

PARAMETRY ŚRODOWISKOWE ORAZ PROCESOWE FERMENTACJI METANOWEJ PROWADZONEJ W TRYBIE CIĄGŁYM (CSTR)

Kamil Kozłowski¹, Jacek Dach¹, Andrzej Lewicki¹, Marta Cieślik²,
Wojciech Czekala¹, Damian Janczak¹

¹ Instytut Inżynierii Biosystemów, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 50, 60-637 Poznań, e-mail: kamil.koz11@gmail.com

² Katedra Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 48, 60-637 Poznań

STRESZCZENIE

Kluczowym wskaźnikiem procesu fermentacji metanowej, rzutującym na opłacalność funkcjonowania biogazowni, jest wydajna produkcja metanu w przeliczeniu na 1 m³ objętości czynnej reaktora. Zależy ona w dużej mierze od właściwego doboru parametrów środowiskowych oraz procesowych. W niniejszej pracy zebrano i przeanalizowano wpływ najważniejszych parametrów fermentacji metanowej prowadzonej w trybie ciągłym (CSTR), do których zalicza się temperaturę, pH, zawartość składników pokarmowych i stosunek C/N w podawanym podłożu, występowanie inhibitorów oraz obciążenie objętościowe reaktora fermentacyjnego, czas retencji i mieszanie reaktora fermentacyjnego. Nadal jednak wpływ wielu czynników pozostaje nieznanymi, stąd istnieje konieczność dalszych, kompleksowych badań.

Słowa kluczowe: biogazownia, fermentacja metanowa, parametry środowiskowe, parametry procesowe, obciążenie objętościowe, czas retencji

ENVIRONMENTAL AND PROCESS PARAMETERS OF METHANE FERMENTATION IN CONTINUOUSLY STIRRED TANK REACTOR (CSTR)

ABSTRACT

A key indicator of methane fermentation process which influences the cost-effectiveness of the biogas plant is efficient production of methane per 1 m³ of reactor. It depends on a proper selection of environmental and process parameters. This article presents collected and analyzed effect of most important parameters of continuous methane fermentation (CSTR), which include temperature, pH, nutrient content and the C/N ratio in the feed medium, the presence of inhibitors, and the volume load of reactor, retention time and mixing of digestion reactor. Still, the impact of many factors remain unknown, hence there is a need for more comprehensive studies.

Keywords: biogas plant, methane fermentation, environmental parameters, process parameters, organic loading rate, retention time

WSTĘP

Ze względu na wejście w życie nowej Ustawy o odnawialnych źródłach energii oraz intensywny wzrost zapotrzebowania na energię, w najbliższym czasie przewiduje się rozwój rynku niekonwencjonalnych źródeł energii w Polsce, w szczególności biogazowni rolniczych oraz utylizacyjnych. Instalacje te umożliwiają produkcję biogazu (w kontrolowanych warunkach), będącego

mieszaniną metanu (45–74%), dwutlenku węgla (25–54%) oraz śladowych ilości m.in.: siarkowodoru, amoniaku, wodoru, azotu i tlenu, których zawartość nie przekracza 1–2% całkowitej objętości. Na zawartość metanu w produkowanym gazie mają wpływ przede wszystkim związki znajdujące się w podawanym podłożu [Chandra i in. 2012a, Dach i in. 2016].

Fermentacja metanowa jest złożonym procesem rozkładu materii organicznej. Wynika to

