SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Andrea Hublin

RAZVOJ PROCESA I MODELIRANJE ANAEROBNE RAZGRADNJE SIRUTKE

DISERTACIJA

Zagreb, srpanj 2012.

UDK: [637.344:663.1]:519.6(043.3)

Znanstveno područje: tehničke znanosti

Znanstveno polje: kemijsko inženjerstvo

Znanstvena grana: zaštita okoliša u kemijskom inženjerstvu

Institucija: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

Voditelji rada: dr. sc. Bruno Zelić, redoviti profesor Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu (mentor 1)

dr. sc. Davor Kralik, redoviti profesor Poljoprivrednog fakulteta u Osijeku Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku (mentor 2)

Broj stranica: 111

Broj slika: 49

Broj tablica: 18

Broj priloga: 2

Broj literaturnih referenci: 201

Datum obrane: 13. srpanj 2012.

Sastav povjerenstva za obranu:

1. dr. sc. Đurđa Vasić-Rački, redoviti profesor Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
2. dr. sc. Felicita Briški, redoviti profesor Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
3. dr. sc. Daniel Rolph Schneider, izvanredni profesor Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu

Rad je pohranjen u:

1. Knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, Marulićev trg 20
2. Nacionalnoj i sveučilišnoj biblioteci u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb
3. Biblioteci Sveučilišta u Rijeci, Dolac 1
4. Biblioteci Sveučilišta u Splitu, Livanjska 5
5. Biblioteci Sveučilišta u Osijeku, Trg sv. Trojstva 3

Tema disertacije „Razvoj procesa i modeliranje anaerobne razgradnje sirutke“ prihvaćena je na sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, održanoj dana 12. srpnja 2010. godine i potvrđena na sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu, održanoj dana 16. studenog 2010. godine.

SAŽETAK

Anaerobna razgradnja (digestija) učinkovita je i ekološki prihvatljiva tehnologija oporabe energije iz biorazgradivog organskog otpada.

U ovom radu provedeno je optimiranje procesa kodigestije sirutke i goveđe gnojovke s ciljem ostvarivanja maksimalne proizvodnje bioplina u kotlastom reaktoru. Istražen je utjecaj početnih volumnih udjela i pH-vrijednosti sirutke te temperature i kapaciteta pufera na proizvodnju i sastav bioplina. Definirani su optimalni uvjeti za maksimalnu proizvodnju bioplina i metana u kotlastom reaktoru: temperatura 55 ºC, početni volumni udio sirutke 10 %, uz dodatak 5 g dm^{-3} pufera $NaHCO_3$.

Učinkovitost procesa kodigestije sirutke i goveđe gnojovke u usporedbi s digestijom goveđe gnojovke očituje se povećanjem volumena proizvedenog bioplina od 11,91 %, uz volumni udio metana od 78,73 % nakon 45 dana provedbe procesa u kotlastom reaktoru pri 55 ºC. Ostvarenim smanjenjem ukupnog organskog opterećenja izraženog preko vrijednosti kemijske potrošnje kisika (KPK) u iznosu od 54,95 % potvrđuje se učinkovitost procesa kodigestije sirutke i goveđe gnojovke u jednostupnjevitom procesu provedenom u kotlastom reaktoru.

Razvijen je matematički model kodigestije sirutke i goveđe gnojovke pomoću kojeg se može opisati proizvodnja metana u ovom procesu. Model uzima u obzir specifičan sastav supstrata koji se sastoji od ugljikohidrata, proteina i lipida. Kinetika biokemijskih procesa koji se provode tijekom hidrolize celuloze, proteina i lipida opisana je kinetičkim izrazima za reakciju prvog reda. Kinetika biotransformacija tijekom acidogeneze (fermentacije) šećera i aminokiselina, acetogeneze (anaerobne oksidacije) dugolančanih masnih kiselina, acetogeneze hlapivih masnih kiselina, metanogeneze octene kiseline i metanogeneze vodika opisana je pomoću nestrukturnog Monodovog modela, uključujući razne ihibicijske učinke. Matematički model procesa pretpostavlja da se metan proizvodi kao rezultat simultanog provođenja svih faza anaerobne razgradnje. Zbog toga je korelacija između rezultata pokusa i rezultata simulacija postignuta tek u fazi metanogeneze. Primjenjivost modela utvrđena je s obzirom na predviđanje proizvodnje metana pri različitim početnim volumnim udjelima supstrata.

Učinkovita proizvodnja bioplina i metana koji se može iskoristiti u energetske svrhe definira osnovnu prednost kodigestije sirutke i goveđe gnojovke u kotlastom reaktoru pri 55 ºC u odnosu na ostale postupke obrade ovih supstrata.

Ključne riječi: kodigestija, sirutka, goveđa gnojovka, kotlasti reaktor, matematički model procesa

ABSTRACT

Anaerobic digestion is effective and environmentally attractive technology for energy recovery from biodegradable organic waste.

The optimization of the anaerobic co-digestion process of whey and cow manure was performed with the aim to achieve maximal biogas production in the batch reactor. The influence of the initial whey ratio and pH value as well as temperature and buffer capacity on biogas production and composition was analysed. Optimal conditions for maximal biogas production and methane yield in a one-stage batch process are 55 ºC, 10% *v/v* of whey in the initial mixture, with the addition of 5 g dm^{-3} $NaHCO_3$ for alkalinity control.

The efficiency of the whey and cow manure co-digestion process in comparison with cow manure digestion is reflected by increasing the volume of produced biogas for 11.91 % with a good methane yield (78.73 % in a biogas mixture) within 45 days of co-digestion process in the batch reactor at 55 ºC. Maximal removal efficiencies of chemical oxygen demand (54.95 %) indicate that whey could be efficiently degraded to biogas in a one-stage batch process when co-digested with cow manure.

A mathematical model has been developed to simulate methane generation during co-digestion process. The model takes into consideration the specific composition of the feed, as distinguished to carbohydrates, proteins and lipids. The hydrolysis of cellulose, proteins and lipids has been modelled using first-order kinetics. Acidogenesis (fermentation) of sugars and amino acids, acetogenesis (anaerobic oxidation) of long chain fatty acids, acetogenesis of volatile fatty acids, acetoclastic methanogenesis and hydrogenotrophic methanogenesis have been described using an unstructured model based on Monod kinetic equations taking into account different inhibitory effects. The mathematical model of the process predicts that methane is generated as a result of the simultaneous performance of all phases of anaerobic digestion. Consequently, a correlation between the experimental data and the model prediction results could be observed in the methanogenesis phase. Model applicability is reflected in the prediction of methane generation for different initial substrate concentrations.

Efficient biogas production and methane yield as renewable energy defines primary advantage of whey and cow manure co-digestion process in one-stage batch reactor at 55 ºC compared to other treatments of these substrates.

Key words: co-digestion, whey, cow manure, batch reactor, mathematical model of the process

Posebno zahvaljujem mentoru dr. sc. Bruni Zeliću, red. prof. na dragocjenoj pomoći i podršci tijekom izrade ovog rada, dugotrajnim i vrlo korisnim raspravama te ogromnom strpljenju koje je našu suradnju obogatilo prijateljskim ozračjem i razumijevanjem.

Zahvaljujem Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije na potpori tijekom mog poslijediplomskog studija te pruženoj podršci i suradnji tijekom završetka izvan doktorskog studija.

Zahvaljujem tvrtki EKONERG – Institut za energetiku i zaštitu okoliša d.o.o., nositelju projekta I-14-0090/10 Razvoj procesa anaerobne razgradnje biorazgradivog organskog otpada, u okviru kojeg je izrađen ovaj rad.

Hvala mojim prijateljima i kolegama iz raznih institucija koji su mi korisnim savjetima pomagali u realizaciji ovog rada.

Najtoplije zahvaljujem mojoj obitelji na velikoj podršci, razumijevanju, vjeri i ljubavi. Skromno „hvala“ upućujem mojoj majci za bezgraničnu ljubav i sva velika djela koja je učinila za mene. Ovaj rad posvećujem njoj i pokojnom ocu.

"If we knew what it was we were doing,
it would not be called research, would it?"

Albert Einstein

SADRŽAJ:

1. UVOD ... 1
2. OPĆI DIO ... 4
2.1 Proces anaerobne razgradnje ... 4
2.1.1 Biokemijski i mikrobiološki aspekti procesa anaerobne razgradnje ... 4
2.1.1.1 Faze procesa anaerobne razgradnje ... 5
2.1.2 Parametri koji utječu na proces anaerobne razgradnje ... 11
2.1.2.1 Vrsta i sastav supstrata ... 11
2.1.2.2 Temperatura ... 12
2.1.2.3 pH-vrijednost i kapacitet pufera ... 14
2.1.2.4 Inhibicija i toksičnost ... 15
2.1.2.5 Miješanje i hidrauličko vrijeme zadržavanja ... 17
2.1.2.6 Brzina unosa organske tvari u reaktor ... 17
2.1.3 Optimiranje procesa anaerobne razgradnje ... 17
2.2 Podjela procesa anaerobne razgradnje ... 19
2.2.1 Vrste i primjena bioreaktora za anaerobnu razgradnju ... 21
2.2.1.1 Cijevni anaerobni bioreaktori ... 21
2.2.1.2 Kotlasti anaerobni bioreaktori ... 23
2.2.1.3 Protočni kotlasti anaerobni bioreaktori s miješanjem ... 24
2.2.1.4 Dvostupnjeviti sustavi za provedbu procesa anaerobne razgradnje ... 25
2.2.2 Bioreaktori za anaerobnu razgradnju sirutke ... 27
2.3 Termodinamičke i kinetičke značajke biotransformacija ... 28
2.3.1 Matematičko modeliranje procesa anaerobne razgradnje ... 29
2.3.1.1 Makro-kinetičke značajke bioreaktora za anaerobnu razgradnju ... 30
2.3.1.2 Kinetički modeli procesa anaerobne razgradnje ... 32
2.4 Potencijal proizvodnje i korištenja bioplina iz agro-industrijskog otpada ... 36
2.4.1 Energetski, ekološki i ekonomski učinci korištenja bioplina ... 37
3. METODIKA ... 39
3.1 Materijali ... 39
3.1.1 Sirutka i goveđa gnojovka ... 39
3.2 Aparatura ... 39
3.3 Analitičke metode ... 40

