirred tanks: analysis of simulation strategies and comparison with experimental data*, International Journal of Computational Fluid Dynamics, 2005, <https://doi.org/10.1080/10618560500081795>
222. **Gosman A.D., Lekakou C., Politis S., Issa R.I., Looney M.K.,** *Multidimensional modeling of turbulent two-phase flows in stirred vessels*, AIChE Journal, 1992, <https://doi.org/10.1002/aic.690381210>
223. **Pessoa D.R., Finkler A.T.J., Machado A.V.L., Mitchell D.A., de Lima Juç Jr L.F.,** *CFD simulation of a packed-bed solid-state fermentation bioreactor*, Applied Mathematical Modelling, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.apm.2019.01.032>

224. **Gadhamshetty V., Yalini A., Nagamany N., David C.J.,** *Modeling dark fermentation for biohydrogen production: ADMI-based model vs. Gompertz model*, International Journal of Hydrogen Energy, 2010, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.007>
225. **Mu Y., Wang G., Yu H.-Q.,** *Kinetic modeling of batch hydrogen production proces by mixed anaerobic cultures*, Biorecourse Technology, 2006, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.014>
226. **Martinez V.L., Salierno G.L., Garcia R.E., Lavorante M.J., Galvagno M.A., Casanello M.C.,** *Biological hydrogen production by dark fermentation in a stirred tank reaktor and its correlation with the pH time Evolution*, Catalysts, 2022, <https://doi.org/10.3390/catal12111366>
227. **Lin C-Y., Lay C-H.,** *Carbon/nitrogen-ratio effect on fermentative hydrogen production by mixed microflora*, International Journal of Hydrogen Energy, 2004, [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(03\)00083-1](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(03)00083-1)
228. **Cheong D.Y., Hansen C.L.,** *Feasibility of hydrogen production in thermophilic mixed fermentation by natural anaerobes*, Biorecourse Technology, 2007, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.09.039>
229. **Argun H., Kargi F., Kapdan I.K., Oztekin R.,** *Biohydrogen production by dark fermentation of wheat powder solution: Effects of C/N and C/P ratio on hydrogen yield and formation rate.*, International Journal of Hydrogen Energy, 2008, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.01.038>

Dorobek naukowy w zakresie publikacji:

1. K. Chojnacka, D. Skrzypczak, K. Mikula, A. Witek-Krowiak, G. Izydorczyk, K. Kuligowski, P. Bandrów, M. Kułazyński, Journal Of Cleaner Production 313 (2021) „Progress in sustainable technologies of leather wastes valorization as solutions for the circular economy”, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127902>
2. E. Wrzeńska-Jędrusiak, M. Czarnecki, P. Kazimierski, P. Bandrów, Sz. Szufa, Energies (2023), The Circular Economy in the Management of Waste from Leather Processing, <https://doi.org/10.3390/en16010564>
3. K. Kuligowski, A. Cenian, I. Konkol, L. Świerczek, K. Chojnacka, G. Izydorczyk, D. Skrzypczak, P. Bandrów, Energies (2023), Application of Leather Waste Fractions and Their Biochars as Organic Fertilisers for Ryegrass Growth: Agri-Environmental Aspects and Plants Response Modelling, <https://doi.org/10.3390/en16093883>
4. K. Kuligowski, A. Cenian, K. Chojnacka, D. Skrzypczak, K. Mikula, P. Bandrów, R. Tylingo, Sz. Mania, Materials (2024), Tanned leather waste hydrolyzation, carbonization and microbial treatment as novel technologies to obtain sustainable organic N fertilisers, <https://doi.org/10.3390/ma17235741>
5. A. Rostocki, A. Obraniak, P. Bandrów, M. Wachulak, T.P. Olejnik, J. Bartyzel, K. Lawinska, R. Modrzewski, Sz. Szufa, M. Orczykowska, Technologia i Jakość Wytrobów (2023), Granulation of waste tannery shavings, DOI: 10.57636/68.2023.1.12
6. K. Kuligowski, D. Skrzypczak, K. Mikula, K. Chojnacka, P. Bandrów, R. Tylingo, Sz. Mania, A. Woźniak, A. Cenian, Materials (2024), Leather Waste Hydrolysis, Carbonization, and Microbial Treatment for Nitrogen Recovery by Ryegrass Cultivation, <https://doi.org/10.3390/ma17235741>
7. K. Kuligowski, D. Skrzypczak, K. Chojnacka, K. Mikula, P. Bandrów, R. Tylingo, Sz. Mania, A. Woźniak, A. Cenian, Preprints.org (2024), Recovery of Nitrogen from Tanned Leather Waste in Ryegrass Growth after Waste Hydrolyzation, Carbonization and Microbial Treatment, DOI: 10.20944/preprints202410.1769.v1
8. M. J. Nieścioruk, P. Bandrów, Sz. Szufa, M. Woźniak, K. Siczek, Molecules (2025), Biomass-Based Hydrogen Extraction and Accompanying Hazards-Review, <https://doi.org/10.3390/molecules30030565>

9. P. Kazimierski, B. Barczak, T. Turzyński, P. Bandrów, D. Kardaś, K. Januszewicz, Food and Bioproducts Processing (2025), Thermal pathways for sustainable waste management: Leveraging leather tannery waste as a renewable energy source, <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2025.03.009>
10. P. Bandrów, Sz. Szufa, A. Cenian, Utilization of Tannery Waste in Dark Fermentation Process: Biohydrogen production as a new perspective for a Sustainable Industry, Waste and Biomass Valorization, 2025- w trakcie zgłoszenia