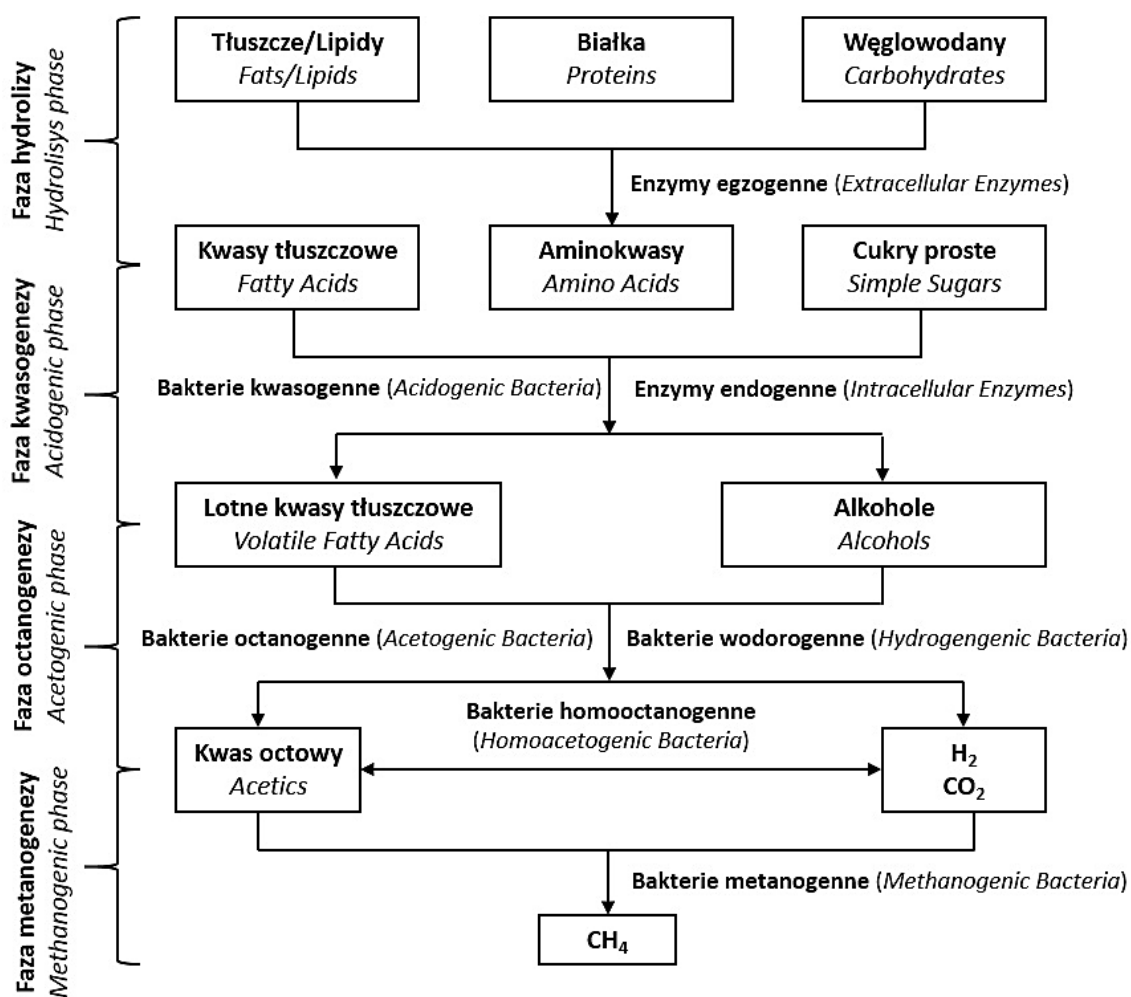
z udziału wielu różnych mikroorganizmów wpływających na szereg współzależnych reakcji biochemicznych [Mao i in. 2015, Nguyen i in. 2015]. Schemat przebiegu fermentacji przedstawiony został na rysunku 1.

Proces fermentacji metanowej składa się z czterech etapów: hydrolizy, kwasogenezy, octanogenezy oraz metanogenezy [Chandra i in. 2012a, Sawatdeenarunat i in. 2015, Zhang i in. 2016]. W pierwszym z nich złożone związki organiczne, takie jak białka, tłuszcze i węglowodany, rozkładane są do związków prostych, np. aminokwasów, kwasów tłuszczowych i cukrów prostych [Gerardi 2003, Nguyen i in. 2015]. Proces ten zachodzi przy udziale enzymów wytwarzanych przez bakterie hydrolityczne, głównie z rodzaju *Clostridium* i *Bacteroides* [Deublein i Steinhauser 2008]. Należy jednak pamiętać, że czas rozkładu różni się w zależności od rodzaju

wykorzystywanego związku, np. hydroliza węglowodanów zachodzi w ciągu kilku pierwszych godzin, natomiast hydroliza białek i tłuszczów może trwać nawet kilka dni [Chandra i in. 2012a, Deublein i Steinhauser 2008].

Kolejnym etapem fermentacji metanowej jest kwasogeneza, w wyniku której produkty hydrolizy przekształcane są do kwasów organicznych (octowego, propionowego, mrówkowego oraz masłowego), alkoholi (etanolu i metanolu), aldehydów, amin i produktów gazowych: ditlenku węgla (CO_2) oraz wodoru (H_2) [Braun 1982, Kroiss 1985, Chandra i in. 2012a].

W trzecim etapie – octanogenezy produkty kwasogenezy (etanol oraz lotne kwasy tłuszczowe) przetwarzane są do octanów oraz CO_2 i H_2 . Proces ten zachodzi przy udziale bakterii octogennych, głównie z rodzajów *Desulfovibro* oraz *Aminobacterium* i *Acidaminococcus*, charak-



Rys. 1. Schemat procesu fermentacji metanowej [Hill 1982, Bryers 1985, Lyberatos i Skiadas 1999, Chandra i in. 2012, Mao i in. 2015]

Fig. 1. Scheme of methane fermentation process [Hill 1982, Bryers 1985, Lyberatos i Skiadas 1999, Chandra i in. 2012, Mao i in. 2015]

teryzujących się długim czasem generacji (ok. 82–84 h) [Al Seadi 2001, Deublein i Steinhauser 2008, Nguyen i in. 2015].

Ostatnim etapem fermentacji jest metanogeneza. W fazie tej większość metanu produkowana jest w wyniku przekształcania przez metanogeny octanów i alkoholi. Pozostała część powstaje w wyniku redukcji ditlenku węgla z wodorem [Zeikus 1977, Chandra i in. 2012].