3.4 Provedba pokusa ... 42
3.4.1 Utjecaj različitih početnih volumnih udjela sirutke, temperature i pH-vrijednosti na proizvodnju bioplina ... 42
3.4.2 Utjecaj različitih početnih koncentracija pufera na proizvodnju bioplina ... 43
3.4.3 Provedba procesa kodigestije kod optimalnih procesnih uvjeta ... 43
4. MODELIRANJE PROCESA KODIGESTIJE SIRUTKE I GOVEĐE GNOJOVKE ... 44
4.1 Kinetički model procesa kodigestije sirutke i goveđe gnojovke ... 44
4.2 Bilance tvari u kotlastom reaktoru ... 46
4.3 Obrada podataka ... 46
5. REZULTATI ... 47
5.1 Fizikalno-kemijska analiza svježe sirutke i goveđe gnojovke ... 48
5.2 Optimiranje karakterističnih veličina procesa kodigestije sirutke i goveđe gnojovke ... 48
5.2.1 Utjecaj različitih početnih volumnih udjela sirutke, temperature i pH-vrijednosti na proizvodnju bioplina ... 48
5.2.2 Utjecaj različitih početnih koncentracija pufera na proizvodnju bioplina ... 51
5.2.3 Provedba procesa kodigestije kod optimalnih procesnih uvjeta ... 57
5.2.3.1 Rezultati pokusa provedenog u vremenu 48 sati ... 57
5.2.3.2 Rezultati pokusa provedenog u vremenu 45 dana ... 61
5.3 Parametri kinetičkog modela procesa kodigestije sirutke i goveđe gnojovke ... 64
5.4 Ocjena valjanosti matematičkog modela procesa ... 66
5.5 Procjena proizvodnje metana za različite početne volumne udjele sirutke i goveđe gnojovke ... 68
6. RASPRAVA ... 70
6.1 Fizikalno-kemijska analiza svježe sirutke i goveđe gnojovke ... 70
6.2 Optimiranje karakterističnih veličina procesa kodigestije sirutke i goveđe gnojovke ... 71
6.2.1 Utjecaj različitih početnih volumnih udjela sirutke, temperature i pH-vrijednosti na proces proizvodnje bioplina ... 72
6.2.2 Utjecaj različitih početnih koncentracija pufera na proizvodnju bioplina ... 77
6.2.3 Provedba procesa kodigestije kod optimalnih procesnih uvjeta ... 80
6.3 Ocjena valjanosti matematičkog modela procesa ... 83
6.4 Procjena proizvodnje metana pri različitim početnim volumnim udjelima sirutke i goveđe gnojovke ... 85
6.5. Ostvarivanje energetskih, ekoloških i ekonomskih učinaka iskorištavanjem bioplina proizvedenog kodigestijom sirutke i goveđe gnojovke ... 86
7. ZAKLJUČCI ... 89

8. LITERATURA 91
9. PRILOZI 107
9.1 Popis simbola i skraćenica 107
9.1.1 Popis simbola 107
9.1.2 Popis skraćenica 107
9.2 Tehno-ekonomski aspekti proizvodnje bioplina iz agro-industrijskog otpada 109

1. UVOD

Stalni porast potrošnje energije i spoznaja o ograničenim količinama primarnih izvora energije nameću potrebu sustavnog istraživanja i razvoja tehnika iskorištavanja alternativnih energetskih rješenja, posebice bioplina kao održivog energetskog izvora. Anaerobna razgradnja uz proizvodnju bioplina učinkovita je i ekološki prihvatljiva tehnologija oporabe energije iz biorazgradivog organskog otpada.[1,2] Najvažnija karakteristika biootpada kao obnovljivog izvora energije je njegova okolišna prihvatljivost. Obnovljivi otpadni materijali iz različitih izvora, kao što su poljoprivredna i industrijska proizvodnja, mogu se iskoristiti za proizvodnju energije u obliku bioplina, biovodika, bioalkohola i sl.[3] Proizvodnja bioplina anaerobnom razgradnjom (digestijom) pruža značajne prednosti u odnosu na ostale postupke obrade otpada, poput profitabilnog rada postrojenja ostvarenog korištenjem poticajne cijene za otkup električne energije, visoke energetske učinkovitosti, kao i primjenjivosti i jednostavnosti procesa.[4] Zbog toga korištenje bioplina proizvedenog anaerobnom razgradnjom biorazgradivog organskog otpada predstavlja značajan potencijal u ostvarivanju energetskih, ekoloških i ekonomskih koristi. Bioplin, kao obnovljivi izvor energije, u posljednje vrijeme ima važnu ulogu u smanjenju emisija stakleničkih plinova jer se smatra neutralnim gorivom s obzirom na ugljikov dioksid.[1,3,5]

Učinkovitost anaerobne razgradnje ovisi o nekoliko ključnih parametara te je vrlo važno osigurati optimalne uvjete za razvoj anaerobnih mikroorganizama, kao što su nedostatak kisika, temperatura, pH-vrijednost, raspoloživost hranjivih tvari, omjer C:N, prisutnost biorazgradive organske tvari, intenzitet miješanja, odsutnost inhibitora. Kodigestija je proces anaerobne obrade smjese najmanje dviju vrsta supstrata sa ciljem povećanja učinkovitosti procesa anaerobne razgradnje. Stoga je važno optimirati sastav smjese u svrhu maksimalnog prinosa metana, izbjegavanja inhibicije procesa te ostvarivanja isplativog rada bioplinskog postrojenja.[6,7,8] Zadovoljavajuća učinkovitost procesa kodigestije ostvaruje se optimalnom ravnotežom hranjivih tvari u reakcijskoj smjesi, što omogućuje pozitivno sinergijsko okruženje za rast anaerobnih mikroorganizama.[9,10,11] Iskorištavanjem različitih biorazgradivih organskih supstrata u homogenim smjesama povećava se tehno-ekonomska učinkovitost procesa anaerobne razgradnje.[12]

Mljekarska industrija generira otpadne vode u kojima najveće organsko opterećenje predstavlja sirutka, zbog velikog sadržaja organske tvari.[13,14] Značajan potencijal onečišćenja otpadnih voda mljekarske industrije karakterizira se velikom vrijednošću biološke potrošnje kisika (BPK) i kemijske potrošnje kisika (KPK).[15,16] Osnovne komponente sirutke su laktoza, proteini i mineralne soli.[17,18] Iako je sirutka podložna biorazgradnji (~ 99 %), ona se zbog velikog sadržaja organske tvari (vrijednost KPK iznosi više od 60.000 mg dm^{-3}) i niskog alkaliteta (2.500 mg $CaCO_3$

dm^{-3})[19,20,21] smatra supstratom koji se vrlo teško anaerobno razgrađuje. Nestabilnost procesa biorazgradnje sirutke, koja je uvjetovana velikom sklonošću zakiseljavanju[14,22], može se izbjeći povećanjem alkaliteta sirutke[23,24,25] ili njenim razrjeđenjem[26], što ujedno utječe i na smanjenje sadržaja organske tvari.[13]

Unatoč različitim mogućnostima iskorištavanja sirutke, kao što je oporaba vrijednih sastojaka poput kazeina, oko pola svjetske proizvodnje sirutke ne podliježe obradi već se odbacuje kao otpadna voda.[19,27] To predstavlja veliki gubitak resursa i uzrokuje ozbiljna onečišćenja okoliša.

Otpadne vode koje sadrže goveđe ekskremente (gnojovku) predstavljaju jednu od najzagađenijih vrsta poljoprivredno-industrijskih otpadnih voda, koje zbog velikog organskog opterećenja i visokih koncentracija dušika i fosfora mogu uzrokovati značajne ekološke probleme ukoliko se ne obrađuju ispravno. Goveđa gnojovka sadrži neotopljene i otopljene organske tvari kao što su ugljikohidrati, lipidi i proteini te anorganske spojeve[28] što uvjetuje slabu anaerobnu biorazgradivost.[29] Kodigestijom sirutke kao lako razgradivog supstrata s goveđom gnojovkom povećava se proizvodnja bioplina u usporedbi s anaerobnom razgradnjom gnojovke kao jedne vrste supstrata.[30,31] Proizvodnja bioplina iz sirutke kreće se u rasponu 0,35 - 0,80 m^3 bioplina kg^{-1} hlapivih tvari, dok je proizvodnja bioplina iz goveđe gnojovke niža i kreće se u rasponu 0,20 - 0,30 m^3 bioplina kg^{-1} hlapivih tvari.[32]

Postoji velik broj laboratorijskih i pilot postrojenja za istraživanje anaerobne razgradnje sirutke i goveđe gnojovke. U literaturi su opisane različite vrste reaktora korištene za provedbu anaerobne razgradnje sirutke[2,19,21] i goveđe gnojovke.[33,34,35] Većina opisanih istraživanja anaerobne razgradnje sirutke i goveđe gnojovke provedena je pri 35 ºC ili 55 ºC.[25]

Matematički modeli anaerobne razgradnje biorazgradivih organskih otpadnih materijala koriste se za opisivanje dinamičkih interakcija između fizikalnih i bioloških mehanizama u složenim sustavima te u dizajniranju i vođenju procesa, s ciljem predviđanja stabilnosti sustava, povećane kvalitete obrađene otpadne vode i stabilizacije otpadnih materijala.[36] Anaerobna razgradnja složenih organskih otpadnih materijala provodi se tijekom četiri faze: hidrolize, acidogeneze, acetogeneze i metanogeneze. Hidroliza je prva i često najsporija, ograničavajuća biokemijska reakcija anaerobne razgradnje složenih organskih otpadnih materijala.[37] Međutim, uslijed širokog raspona procesnih uvjeta ograničavajuća (najsporija) faza nije uvijek ista već ovisi o karakteristikama otpada ili otpadne vode, sadržaju organske tvari u reaktoru, temperaturi i dr.[38] Za učinkovitu proizvodnju metana važno je uspostaviti ravnotežu između brzina reakcija različitih faza anaerobne razgradnje. Iako se smatra da je hidroliza čvrstih organskih materijala (čestica) najsporija (ograničavajuća) biokemijska reakcija[37], acetogeneza i metanogeneza mogu biti najsporije reakcije pri anaerobnoj razgradnji složenih otpadnih materijala.[39]

Pretpostavljanje ograničavajuće (najsporije) faze dovodi do jednostavnih i lako upotrebljivih matematičkih modela. Takvi modeli, međutim, ne opisuju dobro provedbu procesa anaerobne razgradnje, posebno pri kontinuiranim uvjetima rada.[40] Nasuprot tome, model anaerobne razgradnje (*Anaerobic Digestion Model No1; ADM1*) uključuje više faza koje opisuju biokemijske i fizikalno-kemijske procese. Biokemijski procesi uključuju razgradnju homogenih čestica do ugljikohidrata, proteina i lipida; ekstracelularnu hidrolizu tih čestica do šećera, aminokiselina i dugolančanih masnih kiselina; acidogenezu šećera i aminokiselina do hlapivih masnih kiselina i vodika; acetogenezu dugolančanih i hlapivih masnih kiselina do octene kiseline te odvojenu metanogenezu octene kiseline kao i vodika i ugljikovog dioksida. Fizikalno-kemijske reakcije odnose se na ionsku asocijaciju i disocijaciju te prijenos tvari i energije u sustavu plin-tekućina.[41] Strukturni *ADM1* model korišten je za simulaciju procesa anaerobne razgradnje otpadnog mulja i biootpada, a prema zadovoljavajućim rezultatima simulacija potvrđena je valjanost pretpostavljenog modela.[42,43]

Optimiranje procesa kodigestije sirutke i goveđe gnojovke provedeno je s ciljem maksimalne proizvodnje bioplina u kotlastom reaktoru. Istražen je utjecaj početnih volumnih udjela i pH-vrijednosti supstrata, temperature i kapaciteta pufera na proizvodnju i sastav bioplina. Razvijen je matematički model kodigestije sirutke i goveđe gnojovke pomoću kojeg se može opisati proizvodnja metana u ovom procesu, u kratkoročnom i dugoročnom vremenskom razdoblju. Model uzima u obzir specifičan sastav supstrata koji se sastoji od ugljikohidrata, proteina i lipida. U model je uključeno šest bioloških procesa: hidroliza celuloze, proteina i lipida; acidogeneza (fermentacija) šećera i aminokiselina; acetogeneza (anaerobna oksidacija) dugolančanih masnih kiselina; acetogeneza hlapivih masnih kiselina; metanogeneza octene kiseline i metanogeneza vodika. Primjenjivost modela utvrđena je s obzirom na opisivanje proizvodnje metana za različite početne volumne udjele supstrata. Na kraju je provedena energetska, ekološka i ekonomska analiza učinaka iskorištavanja bioplina proizvedenog kodigestijom sirutke i goveđe gnojovke.

2. OPĆI DIO

2.1 Proces anaerobne razgradnje

Anaerobna razgradnja (digestija) je biokemijski proces u kojem se biorazgradivi organski supstrati razgrađuju mikrobiološkim procesima bez prisutnosti kisika, uz proizvodnju bioplina i digestata.[32,44] Bioplin je gorivi plin koji se primarno sastoji od metana i ugljikovog dioksida. Digestat je procesirani ostatak supstrata nastao tijekom proizvodnje bioplina, bogat hranjivim tvarima.[45] Proces proizvodnje bioplina rezultat je niza povezanih procesnih koraka tijekom kojih se inicijalni supstrat razlaže na jednostavnije spojeve, sve do nastanka bioplina. U usporedbi s aerobnom razgradnjom, energija oslobođena tijekom anaerobnih procesa je manja, jer se najveći dio energetskog sadržaja supstrata pretvara u metan.

U pojedinim fazama proizvodnje bioplina djeluju specifične vrste bakterija, što ovisi o različitim parametrima, poput temperature, pH-vrijednosti, hidrauličkom vremenu zadržavanja supstrata u reaktoru, omjeru C:N i dr. Zbog toga je anaerobna razgradnja relativno spori proces.[46] Za maksimalni prinos bioplina, dobiven potpunom razgradnjom supstrata, potrebno je dugo hidrauličko vrijeme zadržavanja, odnosno dugi prosječni vremenski interval zadržavanja supstrata u reaktoru te odgovarajuća veličina reaktora. Stabilnost procesa anaerobne razgradnje i specifični zahtjevi vezani uz sastav supstrata neki su od ograničavajućih faktora koji utječu na anaerobnu razgradnju. Stoga je potrebno optimirati različite procesne parametre kako bi se zadovoljili nužni uvjeti za rast bakterija i proizvodnju bioplina.[47]

2.1.1 Biokemijski i mikrobiološki aspekti procesa anaerobne razgradnje

Anaerobna razgradnja složenih organskih supstrata provodi se tijekom metaboličkih interakcija različitih vrsta bakterija.[48,49,50] Prisutne bakterije različito djeluju na provedbu i učinkovitost procesa anaerobne razgradnje, čak i u slučajevima kada se koristi jedna vrsta supstrata[51], a njihovim zajedničkim djelovanjem omogućuje se potpuna biokonverzija organskog supstrata do metana, ugljikovog dioksida i ostalih plinova u tragovima, kao što su vodik i vodikov sulfid. Tijekom anaerobne razgradnje dolazi do međusobno ovisnih, složenih i paralelnih biokemijskih reakcija tijekom kojih produkti određenih vrsta bakterija služe kao supstrati za rast drugih vrsta, što u konačnici rezultira razgradnjom organske tvari.[52,53,54]

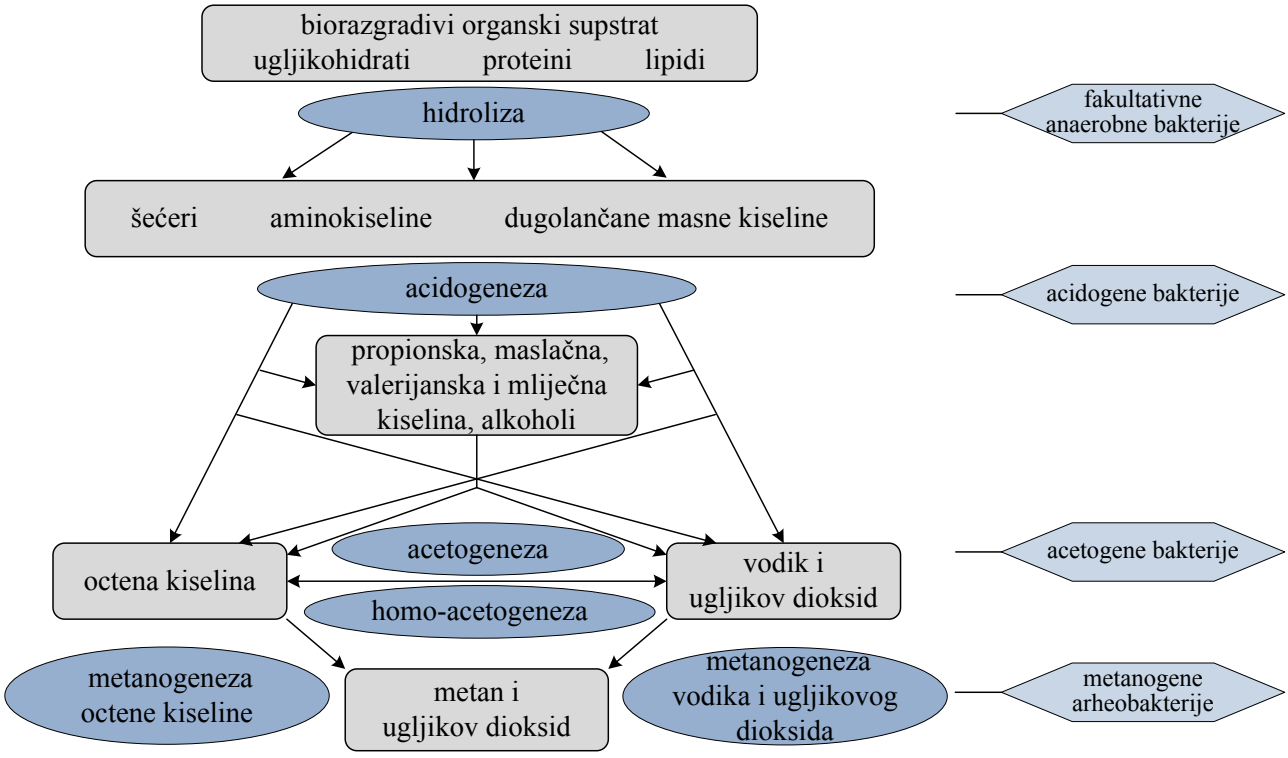
Proces anaerobne razgradnje provodi se tijekom četiri faze: hidrolize, acidogeneze, acetogeneze i metanogeneze. Navedene faze predstavljaju međusobno zavisne reakcije koje se provode prostorno i vremenski u nizu međusobno povezanih paralelnih koraka. Stoga je, uz

poznavanje procesnih i tehnoloških parametara, vrlo bitno poznavati biokemijske i mikrobiološke aspekte anaerobne razgradnje u svrhu dimenzioniranja i vođenja ovog procesa.[55,56]

2.1.1.1 Faze procesa anaerobne razgradnje

Hidroliza je ekstracelularni proces u kojem hidrolitičke i fermentacijske bakterije izlučuju enzime koji kataliziraju hidrolizu složenih organskih supstrata. Fermentacijske bakterije troše hidrolizirane supstrate za svoje metaboličke procese. Fermentirani produkti, kao što su octena kiselina, vodik i ugljikov dioksid se djelovanjem metanogenih bakterija prevode u metan i ugljikov dioksid. Ostali, manje razgradivi produkti, kao što su više hlapive masne kiseline i alkoholi, dodatno se oksidiraju acetogenim bakterijama, koje su u sintropiji s metanogenim bakterijama, odnosno uzajamno troše produkte razgradnje za svoje metaboličke procese.

Slika 2.1 prikazuje pojednostavljenu shemu procesa anaerobne razgradnje složenih organskih supstrata.



Slika 2.1 Pojednostavljena shema procesa anaerobne razgradnje složenih organskih supstrata[41,54,57]

Pregled nekih bakterija koje sudjeluju u anaerobnoj razgradnji složenih organskih supstrata prikazan je u tablici 2.1.[45,49,50]

Tablica 2.1 Pregled nekih bakterija koje sudjeluju u anaerobnoj razgradnji složenih organskih supstrata[45,49,50]

	Red	Porodica	Rod
acidogene bakterije	*Lactobacillales*	*Streptococcaceae*	*Streptococcus* *Lactococcus*
		Leuconostocaceae	*Leustonoc*
		Lactobacillaceae	*Lactobacillus*
metanogene bakterije	*Methanobacteriales*	*Methanobacteriaceae*	*Methanobacterium* *Methanobrevibacter* *Methanosphaera* *Methanothermobacter*
		Methanothermaceae	*Methanothermus*
	Methanococcales	*Methanococcaceae*	*Methanococcus* *Methanothermoccocus*
		Methanocaldococcaceae	*Methanocaldococcus* *Methanotorris*
	Methanomicrobiales	*Methanomicrobiaceae*	*Methanomicrobium* *Methanoculleus* *Methanofollis* *Methanogenium* *Methanolacinia* *Methanoplanus*
		Methanocorpusculaceae	*Methanocorpusculum*
		Methanospirillaceae	*Methanospirillum*
	Methanosarcinales	*Methanosarcinaceae*	*Methanosarcina* *Methanococcoides* *Methanohalobium* *Methanohalophilus* *Methanolobus* *Methanomethylovorans* *Methanimicrococcus* *Methanosalsum*
		Methanosaetaceae	*Methanosaeta*

Hidroliza

Hidroliza je prva faza anaerobne razgradnje u kojoj dolazi do depolimerizacije biorazgradive organske tvari (ugljikohidrata, proteina, lipida) na jednostavne i topljive spojeve (šećere, aminokiseline i masne kiseline).[45,53] Hidrolitičke bakterije luče hidrolitičke enzime i transformiraju biopolimere u monomere i oligomere, kako je prikazano jednadžbama 2.1 - 2.3:

$$\text{polisaharidi} \xrightarrow{\text{celulaze,celobiaze,ksilanaze,amilaze}} \text{monosaharidi} \qquad (2.1)$$

$$\text{proteini} \xrightarrow{\text{proteaze}} \text{aminokiseline} \qquad (2.2)$$

$$\text{lipidi} \xrightarrow{\text{lipaze}} \text{dugolančane masne kiseline, glicerol} \qquad (2.3)$$