Należy jednak pamiętać, że wszystkie etapy procesu zachodzą prawidłowo, gdy spełnione są odpowiednie warunki oraz parametry procesu fermentacji [Deublein i Steinhauser 2008]. Do najważniejszych z nich zalicza się: temperaturę, pH, zawartość składników pokarmowych i stosunek C/N w podawanym podłożu, występowanie inhibitorów oraz obciążenie objętościowe reaktora fermentacyjnego, czas retencji i mieszanie reaktora fermentacyjnego.

Celem niniejszej pracy była analiza aktualnego stanu wiedzy na temat warunków środowiskowych oraz parametrów procesowych fermentacji metanowej pozwalających na stabilną produkcję biogazu w systemach ciągłych (CSTR – ang. *continuously stirred tank reactor*).

WARUNKI ŚRODOWISKOWE PROCESU FERMENTACYJNEGO

Temperatura

Produkcja biogazu w fermentacji metanowej uzależniona jest od temperatury prowadzenia procesu. Według wielu badaczy czynnik ten ma bardzo istotny wpływ na metabolizm i tempo wzrostu mikroorganizmów biorących udział w procesie oraz na stabilność i wydajność produkcji metanu [Dohanyos i in. 2001, Del-Rubia i in. 2002, Appels i in. 2008, Bouallagui 2009, Riau i in. 2010, Mao 2015, Kumaran i in. 2016].

Według prawa van't Hoffa, reakcje chemiczne zachodzą tym szybciej, im wyższa jest temperatura otoczenia. Należy jednak pamiętać, że każdemu rodzajowi bakterii uczestniczącemu w procesie fermentacji odpowiada inne optimum temperaturowe [Kaltschmitt i Hartmann 2001]. W oparciu o w/w parametr fermentacja metanowa może być prowadzona w różnych temperaturach: psychrofilowej (poniżej 20°C) [Bouallagui i in. 2003], mezofilowej (optimum ok. 35–39°C) oraz termofilowej (optimum 50–55°C) [Ward i in. 2008, Kim i in. 2006].

Zdecydowana większość instalacji biogazowych na świecie – ze względu na wyższą wydajność produkcji biogazu – funkcjonuje w oparciu o technologie mezo- i termofilowe. Jednakże mikroorganizmy występujące w warunkach mezo- i termofilowych różnią się istotnie między sobą. Zatem zmiana zakresu temperaturowego w trakcie procesu może doprowadzić do gwałtownego spadku produkcji biogazu i załamania się procesu [Ward i in. 2008].

pH

Bakterie uczestniczące w poszczególnych etapach fermentacji metanowej rozwijają się w różnym pH. Odpowiedni zakres tego parametru dla bakterii hydrolitycznych i kwasogennych powinien mieścić się między 5,5 a 6,5 [Yu i Fang 2002, Kim i in. 2003a, Kim i in. 2003b, Khalid 2011]. Mikroorganizmy te mogą funkcjonować także w środowisku bardziej zasadowym, wiąże się to jednak ze znacznym obniżeniem wydajności przeprowadzanych reakcji [Wellinger i in. 1991]. Natomiast pH pozwalające na odpowiedni rozwój bakterii produkujących kwas octowy i metan to 6,8–7,4 [Braun 1982, Ward i in. 2008, Mao i in. 2015]. Przeprowadzone do tej pory badania wykazały, że tempo wzrostu metanogenów jest zdecydowanie niższe poniżej pH 6,6 [Mosey i Fernandes 1989], natomiast zbyt zasadowy odczyn może prowadzić do rozpadu aglomeratów mikrobiologicznych i późniejszej awarii procesu [Sandberg i Ahring, 1992].

Przyjmuje się, że optymalny zakres pH, w którym bakterie fermentacji metanowej mogą współistnieć, wynosi 6,8–7,4 [Braun 1982, Dohanyos i in. 2001, Ward i in. 2008]. Najkorzystniejszym rozwiązaniem wydaje się być jednak zastosowanie w instalacjach systemów dwustopniowych poprzez rozdzielanie faz hydrolizy/kwasogenezy i octanogenezy/metanogenezy. Pozwoli to na zwiększenie wydajności produkcji biogazu.

Dostarczenie składników pokarmowych

Fermentacja metanowa jest wieloetapowym procesem biologicznym prowadzonym przez mikroorganizmy [De Vrieze i in. 2012]. Do ich prawidłowego wzrostu i rozwoju konieczne jest dostarczenie niezbędnych mikro- i makroelementów. W literaturze można znaleźć informacje, że poza podstawowymi makroelementami, tj. węglem, azotem, fosforem i siarką, konieczne jest

również zapewnienie dostępu do pierwiastków takich jak: żelazo, selen, nikiel, kobalt, wolfram i molibden [Schonheit i Thauer 1979, Thauer i in. 1980, Diekert i in. 1981, Schauer i Ferry 1982, Hausinger 1987, Zellner i in. 1987, Oleszkiewicz i Sharma 1990, Takashima i Speece 1990, Johnson i in. 1991, Murakami i Ragsdale 2000, Müller 2003, Kryukov i Gladyshev 2004, Thauer i in. 2008, Stock i Rother 2009, Choong i in. 2016]. Dostarczenie tych mikroelementów pozwala na utrzymanie stabilnego procesu fermentacji metanowej, szczególnie w przypadku fermentacji monosubstratowej, w przeciwnym wypadku wydajność produkcji gazu znacznie się pogarsza [Osuna i in. 2003, Zandvoort i in. 2006, Bayr i in. 2012].