U procesu hidrolize sudjeluje široki spektar bakterija iz vrste fakultativnih anaerobnih bakterija. Tijekom hidrolitičkih reakcija bakterije izlučuju egzoenzime koji razgrađuju čestice supstrata. Na taj način nastaju monomeri koje bakterije koriste za vlastite metaboličke procese. Hidroliza uključuje nekoliko podprocesa: sintezu enzima, difuziju, adsorpciju, reakciju i deaktivaciju enzima.[41] Brzina hidrolize ovisi o obliku, površini i veličini čestica supstrata, koncentraciji biomase, proizvodnji enzima i adsorpciji.[58,59]

Brzina cjelokupnog procesa razgradnje određena je brzinom najsporije reakcije u lancu. Utvrđeno je da je hidroliza najsporija reakcija kod anaerobne depolimerizacije supstrata u obliku čestica (u koje se ubrajaju životinjski ekskrementi - gnoj i kanalizacijski mulj) dok je metanogeneza najsporija reakcija pri prevođenju lako razgradivih supstata u bioplin.[60,61,62]

Acidogeneza

Tijekom acidogeneze, koja se naziva i fermentacija, proizvodi hidrolize se uz pomoć acidogenih bakterija transformiraju u metanogene spojeve. Jednostavni šećeri, aminokiseline i dugolančane masne kiseline razgrađuju se do octene kiseline, ugljikovog dioksida i vodika, koji se mogu direktno razgraditi djelovanjem metanogenih bakterija. Tijekom acidogeneze nastaju hlapive masne kiseline, uključujući octenu kiselinu (CH_3COOH), propionsku kiselinu (CH_3CH_2COOH) i maslačnu kiselinu ($CH_3CH_2CH_2COOH$) te alkoholi koji se ne mogu direktno razgraditi djelovanjem metanogenih bakterija već se moraju dodatno oksidirati.[57]

Razgradnja monosaharida (npr. glukoze) može se provoditi tijekom nekoliko reakcija što dovodi do nastajanja različitih produkata, kao što su hlapive masne kiseline, mliječna kiselina i etanol, uz različitu količinu proizvedene energije[59] (tablica 2.2). Tijek razgradnje ovisi o koncentraciji supstrata, pH-vrijednosti i koncentraciji otopljenog vodika.[63] Uslijed velikog sadržaja organske tvari u reaktoru proizvodnja mliječne kiseline postaje veća. Pri višim pH-vrijednostima proizvodnja hlapivih masnih kiselina se povećava dok se pri nižim pH-vrijednostima ($pH < 5$) proizvodi više etanola. Pri izrazito niskim pH-vrijednostima ($pH < 4$) svi procesi se mogu prekinuti.[64]

Parcijalni tlak vodika ima najznačajniji utjecaj na tijek fermentacije. U sustavima s niskim parcijalnim tlakom vodika metanogene bakterije razgrađuju ugljikohidrate do octene kiseline i vodika. Pri niskom parcijalnom tlaku vodika nastajanje octene kiseline i vodika je značajnije u odnosu na etanol ili maslačnu kiselinu kao produkte razgradnje. Uslijed povećane koncentracije vodika dolazi do akumulacije elektron akceptora, kao što su mliječna, propionska i maslačna kiselina te etanol i više hlapive masne kiseline. Koncentracija i udjeli pojedinih hlapivih masnih

kiselina proizvedenih tijekom acidogeneze važni su zbog uloge octene i maslačne kiseline kao prekursora u proizvodnji metana.[65]

Tablica 2.2 Pregled produkata nastalih tijekom razgradnje glukoze[66]

Produkt	Reakcija
octena kiselina	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2$
propionska + octena kiselina	$3C_6H_{12}O_6 \rightarrow 4CH_3CH_2COOH + 2CH_3COOH + 2CO_2 + 2H_2O$
maslačna kiselina	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH_2CH_2COOH + 2CO_2 + 2H_2$
mliječna kiselina	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CHOHCOOH$
etanol	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CH_2OH + 2CO_2$

Acidogeneza je najčešće najbrži korak u anaerobnoj razgradnji složenih organskih supstrata koja se provodi u tekućoj fazi. Kao produkt najvećim dijelom nastaje octena kiselina (oko 51 %) i vodik (oko 19 %) dok se preostalih 30 % odnosi na više hlapive masne kiseline, alkohole i mliječnu kiselinu.[59] Poteškoće do kojih dolazi pri anaerobnoj razgradnji složenih organskih supstrata uslijed različitih toksičnih i inhibirajućih komponenti mogu dovesti do prekidanja proizvodnje metana te akumuliranja kratkolančanih i dugolančanih masnih kiselina.[60]

Acetogeneza

Neki produkti fermentacije, kao što su hlapive masne kiseline s lancima ugljika dužim od dvije jedinice te alkoholi s više od jednog atoma ugljika, ne mogu se direktno razgraditi do metana djelovanjem metanogenih bakterija. Tijekom acetogeneze ti se produkti oksidiraju do octene kiseline i vodika. Proizvodnja vodika povećava parcijalni tlak vodika u reaktoru, što može inhibirati metabolizam acetogenih bakterija. Tijekom metanogeneze vodik se transformira u metan.

Procesi acetogeneze i metanogeneze uglavnom se provode paralelno kao sintropijsko djelovanje acetogenih bakterija i metanogenih arheobakterija, dviju metabolički različitih vrsta bakterija.[66,67] Niski parcijalni tlak vodika uvjetuje da su acetogene reakcije termodinamički povoljne (promjena slobodne energije je manja od nule, $\Delta G' < 0$). Tijekom metanogeneze vodik se razgrađuje pri višim tlakovima. Zbog toga se reakcije acetogeneze i metanogeneze provode paralelno, u uskom rasponu vrlo niskih tlakova.

Povećanje količine slobodne energije tijekom razgradnje maslačne kiseline do octene kiseline i metana prikazana je u tablici 2.3. To je endergona reakcija (promjena slobodne energije je veća od nule, $\Delta G' > 0$) pri standardnim uvjetima, ali ovisno o međudjelovanju s metanogenim bakterijama dolazi do povećanja količine slobodne energije. Ukupna sintropijska reakcija je termodinamički povoljna, s malom promjenom slobodne energije ($\Delta G' < 0$). Mala količina slobodne

energije uzrokuje spori rast acetogenih bakterija koje su vrlo osjetljive na promjene okolišnih uvjeta. Razgradnja octene kiseline ima utjecaj na količinu slobodne energije dobivene tijekom oksidacije hlapivih masnih kiselina. Akumulacija octene kiseline može djelovati inhibicijski na acetogenezu.[59]

Tablica 2.3 Količina slobodne energije u sintropijskoj reakciji[66]

Reakcija	$\Delta G^{o\prime}$ (kJ mol^{-1})
acetogeneza maslačne kiseline:	
$2CH_3CH_2CH_2COOH + 4H_2O \rightarrow 4CH_3COO^- + 4H^+ + 4H_2$	96,0 (2 · 48,0)
metanogeneza vodika:	
$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-131,0
sintropijska reakcija:	
$2CH_3CH_2CH_2COOH + CO_2 + 2H_2O \rightarrow 4CH_3COO^- + 4H^+ + CH_4$	-35,0

$\Delta G^{o\prime}$ - promjena slobodne energije pri standardnim uvjetima

Metanogeneza

Neki produkti fermentacije, kao što su octena kiselina te vodik i ugljikov dioksid, razgrađuju se do metana i ugljikovog dioksida tijekom metanogeneze djelovanjem obveznih anaerobnih metanogenih arheobakterija. Jedna vrsta metanogenih bakterija razgrađuje octenu kiselinu do metana i ugljikovog dioksida, a druga vrsta koristi vodik kao elektron donor te ugljikov dioksid kao elektron akceptor pri proizvodnji metana. Gotovo sve metanogene bakterije mogu proizvoditi metan iz vodika i ugljikovog dioksida dok samo nekoliko vrsta mogu za proizvodnju metana koristiti octenu kiselinu kao supstrat.[59] Iz stehiometrijskih omjera utvrđeno je da oko 70 % metana nastaje iz octene kiseline dok ostalih 30 % nastaje iz vodika i ugljikovog dioksida, kako je prikazano jednadžbama 2.4 i 2.5:

$$CH_3COOH \xrightarrow{\text{metanogene bakterije}} CH_4 + CO_2 \qquad (2.4)$$

$$H_2 + CO_2 \xrightarrow{\text{metanogene bakterije}} CH_4 + H_2O \qquad (2.5)$$

Na aktivnost metanogenih bakterija utječu procesni uvjeti, kao što su temperatura, pH-vrijednost, sastav supstrata te brzina unosa organske tvari u reaktor.[68,69] Osim reakcija metanogeneze octene kiseline i vodika, biotransformacija vodika i octene kiseline koju provode homoacetogene bakterije također ima važnu ulogu u proizvodnji metana. Homoacetogene bakterije mogu oksidirati ili sintetizirati octenu kiselinu, ovisno o koncentraciji vodika.[70]

Metanogeneza vodika termodinamički je povoljnija od homoacetogeneze, kao i metanogeneza octene kiseline koja je termodinamički povoljnija od oksidacije octene kiseline

(tablica 2.4). Pri nižim temperaturama potreban je niži parcijalni tlak vodika kojim se postiže potrebna količina slobodne energije za oksidaciju octene kiseline. Metanogene bakterije koje prevode vodik u metan i ugljikov dioksid djeluju pri višim parcijalnim tlakovima vodika, dok je djelovanje metanogenih bakterija koje prevode octenu kiselinu u metan i ugljikov dioksid neovisno o parcijalnom tlaku vodika.[66]

Tablica 2.4 Količina slobodne energije u reakcijama metanogeneze[66]

Reakcija		$\Delta G^{o\prime}$ (kJ mol^{-1})
metanogeneza vodika	$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-135,0
metanogeneza octene kiseline	$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$	-31,0
oksidacija octene kiseline	$CH_3COOH + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + 2CO_2$	+104,0
homoacetogeneza	$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_3COOH + 2H_2O$	-104,0

$\Delta G^{o\prime}$ - promjena slobodne energije pri standardnim uvjetima

Pri temperaturama < 20 ºC aktivnost metanogenih bakterija je vrlo slaba tijekom reakcije homoacetogeneze kojom se vodik i ugljikov dioksid prevode u octenu kiselinu. Reakcijom metanogeneze octene kiseline nastaje metan. Metaboličke interakcije acetogenih bakterija uvelike ovise o okolišnim uvjetima, kao što su temperatura i pH-vrijednost.[71,72]

Metanogeneza octene kiseline podložnija je negativnom utjecaju slobodnog amonijaka od metanogeneze vodika i ugljikovog dioksida.[73,74] Pri temperaturama > 20 ºC postižu se povoljniji uvjeti za razgradnju octene kiseline, ukoliko visoke koncentracije amonijaka inhibiraju aktivnost metanogenih bakterija. Pri temperaturama > 40 ºC ostvaruju se dobri uvjeti za djelovanje metanogenih bakterija koje prevode vodik i ugljikov dioksid te octenu kiselinu u metan. Pri visokim koncentracijama octene kiseline ostvareni su povoljniji uvjeti za metanogenezu octene kiseline od razgradnje octene kiseline sintropijskim djelovanjem acetogenih i metanogenih bakterija.[59,75] Uslijed neuravnoteženog djelovanja različitih vrsta bakterija može doći do akumuliranja međuprodukata koji nepovoljno djeluju na rast metanogenih bakterija, što dovodi do inhibicije metanogeneze.[76]

Metanogeneza vodika i ugljikovog dioksida je ključna reakcija koja kontrolira cijeli proces anaerobne razgradnje jer utječe na sintropijske acetogene bakterije te na fermentaciju u cjelini.[66] Metanogene bakterije koje troše vodik su bakterije koje najbrže rastu te sudjeluju u razgradnji organskog supstrata tijekom anaerobne razgradnje. Ujedno su i manje osjetljive na promjene okolišnih uvjeta od metanogenih bakterija koje razgrađuju octenu kiselinu. Kod lako hidrolizirajućih supstrata metanogeneza octene kiseline je najsporija reakcija pa utječe na ukupnu brzinu procesa.

2.1.2 Parametri koji utječu na proces anaerobne razgradnje

Na provedbu procesa anaerobne razgradnje utječu različiti parametri: vrsta i sastav supstrata, temperatura, pH-vrijednost, raspoloživost hranjivih tvari, prisustvo toksičnih i inhibirajućih komponenata, miješanje, hidrauličko vrijeme zadržavanja supstrata u reaktoru i brzina unosa organske tvari u reaktor.[77]

2.1.2.1 Vrsta i sastav supstrata

Vrsta i sastav supstrata izravno utječu na proizvodnju bioplina jer supstrat sadrži izvor energije i hranjivih tvari: ugljik, dušik, fosfor, sumpor, kalij, kalcij, magnezij i željezo te organske komponente neophodne za rast mikroorganizama. Sastav supstrata određuje uvjete u reaktoru, kao što je pH-vrijednost ili inhibirajuće djelovanje određenih produkata razgradnje.

Ulazni supstrati koji se koriste u anaerobnoj razgradnji često se karakteriziraju preko vrijednosti KPK i masenog udjela hlapive tvari. Važno je razlikovati raspoloživu biorazgradivu frakciju supstrata i ukupni ulazni supstrat, jer značajan dio ulaznog supstrata može biti inertan te se ne može razgraditi anaerobnom razgradnjom (npr. lignin). Pojam supstrat odnosi se na biorazgradivu frakciju ulaznog materijala.[41,78] Ugljikohidrati mogu biti lako ili slabo razgradivi dok se proteini, lipidi i hlapive masne kiseline smatraju lako razgradivim supstratima.

Supstrati s masenim udjelom suhe tvari manjim od 20 % koriste se za tzv. „mokru digestiju“ (mokra fermentacija). U ovu kategoriju supstrata ubrajaju se stajski gnoj, gnojovka te organski otpad iz prehrambene industrije s visokim sadržajem vode (npr. sirutka). Kada je u supstratu maseni udio suhe tvari veći od 20 % proces se naziva „suha digestija“ (suha fermentacija), a tipičan je za anaerobnu razgradnju energetskih usjeva i silaže.

Gnojovka, koja sadrži visoki udio vode i nerazgradivih komponenti, daje manji prinos metana (izražen kao udio hlapive tvari ili vrijednost KPK) od lako razgradivih supstrata, kao što je biorazgradivi tekući organski otpad. Proizvodnja metana iz gnojovke kreće se u rasponu 100 - 400 $dm^3\ kg^{-1}$ hlapive tvari, a ovisi o vrsti životinja pri čemu važnu ulogu ima i prehrana životinja.[78] Industrijski organski otpad sadrži veliki udio lako razgradivih supstrata čijom se razgradnjom ostvaruje veći prinos metana i proizvodnja hlapivih masnih kiselina. Zbog toga je važno kontrolirati brzinu unosa organske tvari u reaktor koja ovisi o kapacitetu reaktora. Manja brzina unosa supstrata u reaktor rezultira smanjenom brzinom proizvodnje bioplina, što konačno uvjetuje slabu ekonomičnost procesa zbog neiskorištenosti radnog volumena reaktora. Povećanjem brzine unosa organske tvari u reaktor povećava se proizvodnja bioplina uz povećani rizik akumulacije hlapivih

masnih kiselina, što može dovesti do smanjenja pH-vrijednosti i toksičnog djelovanja hlapivih masnih kiselina na metanogene bakterije te konačno do usporavanja i prekida procesa.

Učinkovitost anaerobne razgradnje ovisi o izvoru ugljika i hranjivih tvari prisutnih u supstratima. Elementi ugljik, vodik, dušik i kisik osnovne su komponente stanica biomase. Hranjive soli (sumpor, fosfor, kalij, kalcij, magnezij i željezo) važne su za sintezu određenih proteina (enzima).[79] Omjeri osnovnih elemenata, C:N = 10:1 do 30:1; N:P = 5:1 do 7:1; KPK:N:P = 420:7:1 do 1.500:7:1, osiguravaju dobre uvjete za provođenje procesa.[77] Elementi u tragovima (krom, mangan, cink, nikal, kobalt i bakar) potrebni su u malim količinama. Nedostatak elemenata u tragovima u supstratu može ograničavati rast bakterija, dok prevelike koncentracije teških metala mogu djelovati inhibirajuće i toksično na stanice biomase.

Sirutka

Sirutka je nusproizvod mljekarske industrije[80], sadrži približno 85 - 95 % volumena mlijeka i oko 55 % hranjivih tvari u mlijeku, uključujući laktozu (4,5 - 5,0 %), topljive proteine (0,6 - 0,8 %), lipide (0,4 - 0,5 %) i mineralne soli (0,5 - 0,7 %). Više od 50 % mineralnih soli čine natrijev klorid i kalijev klorid. Sirutka sadrži i određene količine mliječne i limunske kiseline, neproteinske dušikove spojeve (ureu) i vitamine B skupine.[81,82]

Ugljikohidrati, proteini i lipidi u sirutki doprinose organskom opterećenju otpadnih voda mljekarske industrije, koje se karakteriziraju velikom vrijednosti BPK (30.000 - 50.000 mg dm^{-3}) i KPK (60.000 - 100.000 mg dm^{-3}).[15,16,19,83,84] Ovisno o postupku taloženja kazeina proizvode se kisela sirutka (pH < 5) ili blaga sirutka (pH 6 - 7).

Iako je sirutka izrazito podložna biorazgradnji (~ 99%), zbog velikog sadržaja organske tvari (vrijednost KPK iznosi više od 60.000 mg dm^{-3}) i niskog alkaliteta (2.500 mg $CaCO_3$ dm^{-3})[19,20,21] sirutka predstavlja supstrat koji se vrlo teško anaerobno razgrađuje. Prinos metana iz anaerobne razgradnje sirutke veći je od 400 dm^3 kg^{-1} hlapive tvari.[30] Nestabilnost procesa biorazgradnje sirutke koja je uvjetovana velikom sklonošću zakiseljavanju[14,22] može se izbjeći povećanjem alkaliteta sirutke[23,24,25] ili njenim razrjeđenjem[26], što ujedno utječe i na smanjenje sadržaja organske tvari.[13]

2.1.2.2 Temperatura

Temperatura utječe na fizikalno-kemijske karakteristike svih komponenata reakcijske smjese (npr. viskozitet, površinsku napetost) kao i na termodinamičke i kinetičke karakteristike biokemijskih procesa. Duljina trajanja procesa anaerobne razgradnje povezana je s temperaturom

pri kojoj se postupak provodi. Anaerobna razgradnja može se provoditi u širokom rasponu temperatura. Psihrofilnim bakterijama odgovara temperatura < 20 ºC[85,86], mezofilnim bakterijama od 20 do 40 ºC, termofilnim bakterijama od 40 do 60 ºC[87,88,89], a izrazito termofilnim bakterijama > 60 ºC.[90]

Temperatura utječe na brzinu rasta i aktivnost bakterija. Unutar temperaturnog područja u kojem djeluju pojedine vrste bakterija, brzina rasta povećava se eksponencijalno s temperaturom dok se ne postigne temperaturni optimum, sukladno Arrhenius-ovoj jednadžbi (jednadžba 2.6):

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \tag{2.6}$$

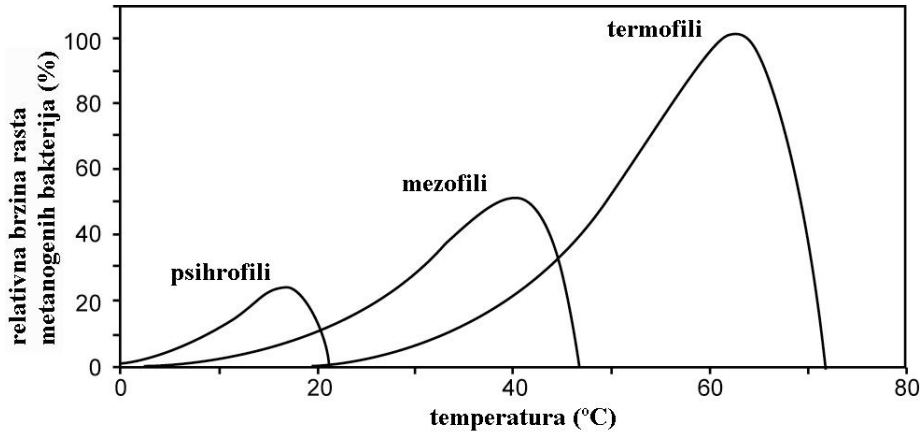
gdje su k - brzina rasta (reakcije), A - Arrheniusova konstanta, E_a - energija aktivacije, R - opća plinska konstanta, T - temperatura.

Daljnje povećanje temperature može dovesti do promjena u makromolekulskoj strukturi i metabolizmu, a rezultira ekponencijalnim padom brzine rasta bakterija (slika 2.2).[91] Pavlostathis i Giraldo-Gomez[53] prezentirali su izmijenjenu Arrhenius-ovu jednadžbu za objašnjavanje učinka temperature na bakteriološku aktivnost jer se radi o procesu u kojem se provode sinteza enzima i razgradnja supstrata (jednadžba 2.7):

$$k = A_1 \cdot e^{-E_{a1}/RT} - A_2 \cdot e^{-E_{a2}/RT} \tag{2.7}$$

gdje je $E_{a2} \gg E_{a1}$, pri čemu indeks 1 označava proces sinteze enzima , a indeks 2 proces razgradnje supstrata.