Istotnym parametrem fermentacji jest także stosunek węgla do azotu (C/N) w podawanym substracie [Mao i in. 2015]. Zbyt szeroki stosunek C/N w podłożu może być przyczyną szybszej degradacji azotu przez drobnoustroje i niecałkowitej przemiany węgla, natomiast zbyt wąski zwiększa ryzyko powstawania amoniaku, który jest toksyczny dla bakterii metanogennych [Braun 1982, Mao i in. 2015]. Optymalny stosunek tych pierwiastków w przypadku fermentacji metanowej powinien mieścić się w zakresie od 20 do 35, przy czym najczęściej spotykanym jest 25 [Braun 1982, Punal i in. 2000, Yen i Brune 2007, Zhang i in. 2013, Mao i in. 2015].

Inhibitory procesu fermentacji

Inhibitory są substancjami, które przy niewielkim stężeniu mogą hamować proces fer-

mentacji i działać toksycznie na bakterie fermentacyjne. Oznaką wstrzymania procesu jest zazwyczaj zmniejszenie szybkości produkcji metanu oraz akumulacja kwasów organicznych [Kroeker i in. 1979].

Substancje szkodliwe dla procesu fermentacji mogą być dostarczane do reaktora fermentacyjnego wraz z podłożem. Do grupy tej zaliczane są: antybiotyki pochodzące od zwierząt gospodarskich, środki ochrony roślin, środki dezynfekujące lub rozpuszczalniki, sole i metale ciężkie. Warto zaznaczyć, że również pierwiastki niezbędne do prawidłowego przebiegu procesu fermentacji metanowej, występujące w zbyt wysokich stężeniach, mogą być toksyczne dla bakterii [Braun 1982, Kaltschmitt i Hartmann 2001].

W tabeli 1 przedstawione zostały inhibitory procesu fermentacji metanowej wraz z ich szkodliwymi stężeniami.

Substancje hamujące wzrost bakterii, np. amoniak lub siarkowodór, mogą być wytwarzane w trakcie procesu fermentacji metanowej. Amoniak (NH_3) powstaje w wyniku degradacji substancji azotowych, przede wszystkim białek i mocznika [Kayhanian 1999, Chen i in. 2008]. Obecność NH_3 w roztworze jest ściśle związana z pH [Kroiss 1985, Chen i in. 2008].

Podobne zależności dotyczą siarkowodoru (H_2S). W procesie fermentacji metanowej siarka może występować w formie niezdysocjowanej (HS^- , S^{2-}) w fazie płynnej lub jako siarkowodór (H_2S) w cieczy lub mieszaninie gazów [Kroiss 1985].

Tabela 1. Inhibitory procesu fermentacji metanowej i ich dopuszczalne stężenia
Table 1. Inhibitors of methane fermentation process and their limited concentration

Inhibitor	Stężenie		Źródło
Jon amonowy	od 2,7 mg/l		[Kaltschmitt i Hartmann 2001]
Amoniak	od 4000 mg/l NH_3		[Angelidaki i Ahring 1993] [Hashimoto 1986] [Jarrell i in. 1987]
Wapń	od 2500 mg/l Ca^{2+}		[Kugelman i McCarty 1964]
Magnez	od 3000 mg/l Mg^{2+}		[Schmidt i Ahring 1993]
Sód	od 3500 mg/l		[McCarty 1964]
Potas	od 3000 mg/l		[Kaltschmitt i Hartmann 2001]
Siarka	od 50 mg/l H_2S		[Parkin i in. 1990]
	od 100 mg/l S^{2-}		
Metale ciężkie	w formie wolnych jonów	w formie węglanowej	[Kaltschmitt i Hartmann 2001]
	od 10 mg/l Ni, od 40 mg/l Cu, od 130 mg/l Cr, od 340 mg/l Pb, od 400 mg/l Zn	od 160 mg/l Zn, od 170 mg/l Cu, od 180 mg/l Cd, od 530 mg/l Cr^{3+} , od 1750 mg/l Fe	

Warto dodać, że w procesie fermentacji może dochodzić do wzajemnych oddziaływań między inhibitorami, np. siarkowodór łączy się z metalami ciężkimi powodując ich neutralizację [Kaltschmitt i Hartmann 2001].

PARAMETRY PROCESOWE FERMENTACJI METANOWEJ

Obciążenie objętościowe reaktora fermentacyjnego

Obciążenie objętościowe reaktora (OLR, *ang. organic loading rate*) określa dzienną ilość (\dot{m}) suchej masy organicznej (c) zawartej w podłożu, przypadającej na 1 m^3 czynnej objętości zbiornika (V_R) [Kaltschmitt i Hartmann 2001, Mao i in. 2015]. Parametr ten może być wyrażony za pomocą poniższego równania 1.

$$B_R = \frac{\dot{m} \cdot c}{V} [\text{kg s.m.o.} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}] \quad (1)$$

gdzie: B_R – obciążenie objętościowe reaktora fermentacyjnego,
 \dot{m} – ilość podłoża podana w jednostce czasu [kg/d],
 c – stężenie substancji organicznej [%],
 V – objętość reaktora [m^3].