Pri niskim temperaturama ($T < T_{\text{optimum}}$), proces razgradnje supstrata nema utjecaj na povećanje bakteriološke aktivnosti. Kada temperatura dostigne optimalnu vrijednost, učinak procesa razgradnje supstrata je mnogo značajniji od učinka procesa sinteze enzima, što dovodi do naglog pada bakteriološke aktivnosti.



Slika 2.2 Utjecaj temperature na brzinu rasta metanogenih bakterija[91]

Stabilnost temperature ključna je za provedbu procesa anaerobne razgradnje. Pri temperaturi < 20 ºC zbog manje brzine rasta metanogenih bakterija dolazi do manje proizvodnje metana. Niska temperatura ima za posljedicu manju brzinu razgradnje organske tvari, odnosno dulje vrijeme zadržavanja supstrata u reaktoru. Pri smanjenju temperature koja odgovara mezofilnim bakterijama, pojedine vrste mezofilnih bakterija mogu ostati i dalje aktivne, što se objašnjava pojavom psihrotolerantnih bakterija.[91] Pri višim temperaturama potrebno je kraće vrijeme zadržavanja supstrata u reaktoru (što proces čini bržim i učinkovitijim) te je mogući unos veće količine organske tvari u reaktor u jedinici vremena, uz bolju razgradnju i iskoristivost supstrata. Brži rast bakterija rezultira većim brzinama biokemijskih reakcija, a time i većom učinkovitošću proizvodnje metana. Poboljšavaju se fizikalno-kemijske karakteristike supstrata, povećava topljivost organskih komponenata što ih čini pristupačnijima za biorazgradnju, olakšana je difuzija otopljenih tvari, smanjuje se viskoznost što uvjetuje manju potrebu za miješanjem. Dodatna prednost očituje se u učinkovitom uništavanju patogenih bakterija pri višim temparaturama.[59]

Nedostatak provedbe procesa anaerobne razgradnje pri višim temperaturama očituje se u većem stupnju neravnoteže, pri čemu može doći do povećanja udjela nedisociranih frakcija hlapivih masnih kiselina (posebno pri niskim pH-vrijednostima) što takve procese čini osjetljivijima na inhibiciju. Uslijed veće brzine rasta bakterija i kraćeg zadržavanja supstrata u reaktoru može doći do nepotpune razgradnje supstrata, a postoji i veći rizik od inhibicije amonijakom. Također, jedan od nedostataka je i veća potrošnja energije za postizanje viših temperatura zagrijavanja supstrata. Taj nedostatak može se riješiti korištenjem proizvedenog metana kao energenta za zagrijavanje reaktora, što omogućuje kontrolu procesa i smanjenje operativnih troškova.[77]

Temperaturu procesa važno je održavati konstantnom jer promjena temperature negativno utječe na proizvodnju bioplina. Termofilne bakterije osjetljive su na promjenu temperature od +/- 1,0 ºC te im je potrebno duže vrijeme da se prilagode novonastalim uvjetima i dosegnu maksimalnu proizvodnju metana. Mezofilne bakterije manje su osjetljive na promjenu temperature i podnose promjene od +/- 3,0 ºC bez znatnih smetnji u proizvodnji metana.[44,45]

2.1.2.3 pH-vrijednost i kapacitet pufera

pH-vrijednost je važan parametar koji utječe na rast i razvoj bakterija. Nastajanje metana provodi se u relativno uskom području pH-vrijednosti, od pH 5,5 do 8,5 s optimalnim područjem između pH 6,5 i 8,0 za većinu metanogenih bakterija.[92,93] Za djelovanje acidogenih bakterija pH-vrijednosti su niže i kreću se u području od pH 4,0 do 8,5[64] s optimalnim područjem oko pH 6,0. Pri nižim pH-vrijednostima (pH 5,0 - 7,0) glavni produkti razgradnje glukoze su octena i maslačna

kiselina, dok su pri višim pH-vrijednostima (pH 8,0) glavni produkti razgradnje glukoze octena i propionska kiselina[59]. Kako je za acetogene i metanogene bakterije optimalno područje djelovanja oko pH 7,0, a snižavanjem pH-vrijednosti na pH < 6,6 dolazi do velikih poremećaja u rastu metanogenih bakterija, u procesu anaerobne razgradnje koji se provodi u jednom stupnju (reaktoru) potrebno je kontrolirati i održavati pH-vrijednost blizu neutralnog područja (6,5 - 8,0). Zbog toga metanogeneza često predstavlja najsporiju biokemijsku reakciju u proizvodnji bioplina.[36,37,39]

Topljivost ugljikovog dioksida u vodi pada s povećanjem temperature pa je pH-vrijednost u reaktorima pri višim temperaturama veća nego u reaktorima pri nižim temperaturama, jer otopljeni ugljikov dioksid u reakciji s vodom stvara ugljičnu kiselinu. Amonijak koji nastaje razgradnjom proteina iz organskih tvari ili je unesen supstratom u reaktor može uzrokovati povećanje pH-vrijednosti, što dovodi do inhibicije procesa. Akumuliranje hlapivih masnih kiselina u supstratu snižava pH-vrijednost i koncentraciju amonijaka, čime se može narušiti stabilnost procesa.[7] Zbog toga, tijekom provedbe anaerobnih procesa potrebno je u reaktoru kontrolirati pH-vrijednost sustavom bikarbonatnih pufera, čiji izbor ovisi o sastavu supstrata i sadržaju organske tvari u reaktoru. Kapacitet pufera izražava se pomoću koncentracije kalcijevog karbonata i obično je u području 3.000 - 5.000 mg $CaCO_3$ dm^{-3}.

pH-vrijednost unutar reaktora ovisi o parcijalnom tlaku ugljikovog dioksida i sadržaju lužnatih i kiselih spojeva u tekućoj fazi. U slučaju promjene koncentracije kiselih ili lužnatih spojeva bikarbonatni puferi sprječavaju promjenu pH-vrijednosti do određene razine. Kada se kapacitet puferskog sustava iscrpi dolazi do promjena pH-vrijednosti, što dovodi do potpune inhibicije procesa anaerobne razgradnje. Zbog toga pH-vrijednost nije moguće koristiti kao jedini indikator za praćenje procesa, već se on uvijek promatra u korelaciji s drugim parametrima.

2.1.2.4 Inhibicija i toksičnost

Za biološke procese uobičajeno je koristiti sljedeće definicije inhibicije i toksičnosti:[38,41]

- inhibicija: smanjenje biološke funkcije;
- toksičnost: štetni učinak na metabolizam mikroorganizama.

Inhibicija prethodi toksičnosti kada se koncentracija neke tvari ili spoja povećava. Tvari koje pokazuju inhibicijsko djelovanje utječu na staničnu strukturu ili enzime koji su uključeni u metabolizam bakterija. One su prisutne u supstratu, poput dugolančanih masnih kiselina, teških metala ili antibiotika, ili se generiraju tijekom procesa razgradnje, kao što su hlapive masne kiseline, dugolančane masne kiseline, amonijak i sulfidi. Inhibicija ima reverzibilni karakter, odnosno razgradnja se nastavlja kada se koncentracija inhibirajućih tvari smanji.

Hlapive masne kiseline su glavni međuprodukti u anaerobnoj razgradnji, a uslijed nestabilnosti procesa dolazi do njihovog akumuliranja. Pri nižim pH-vrijednostima hlapive masne kiseline postaju toksične zbog povećanja nedisociranih frakcija. Kapacitet pufera utječe na koncentraciju hlapivih masnih kiselina pri kojoj dolazi do inhibicije.[59] Akumulacijom vodika dolazi do smanjenja aktivnosti metanogenih bakterija koje prevode vodik do metana i ugljikovog dioksida i acetogenih bakterija, koje su u sintropijskom odnosu.[41] Dugolančane masne kiseline su međuprodukti anaerobne razgradnje lipida, a mogu imati inhibirajuće djelovanje na acetogene bakterije te na metanogene bakterije koje prevode octenu kiselinu i vodik do metana i ugljikovog dioksida, apsorbirajući se na stanične stijenke bakterija pri čemu dolazi do smanjenja brzine prijenosa potrebnih hranjivih tvari.[94]

Amonijak nastaje uglavnom uslijed razgradnje proteina u supstratu i ima važnu ulogu u održavanju stabilnosti procesa.[95] Toksičnost se povećava pri visokim pH-vrijednostima i visokim temperaturama uslijed veće koncentracije slobodnog amonijaka. Metanogene bakterije mogu se prilagoditi povećanoj koncentraciji amonijaka pri višim temperaturama, a inhibitorni učinak amonijaka najmanji je pri pH 7,0 - 7,5.[74] Sulfati i sumporni spojevi su također prisutni u proteinima supstrata. U anaerobnim uvjetima bakterije koriste sulfate kao elektron akceptore te razgrađuju sve produkte fermentacije do ugljikovog dioksida.[66] Pri niskim koncentracijama sulfata bakterije koje koriste sulfate su u kompeticiji s metanogenim arheobakterijama koje koriste vodik i octenu kiselinu, dok su pri visokim koncentracijama sulfata u kompeticiji s acetogenim bakterijama koje koriste propionsku i maslačnu kiselinu. Bakterije koje koriste sulfate rastu znatno brže u prisutnosti propionske i maslačne kiseline od acetogenih bakterija.[96] Sulfidi, nastali redukcijom sulfata, također mogu imati inhibirajuće djelovanje, što je povezano s prisustvom nedisociranog vodikovog sulfida.

Teški metali najčešće su prisutni u industrijskim i kućanskim otpadnim vodama. Toksični su kada su prisutni u ionskoj formi, jer se mogu vezati na receptore za ionsku izmjenu smještene na staničnoj membrani. Kako se koncentracija iona u reaktorima održava niskom (uslijed taloženja sulfida i karbonata), uobičajeno ne dolazi do poteškoća vezanih s prisutnošću teških metala.

Antibiotici su prisutni u otpadnim vodama farmaceutske industrije, kućanskim otpadnim vodama i otpadnim vodama s farmi. Standardne procedure u prehrani i liječenju životinja osiguravaju da tijekom anaerobne razgradnje gnojovke ne bi trebalo doći do inhibicije procesa antibioticima.[92]

Metanogene bakterije osjetljive su na kisik koji se može unijeti u reaktor neodgovarajućom predobradom supstrata. Fakultativne anaerobne bakterije, prisutne u vrstama hidrolizirajućih i acidogenih bakterija, troše kisik te na taj način osiguravaju povoljne uvjete za anaerobnu razgradnju.

2.1.2.5 Miješanje i hidrauličko vrijeme zadržavanja

Miješanje ima važan utjecaj na učinkovitost anaerobne razgradnje jer se ostvaruje bolji kontakt između supstrata i bakterija, održava stalna temperatura i homogenost smjese te sprječava akumuliranje inhibirajućih tvari.[59,77,97] Pri velikoj brzini unosa organske tvari u reaktor intenzivno miješanje može dovesti do povećanja kiselosti pa je za takav slučaj povoljnije slabije miješanje, što pokazuje da intenzitet miješanja značajno utječe na proizvodnju bioplina.[98]

Hidrauličko vrijeme zadržavanja (prosječno vrijeme zadržavanje supstrata u kontinuiranom reaktoru) ovisi o sastavu i karakteristikama supstrata. Za lako razgradive supstrate potrebno je kraće vrijeme zadržavanja. Ukoliko je vrijeme zadržavanja kraće od generacijskog vremena najsporije rastućih bakterija (obično acetogenih bakterija), dolazi do tzv. ispiranja bakterija iz reaktora (masa bakterija iznesenih digestatom veća je od mase novonastalih bakterija koje se nalaze u dijelu supstrata koji ostaje u reaktoru). Pri velikoj brzini unosa supstrata u reaktor, uslijed kratkog vremena zadržavanja dolazi do smanjenog prinosa bioplina, što ovisi o masenom udjelu hlapive tvari. Dugo vrijeme zadržavanja povećava proizvodnju bioplina, ali istovremeno i smanjuje brzinu proizvodnje bioplina. Stoga je potrebno prilagoditi hidrauličko vrijeme zadržavanja stupnju razgradnje supstrata.[45]

2.1.2.6 Brzina unosa organske tvari u reaktor

Brzina unosa organske tvari u reaktor važan je radni parametar koji ukazuje koliko suhe organske tvari može biti uneseno u reaktor, po volumenu i jedinici vremena. Brzina unosa organske tvari u reaktor ovisi o temperaturi i vremenu zadržavanja. Veća brzina unosa organske tvari u reaktor povećava rizik vezan uz ograničavanje razgradnje biomase, uslijed čega može doći do smanjene proizvodnje bioplina uzrokovane akumulacijom inhibirajućih tvari (masne kiseline i nerazgrađeni digestat). Uobičajeno, brzina unosa organske tvari u reaktor kreće se u rasponu od 2 do 6 kg hlapive tvari m^{-3} d^{-1}.[77]

2.1.3 Optimiranje procesa anaerobne razgradnje

Sastav supstrata, temperatura, pH-vrijednost, kapacitet pufera, miješanje i brzina unosa organske tvari u reaktor imaju značajan učinak na koncentracije hlapivih masnih kiselina i amonijaka, jer one određuju stabilnost procesa anaerobne razgradnje.[99] Različite tehnike vezane uz optimiranje procesa anaerobne razgradnje provode se u cilju povećanja proizvodnje metana i smanjenja ukupnog organskog opterećenja digestata izraženog preko vrijednosti KPK.

Optimalni uvjeti za stabilnost procesa mogu se postići razdvajanjem procesa anaerobne razgradnje u dva stupnja. Prvi stupanj čine hidroliza i acidogeneza dok se u drugom stupnju provode acetogeneza i metanogeneza.[1,4,16,100] Ovakav pristup osigurava poboljšanje učinkovitosti i stabilnosti procesa, veću količinu proizvedenog bioplina, a samim time i smanjenje troškova.[101] "Kisela" faza odvaja se od "metanske" faze, čime dvostupnjeviti sustav dobiva prednosti u odnosu na jednostupnjeviti zbog osiguravanja uvjeta za različite bakteriološke aktivnosti tijekom anaerobne razgradnje, mogućnosti optimiranja i kontrole procesa te smanjenja inhibicije i toksičnosti.

Proces anaerobne razgradnje u reaktoru bitno je provoditi s takvom brzinom unosa organske tvari koja će spriječiti preopterećenje, što bi moglo dovesti do smanjenja proizvodnje bioplina. Reakcije u tekućoj fazi obično se provode u reaktorima većeg volumena od reaktora u kojima se obrađuju supstrati s više suhe tvari. Pri tome je potrebno osigurati ispravno miješanje kako bi se osigurali svi uvjeti za učinkoviti proces anaerobne razgradnje.[8,14,98]

Temperatura pri kojoj se provodi proces anaerobne razgradnje utječe na brzinu proizvodnje bioplina. Reakcije pri višim temperaturama provode se u kraćem vremenu od reakcija pri nižim temperaturama. Pri tome je važno pratiti fizikalno-kemijske karakteristike supstrata o kojima ovisi ravnoteža procesa anaerobne razgradnje.[77]

Kodigestija je najčešći način proizvodnje bioplina anaerobnom razgradnjom, u kojoj se koristi mješavina dvaju ili više različitih supstrata u cilju postizanja optimalnog omjera C:N za rast bakterija. Tijekom anaerobne razgradnje bakterije troše ugljik 25-30 puta brže nego dušik, što znači da je optimalan omjer C:N 25-30:1.[1,46] Supstrati s većim masenim udjelom ugljika miješaju se sa supstratima s manjim masenim udjelom dušika, kako bi se postigao optimalan omjer C:N. U dvostupnjevitom sustavu, u kojemu su odvojene „kisela" i „metanska" faza, mogu se koristiti i mješavine supstrata s omjerom C:N nižim od 20:1.[103] Neki supstrati, kao što je kanalizacijski mulj, imaju vrlo niski omjer C:N, koji je približno 9:1.[104]

Proces kodigestije koristi se kod mješavina različitih supstrata za poboljšanje potencijala stvaranja bioplina i metana.[1]

On-line praćenje procesnih parametara, poput temperature, pH-vrijednosti i hlapivih masnih kiselina pruža informacije o potencijalnom preopterećenju ili ostvarenim optimalnim procesnim uvjetima kojima se osigurava veći prinos bioplina i metana.[1,102]

Korištenje životinjskih ekskremenata u procesu anaerobne razgradnje je povoljno jer izvorno sadrže anaerobne bakterije, imaju visoki sadržaj vode (4 – 8 % suhe tvari u gnojovki) koja služi kao otapalo za druge tvari i omogućuje dobro miješanje s drugim supstratima, jeftini su i lako dostupni jer čine otpad na stočarskim gospodarstvima. Supstrate koji sadrže veliki udio celuloze ili

lignina potrebno je podvrgnuti predobradi (fizikalnim, termičkim ili kemijskim putem olakšati njihovu razgradnju).

Odabir vrste i količine supstrata pogodnih za mješavinu supstrata u procesu kodigestije ovisi o masenom udjelu suhe tvari te masenim udjelima ugljikohidrata, proteina i lipida koji utječu na prinos metana i bioplina. U tablici 2.5 prikazane su karakteristike pojedinih supstrata koji se koriste u procesu anaerobne razgradnje.[32]

Tablica 2.5 Karakteristike pojedinih supstrata koji se koriste u procesu anaerobne razgradnje[32]

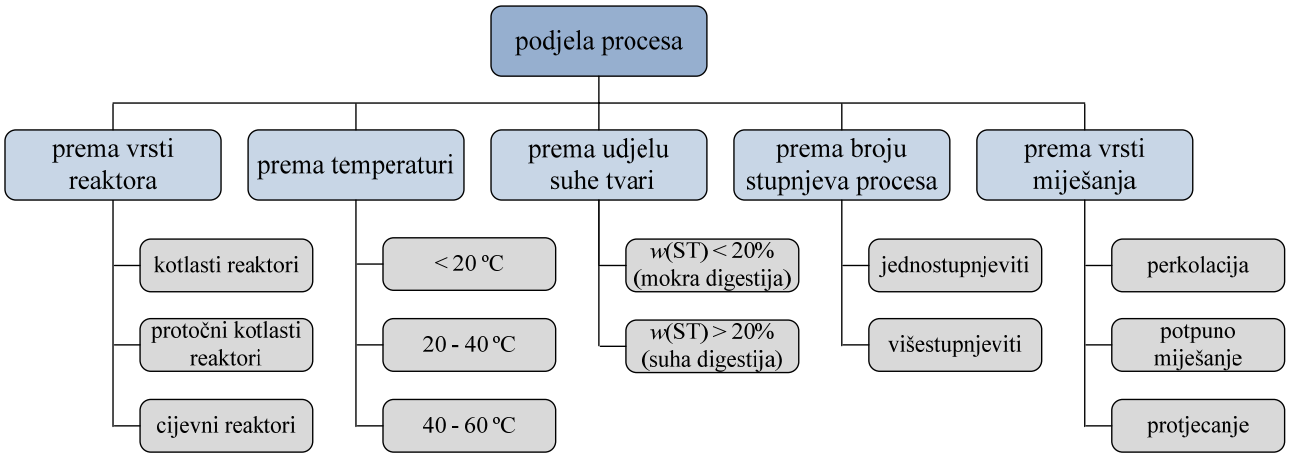
Vrsta supstrata	Organska tvar	Omjer C:N ($g\ g^{-1}$)	Maseni udio suhe tvari (%)	Maseni udio hlapive tvari (%)	Prinos bioplina ($m^3\ kg^{-1}$hlapive tvari)
svinjski izmet	U, P, L	3 - 10	3 - 8	70 - 80	0,25 - 0,80
izmet goveda	U, P, L	6 - 20	5 - 12	80	0,20 - 0,30
izmet peradi	U, P, L	3 - 10	10 - 30	80	0,35 - 0,60
iznutrice	U, P, L	3 - 5	15	80	0,40 - 0,68
sirutka	75 - 80 % LAK 20 - 25 % P	2[2]	8 - 12	90	0,35 - 0,80
koncentrirana sirutka	75 - 80 % LAK 20 - 25 % P	-	20 - 25	90	0,80 - 0,95
trop (ostatak fermentacije voćnih otpadaka)	U	4 - 10	1 - 5	80 - 95	0,35 - 0.78
slama	U, L	80 - 100	70 - 90	80 - 90	0,15 - 0,35
vrtni otpad	-	100 - 150	60 - 70	90	0,20 - 0,50
trava	-	12 - 25	20 - 25	90	0,55
travnata silaža	-	10 - 25	15 - 25	90	0,56
otpad od voća	-	35	15 - 20	75	0,25 - 0,50
ostaci hrane	-	-	10	80	0,50 - 0,60

U - ugljikohidrati; P - proteini; L - lipidi, LAK- laktoza

2.2 Podjela procesa anaerobne razgradnje

Procesi anaerobne razgradnje mogu biti sistematizirani na različite načine, a u najvećem broju slučajeva ovi procesi dijele se prema procesnim uvjetima ili prema značajkama korištenog supstrata. Slikom 2.3 prikazan je pregled podjele procesa anaerobne razgradnje koji se najčešće koriste u proizvodnji bioplina.