Wzrost OLR w zbiorniku fermentacyjnym powoduje zwiększenie wydajności produkcji biogazu, jednak tylko do pewnego stopnia. Dodanie zbyt dużej ilości świeżego materiału może zakłócić równowagę całego procesu oraz spowodować zmiany w środowisku zbiornika. Efektem tego jest zahamowanie aktywności bakterii metanogennych [Mao i in. 2015] oraz ich szybkie wymywanie z reaktora fermentacyjnego [Deublein i Steinhauser 2008, Lindmark i in. 2014, Bensmann i in. 2016]. Zahamowanie aktywności bakterii metanogennych powoduje zwiększenie aktywności bakterii hydrolitycznych oraz kwasowych, co tym samym zwiększa produkcję lotnych kwasów tłuszczowych (VFA, *ang. volatile fatty acid*), co prowadzi do nieodwracalnego zakwaszenia [Mao i in. 2015]

Przyjmuje się, że proces fermentacji metanowej zachodzi prawidłowo, gdy obciążenie objętościowe reaktora w technologii jednoetapowej nie przekracza $5 \text{ kg s.m.o.} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ [Bischofsberger i in. 2005, Ahmad i in. 2011, Myczko i in. 2011]. Niestety, pomimo wielu lat badań, niektóre aspekty nadal pozostają nieznanymi. W związku

z tym biogazownie przemysłowe potocznie nazywane są czarnymi skrzynkami (*ang. black boxes*), a większość z nich pracuje przy obniżonym obciążeniu dobowym suchą masą organiczną, aby zapobiec awarii [Kleyböcker i in. 2012].

Czas retencji

Drugim istotnym parametrem, brany pod uwagę podczas dobierania wielkości zbiornika fermentacyjnego, jest czas retencji, tj. czas przebywania materiału w komorze. Wyróżniamy dwa rodzaje czasów retencji HRT (*ang. Hydraulic Retention Time*) oraz SRT (*ang. Solid Retention Time*). Pierwszy z nich określa czas pozostawiania frakcji ciekłej w reaktorze fermentacyjnym i może zostać wyrażony za pomocą równania 2 [Braun 1982, Kaltschmitt i Hartmann 2001, Ekama i Wentzel 2008, Schmidt i in. 2014, Mao i in. 2015].

$$HRT = \frac{V}{Q} [d] \quad (2)$$

gdzie: HRT – Hydrauliczny czas retencji,
 V – objętość reaktora fermentacyjnego [m^3],
 Q – ilość podanego podłoża [$\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$].

Drugim rodzajem czasu retencji wykorzystywanym w terminologii biogazowej jest SRT, definiowany jako średni czas przebywania bakterii w komorze fermentacyjnej [Mao i in. 2015].

Czas retencji ściśle zależy od obciążenia objętościowego reaktora oraz składu podawanego podłoża. Wraz ze zwiększeniem obciążenia suchą masą organiczną skraca się czas retencji substratu. Należy również pamiętać, że parametr ten ma bezpośredni wpływ na mikroflorę fermentacyjną. Zbyt szybkie tempo wymiany podłoża może prowadzić do wymywania metanogenów [Kaltschmitt i Hartmann 2001]. Mikroorganizmy te charakteryzują się dłuższym czasem regeneracji niż np. bakterie hydrolizujące, co w konsekwencji może prowadzić do zakwaszenia środowiska i zatrzymania procesu fermentacji metanowej [Deublein i Steinhauser 2008, Lindmark i in. 2014].

Mieszanie reaktora fermentacyjnego

Wysoka wydajność produkcji biogazu uzależniona jest także od odpowiedniego przemieszania zawartości zbiorników fermentacyjnych [Ward i in. 2008, Lindmark i in. 2014, Satjaritanun i in. 2016]. Pozwala to zapewnić bakteriom

odpowiedni kontakt z substratem. W przypadku braku mieszania podłoża można zaobserwować rozwarstwienie mieszaniny fermentacyjnej. Masa zawierająca bakterie metanogenne osadza się w dolnej części zbiornika ze względu na wyższą gęstość. Natomiast biomasa zbiera się w jego górnej warstwie. Powoduje to powolniejszy proces rozkładu oraz tworzenie się warstw utrudniających przepuszczenie gazów [Maurer i Winkler 1980]. Z kolei zbyt intensywne mieszanie zawartości reaktora fermentacyjnego może wpływać niekorzystnie na mikroorganizmy w wyniku powstawania dużych sił ścinających [Deublein i Steinhauser 2008, Lindmark i in. 2014].

PODSUMOWANIE

Proces fermentacji metanowej od wielu lat znajduje zastosowanie na całym świecie jako jedna z metod unieszkodliwiania odpadów organicznych. Umożliwia on produkcję biogazu, który jest wysokoenergetycznym i odnawialnym nośnikiem energii. Należy jednak pamiętać, że poznanie odpowiednich warunków środowiskowych oraz parametrów procesowych, przy których proces fermentacji metanowej osiąga największą wydajność, jest bardzo istotne. W przypadku niestabilności rynku Odnawialnych Źródeł Energii w Polsce umożliwia to niwelację zagrożeń związanych z zatrzymaniem procesu w funkcjonującej instalacji, co ma duży wpływ na rentowność biogazowni. Literatura podaje wiele przykładów badań dotyczących fermentacji metanowej. Jednakże niektóre aspekty procesu nadal pozostają nieznane, a instalacje w skali przemysłowej określają się mianem czarnych skrzynek (ang. *black boxes*). W związku z tym konieczne jest przeprowadzenie dalszych badań w omówionym zakresie.

LITERATURA

- Ahmad A., Ghufuran R., Wahid Z. 2011. Bioenergy from anaerobic degradation of lipids in palm oil mill effluent. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 10, 353–376.
- Al Seadi T. 2001. Good practice in quality management of AD residues from biogas production. IEA Bioenergy, Task 24 – Energy from biological conversion of organic waste.
- Angelidaki I., Ahring B.K. 1993. Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: effect of ammonia. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 38, 560–564.
- Appels L., Baeyens J., Degrève J., Dewil R. 2008. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Prog Energy Combust Sci* 34, 755–781.
- Bayr S., Pakarinen O., Korppoo A., Liuksia S., Väisänen A., Kaparaju P., Rintal A.J. 2012. Effect of additives on process stability of mesophilic anaerobic monodigestion of pig slaughterhouse waste. *Bioresour. Technol.* 120, 106–113.
- Bensmann A., Hanke-Rauschenbach R., Heyer R., Kohrs F., Benndorf D., Kausmann R., Plöchl M., Heiermann M., Reichl U., Sundmacher K. 2016. Diagnostic concept for dynamically operated biogas production plants. *Renewable Energy* 96, 479–489.
- Bischofsberger W., Dichtl N., Rosenwinkel K., Seyfried C., Böhnke B. 2005. *Anaerobtechnik*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Bouallagui H., Ben Cheikh R., Marouani L., Hamdi M. 2003. Mesophilic biogas production from fruit and vegetable waste in a tubular digester. *Bioresource Technology* 86, 85–89.
- Bouallagui H., Rachdi B., Gannoun H., Hamdi M. 2009. Mesophilic and thermophilic anaerobic co-digestion of abattoir wastewater and fruit and vegetable waste in anaerobic sequencing batch reactors. *Biodegradation* 20, 401–409.
- Braun R. 1982. *Biogas – Methangärung organischer Abfallstoffe*. Springer Verlag Wien, New York.
- Bryers J.D. 1985. Structured modelling of the anaerobic digestion of biomass particulates. *Biotechnology and Bioengineering* 27, 638–649.
- Chandra R., Takeuchi H., Hasegawa T. 2012a. Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: A review in context to second generation of biofuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16(3), 1462–1476.
- Chandra R., Vijay V.K., Subbarao P.M.V., Khura T.K. 2012b. Production of methane from anaerobic digestion of jatropha and pongamia oil cakes. *Appl. Energy* 93, 148–159.
- Chen Y., Cheng J.J., Creamer K.S. 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology* 99, 4044–4064.
- Choong Y.Y., Norli I., Abdullah A.Z., Yhaya M.F. 2016. Impacts of trace element supplementation on the performance of anaerobic digestion process: A critical review. *Bioresource Technology* 209, 369–379.
- Dach J., Koszela K., Boniecki P., Zaborowicz M., Lewicki A., Czekala W., Skwarcz J., Wei Qiao, Piekarska-Boniecka H., Białobrzewski I. 2016. The use of neural modelling to estimate the methane production from slurry fermentation processes.

- Renewable and Sustainable Energy Reviews 56, 603–610.
17. De Vrieze J., Hennebel T., Boon N., Verstraete W. 2012. Methanosarcina: the rediscovered methanogen for heavy duty biomethanation. *Bioresour. Technol.* 112, 1–9.
 18. Del-Rubia M.A., Perez M., Romero L.I., Sales D. 2002. Anaerobic mesophilic and thermophilic municipal sludge digestion. *Chem. Biochem. Eng. Qual.* 16, 119–124.
 19. Deublein D., Steinhauser A. 2008. *Biogas from waste and renewable sources: an introduction*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
 20. Diekert G., Konheiser U., Piechulla K., Thauer R.K. 1981. Nickel requirement and factor F430 content of methanogenic bacteria. *J. Bacteriol.* 148, 459–464.
 21. Dohanyos M., Zabranska J., Spinosa L., Vesilind P. 2001. *Sludge into biosolids – processing, disposal, utilization (1st ed.)*. IWA Publishing, London.
 22. Ekama G.A., Wentzel M.C. 2008. Organic material removal. *Biol Wastewater Treat: Princ, Modell Des* 53.
 23. Gerardi M.H. 2003. *The microbiology of anaerobic digesters, waste water microbiology series*. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey.
 24. Hashimoto A.G. 1986. Ammonia inhibition of methanogenesis from cattle wastes. *Agric. wastes*, 17, 241–261.
 25. Hausinger R.P. 1987. Nickel utilization by microorganisms. *Microbiol. Rev.* 51, 22–24.
 26. Hill D.T. 1982. A comprehensive dynamic model for animal waste methanogenesis. *Transactions of the ASAF* 25, 1374–1380.
 27. Jarrell K.F., Saulnier M., Ley A. 1987. Inhibition of methanogenesis in pure cultures by ammonia, fatty acids, and heavy metals, and protection against heavy metal toxicity by sewage sludge. *Can. J. Microbiol.* 33, 551–555.
 28. Johnson J.L., Bastian N.R., Schauer N.L., Ferry J.G., Rajagopalan K.V. 1991. Identification of molybdopterin guanine dinucleotide in formate dehydrogenase from *Methanobacterium formicicum*. *FEMS Microbiol. Lett.* 77, 213–216.
 29. Kaltschmitt M., Hartmann H. 2001. *Energie aus Biomasse – Grundlagen, Techniken und Verfahren*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York.
 30. Kayhanian M. 1999. Ammonia inhibition in high-solids biogasification: an overview and practical solutions. *Environ. Technol.* 20, 355–365.
 31. Khalid A., Arshad M., Anjum M., Mahmood T., Dawson L. 2011. The anaerobic digestion of solid organic waste. *Waste Manage.* 31, 1737–1744.
 32. Kim J., Park C., Kim T.H., Lee M., Kim S., Kim S.W., Lee J. 2003a. Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 95(3), 271–275.
 33. Kim J.K., Oh B.R., Chun Y.N., Kim S.W. 2006. Effects of temperature and hydraulic retention time on anaerobic digestion of food waste. *J. Biosci. Bioeng.* 102, 328–332.
 34. Kim M., Gomec C.Y., Ahn Y., Speece R.E. 2003b. Hydrolysis and acidogenesis of particulate organic material in mesophilic and thermophilic anaerobic digestion. *Environmental Technology* 24, 1183–1190.
 35. Kleyböcker A., Liebrich M., Verstraete W., Kraume M., Würdemann H. 2012. Early warning indicators for process failure due to organic overloading by rapeseed oil in one-stage continuously stirred tank reactor, sewage sludge and waste digesters. *Biore-source Technology* 123, 534–541.
 36. Kroeker E.J., Schulte D.D., Sparling A.B., Lapp H.M. 1979. Anaerobic treatment process stability. *J. Water Pollut. Control Fed.* 51, 718–727.
 37. Kroiss H. 1985. *Anaerobe Abwasserreinigung. Wiener Mitteilungen Bd. 62*, Wien.
 38. Kryukov G.V., Gladyshev V.N. 2004. The prokaryotic selenoproteome. *EMBO Rep.* 5, 538–543.
 39. Kugelman I.J., McCarty P.L. 1964. Cation toxicity and stimulation in anaerobic waste treatment. *J. Water Pollut. Control Fed.* 37, 97–116.
 40. Kumaran P., Hephzibah D., Sivasankari R., Saifuddin N., Shamsuddin A. H. 2016. A review on industrial scale anaerobic digestion systems deployment in Malaysia: Opportunities and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 56, 929–940.
 41. Lindmark J., Thorin E., Fdhila R.B., Dahlquist E. 2014. Effects of mixing on the result of anaerobic digestion: Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 40, 1030–1047.
 42. Lyberatos G., Skiadas I.V. 1999. Modelling of anaerobic digestion – a review. *Global Nest: Int J* 1, 63–76.
 43. Mao C., Feng Y., Wang X., Ren G. 2015. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 45, 540–555.
 44. Maurer M., Winkler J-P. 1980. *Biogas – Theoretische Grundlagen, Bau und Betrieb von Anlagen*. Verlag C.F.Müller. Karlsruhe.
 45. McCarty P.L. 1964. *Anaerobic waste treatment fundamentals*. *Public Works* 95(9), 107–112.
 46. Mosey F.E., Fernandes X.A. 1989. Patterns of hydrogen in biogas from the anaerobic digestion of milk-sugars. *Water Sci. Technol.* 21, 187–196.
 47. Müller V. 2003. Energy conservation in acetogenic bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 69, 6345–6353.

48. Murakami E., Ragsdale S.W. 2000. Evidence for intersubunit communication during acetyl-CoA cleavage by the multienzyme CO dehydrogenase/acetyl-CoA synthase complex from *Methanosarcina thermophila*. *J. Biol. Chem.* 275, 4699–4707.
49. Myczko A., Myczko R., Kołodziejczyk T., Gólimowska R., Lenarczyk J., Janas Z., Kliber A., Karłowski J., Dolska M. 2011. Budowa i eksploatacja biogazowni rolniczych. Poradnik dla inwestorów zainteresowanych budową biogazowni rolniczych. Wydawnictwo ITP. Warszawa.
50. Nguyen D., Gadhamshetty V., Nitayavardhana S., Khanal S. K. 2015. Automatic process control in anaerobic digestion technology: A critical review. *Bioresource Technology* 193, 513–522.
51. Oleszkiewicz J.A., Sharma V.K. 1990. Stimulation and inhibition of anaerobic processes by heavy metals – a review. *Biol. Wastes* 31, 45–67.
52. Osuna M.B., Iza J., Zandvoort M., Lens P.N.L. 2003. Essential metal depletion in an anaerobic reactor. *Water Sci. Technol.* 48, 1–8.
53. Parkin G.F., Lynch N.A., Kuo W., Van Keuren E.L., Bhattacharya S.K. 1990. Interaction between sulfate reducers and methanogens fed acetate and propionate. *Res. J. Water Pollut. Control Fed.* 62, 780–788.
54. Punal A., Trevisan M., Rozzi A., Lema J. 2000. Influence of C:N ratio on the start-up of up-flow anaerobic filter reactors. *Water Res.* 34, 2614–2619.
55. Riau V., De la Rubia M.A., Pérez M. 2010. Temperature-phased anaerobic digestion (TPAD) to obtain class A biosolids: a semi-continuous study. *Bioresour. Technol.* 101, 2706–2712.
56. Satjaritanun P., Khunatorn Y., Vorayos N., Shimpalee S., Bringley E. 2016. Numerical analysis of the mixing characteristic for napier grass in the continuous stirring tank reactor for biogas production. *Biomass and Bioenergy* 86, 53–64.
57. Sawatdeenarunat C., Surendra K. C., Takara D., Oechsner H., Khanal S. K. 2015. Anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: challenges and opportunities. *Bioresour. Technol.* 178, 178–186.
58. Schauer N.L., Ferry J.G. 1982. Properties of formate dehydrogenase in *Methanobacterium formicum*. *J. Bacteriol.* 150, 1–7.
59. Schmidt J.E., Ahring B.K. 1993. Effects of magnesium on thermophilic acetate-degrading granules in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Enzyme Microbiol. Technol.* 15, 304–310.
60. Schmidt T., Ziganshin A.M., Nikolausz M., Scholwin F., Nelles M., Kleinstüber S., Pröter J. 2014. Effects of the reduction of the hydraulic retention time to 1.5 days at constant organic loading in CSTR, ASBR, and fixed-bed reactors – Performance and methanogenic community composition. *Biomass and Bioenergy* 69, 241–248.
61. Schönheit P.M., Thauer R.K. 1979. Nickel, cobalt and molybdenum requirement for growth of *Methanobacterium thermoautotrophicum*. *Arch. Microbiol.* 123, 105–107.
62. Stock T., Rother M. 2009. Selenoproteins in Archaea and Gram-positive bacteria. *Biochim. Biophys. Acta*, 1790, 1520–1532.
63. Takashima M., Speece R.E. 1990. Mineral requirements for methane fermentation. *Crit. Rev. Environ. Control* 19, 465–479.
64. Thauer R.K., Diekert G., Schönheit P. 1980. Biological role of nickel. *Trends Biochem. Sci.* 5, 304–306.
65. Thauer R.K., Kaster A.K., Seedorf H., Buckel W., Hedderich R., Methanogenic archaea: ecologically relevant differences in energy conservation. *Nat. Rev. Microbiol.* 6, 579–591.
66. Ward A. J., Hobbs P. J., Holliman P. J., Jones D. J. 2008. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresource Technology* 99, 7928–7940.
67. Wellinger A., Baserga U., Edelmann W., Egger K., Seiler B. 1991. *Biogas-Handbuch, Grundlagen – Planung – Betrieb landwirtschaftlicher Anlagen.* Verlag Wirz – Aarau.
68. Yen H.W., Brune D.E. 2007. Anaerobic co-digestion of algal sludge and waste paper to produce methane. *Bioresour Technol.* 98, 130–134.
69. Yu H.Q., Fang H.H.P. 2002. Acidogenesis of dairy wastewater at various pH levels. *Water Science and Technology* 45, 201–206.
70. Zandvoort M.H., van Hullebusch E.D., Gieteling J., Lens P.N.L. 2006. Granular sludge in full-scale anaerobic bioreactors: trace element content and deficiencies. *Enzyme Microb. Technol.* 39, 337–346.
71. Zeikus J.G. 1977. The biology of methanogenic bacteria. *Journal of Bacteriological Reviews*, 41(2), 514–541.
72. Zellner G., Alten C., Stackebrandt E., Conway E., Winter J. 1987. Isolation and characterization of *Methanocorpusulum parvum* Gen., a new tungsten requiring coccoid methanogen. *Arch. Microbiol.* 147, 13–20.
73. Zhang Q., Hu J., Lee D. J. 2016. Biogas from anaerobic digestion processes: Research updates. *Renewable Energy* 98, 108–119.
74. Zhang T., Liu L., Song Z., Ren G., Feng Y., Han X. 2013. Biogas production by co-digestion of goat manure with three crop residues. *PLoS One* 8(6).