Procesi anaerobne razgradnje mogu se razlikovati prema masenom udjelu suhe tvari supstrata te broju reaktora ili stupnjeva procesa u kojima se provodi proces. U jednostupnjevitom procesu različite faze anaerobne razgradnje provode se u jednom reaktoru, dok se u višestupnjevitom procesu koriste dva ili više reaktora u kojima su faze anaerobne razgradnje međusobno odijeljene.



Slika 2.3 Pregled podjele procesa anaerobne razgradnje koji se najčešće koriste u proizvodnji bioplina[77]

Kada se anaerobni procesi razgradnje dijele s obzirom na maseni udio suhe tvari supstrata, anaerobni reaktori (digestori) mogu biti dizajnirani za rad sa supstratima s visokim udjelom suhe tvari (w(ST) > 20 %) ili s niskim udjelom suhe tvari (w(ST) < 20 %). Postoje i kombinacije ove dvije izvedbe reaktora koji se nazivaju polusuhi ili polumokri sustavi. Digestori izvedeni za rad s niskim masenim udjelom suhe tvari mogu za transport supstrata kroz sustav koristiti standardne pumpe. Ovakve izvedbe anaerobnih reaktora karakterizira niska potrošnja energije, ali u isto vrijeme ovi reaktori moraju biti većeg volumena zbog povećanog omjera tekuće faze i supstrata, što iziskuje veće investicijske troškove. Digestori izvedeni za rad s visokim masenim udjelom suhe tvari u supstratu (w(ST) u rasponu 20 - 50 %) uglavnom su kotlasti (šaržni) reaktori. Ovi reaktori rade pretežno pri temperaturi do 40 ºC u različitim izvedbama, primjerice sa ili bez filtriranja, ili uz miješanje. U digestorima u kojima se proces provodi na način da se recirkulacijom dijela anaerobne biomase ubrzava proces razgradnje ulazne reakcijske smjese, nije potrebno osigurati dodatno miješanje.[77]

Ovisno o temperaturi pri kojoj se provodi proces anaerobne razgradnje anaerobni reaktori mogu raditi pri niskim temperaturama (< 20 ºC), temperaturama od 20 do 40 ºC ili temperaturama od 40 do 60 ºC. Temperatura provedbe procesa utječe na brzinu unosa organske tvari u reaktor i na vrijeme zadržavanja supstrata u reaktoru. Pri višim temperaturama potrebno je kraće vrijeme zadržavanja supstrata u reaktoru (što proces čini bržim i učinkovitijim) te je mogući unos veće količine organske tvari u reaktor u jedinici vremena, uz bolju razgradnju i iskoristivost supstrata.

Obzirom na protok supstrata kroz reakcijski sustav, postoji cijeli niz različitih izvedbi reaktora za anaerobnu razgradnju, a izbor se može provesti između tri temeljna tipa reaktora: kotlastog (šaržnog), protočno kotlastog i cijevnog reaktora.

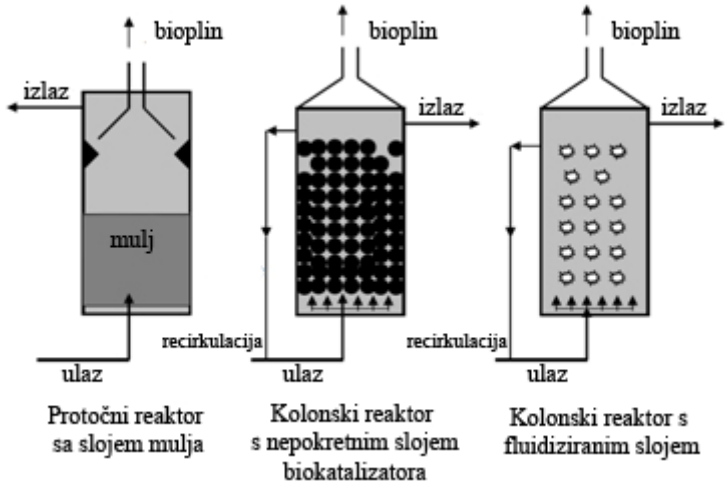
Pri provedbi procesa anaerobne razgradnje osnovni kriteriji vezani za izbor reaktora su sastav reakcijskog medija (supstrata), kinetika razgradnje supstrata i rasta biomase te oblik biokatalizatora.[105] Reaktori koji se koriste za proizvodnju biomase, proizvodnju bioprodukata pomoću mikroorganizama ili za biotransformaciju produkata pomoću mikroorganizama ili enzima nazivaju se bioreaktorima. Optimiranje procesa u bioreaktorima provodi se obzirom na prijenos tvari, prijenos topline, potrošnju energije, prinos i kvalitetu produkta. Optimalna vrsta i veličina bioreaktora za industrijsku proizvodnju na kraju je određena ekonomskim i ekološkim parametrima procesa u cjelini.[106]

2.2.1 Vrste i primjena bioreaktora za anaerobnu razgradnju

Uspješna primjena tehnologije anaerobne razgradnje za obradu otpadnih voda iz industrijske i poljoprivredne proizvodnje ovisi o primjeni visoko učinkovitih anaerobnih bioreaktora.[107]

2.2.1.1 Cijevni anaerobni bioreaktori

Anaerobni reaktori visoke učinkovitosti podrazumijevaju različite izvedbe cijevnih (kolonskih) reaktora, kao što su protočni reaktor sa slojem mulja, kolonski reaktor s nepokretnim slojem biokatalizatora i kolonski reaktor s fluidiziranim slojem (slika 2.4).



Slika 2.4 Shematski prikaz različitih izvedbi cijevnih (kolonskih) anaerobnih bioreaktora[65]

Ove reaktore karakterizira velika brzina reakcije po jedinici volumena reakcijske smjese, što smanjuje njihov volumen te ujedno omogućava rad uz velike protoke organske tvari na ulazu u reaktor, odnosno malo vrijeme zadržavanja supstrata u reaktoru.

Protočni reaktor sa slojem mulja

Velika gustoća anaerobnog mulja ne zahtijeva unošenje dodatnog materijala koji bi poslužio kao nosač katalizatora što predstavlja osnovnu prednost korištenja ove vrste reaktora.[108] Odvajanje tri faze (bioplin, tekuća faza i biomasa) utječe na pouzdanost ove vrste reaktora pri različitim uvjetima provedbe procesa. Gustoća mulja (biomase) i brzina stvaranja mulja omogućavaju velike brzine protoka tekuće faze koja sadrži supstrat. Nedostaci ove vrste reaktora očituju se u mogućnosti poremećaja strukture sloja mulja zbog velike brzine protoka supstrata ili intenzivne proizvodnje bioplina. Protočni reaktor sa slojem mulja nije pogodan za anaerobnu razgradnju netopljivih supstrata koji se mogu akumulirati u sloju mulja, čime se smanjuje učinkovitost ove izvedbe reaktora po jedinici volumena. Dodatni nedostatak je i potreba za inokulacijom sloja mulja prije početka provedbe procesa.

Ova vrsta reaktora često se koristi za anaerobnu razgradnju otpadnih voda iz prehrambene industrije (proizvodnja šećera, piva i dr.).[109]

Protočni reaktor sa slojem granuliranog mulja

Prednost ove vrste reaktora u usporedbi s protočnim reaktorom sa slojem mulja je mogućnost rada pri manjem vremenu zadržavanja. U ovom tipu reaktora u proces je moguće uvoditi veću količinu supstrata po jedinici volumena.[110] Uslijed većeg protoka supstrata omogućen je bolji kontakt između tekuće faze i granuliranog mulja, a veći udio mulja može biti raspršen u obliku granula u gornjim dijelovima reaktora. Osnovni nedostatak ove vrste reaktora je nestabilnost granuliranih konglomerata tijekom dužeg kontinuiranog rada.

Kolonski reaktor s nepokretnim slojem biokatalizatora

Ova vrsta reaktora spada u skupinu anaerobnih reaktora s biofilmom u kojima mikroorganizmi rastu u filmskom sloju na površini inertnog nositelja. Tekuća faza protječe od dolje prema gore i od gore prema dolje preko sloja biokatalizatora kojeg tvore mikroorganizmi pričvršćeni na inertnu podlogu od plastike, keramike, stakla, gline i dr.[111,112] Slabo razgradiva biljna biomasa, poput slame ili drvenih strugotina također se može koristiti kao nositelj za mikroorganizme.[113,114]

Kolonski reaktor s nepokretnim slojem biokatalizatora u prednosti je u odnosu na protočni reaktor sa slojem mulja jer nije toliko osjetlljiv na ispiranje biomase uslijed hidrauličkog opterećenja. Međutim u ovoj izvedbi bioreaktora može doći do začepljenja uslijed povećanja

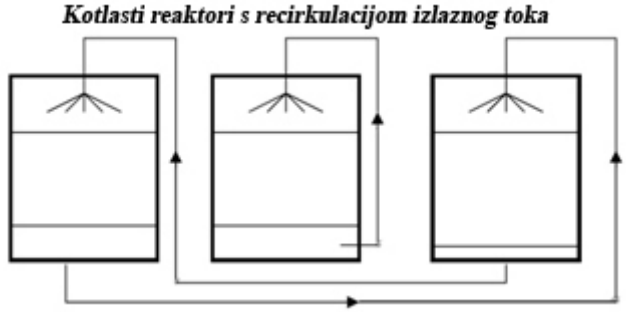
debljine biofilma ili povećanja koncentracije suspendiranih tvari u reakcijskoj smjesi. Osnovni nedostatak ove izvedbe bioreaktora je njegov veliki volumen koji je posljedica volumena kojeg zauzima inertni nositelj potreban za učinkovitu provedbu procesa.

Kolonski reaktor s fluidiziranim slojem

Ova vrsta reaktora također pripada skupini anaerobnih reaktora s biofilmom koji je ispunjen granuliranim materijalom na kojem je biomasa pričvršćena u tankom sloju. Tekuća faza protječe kroz fluidizirani sloj i na taj način se ostvaruje bolji kontakt između tekuće faze i biomase. Zbog ostvarivanja uvjeta za održavanje fluidiziranog sloja biokatalizatora u mediju protoci su veći nego u kolonskom reaktoru s nepokretnim slojem biokatalizatora. Suspendirane čestice su u stalnom gibanju što sprječava taloženje i začepljenje te osigurava učinkoviti prijenos tvari. Čestice koje služe kao nositelji moraju biti male gustoće i veličine (pijesak, bazalt, PVC, čestice ili granule ugljika) kako bi se smanjili energetski zahtjevi za provođenje fluidizacije, odnosno, gibanje čestica. Ovi reaktori mogu se koristiti za anaerobnu razgradnju supstrata u suspenziji pri čemu se postižu bolji rezultati nego u protočnom reaktoru sa slojem mulja.[111] Glavni nedostaci ove izvedbe bioreaktora očituju se u potrebnoj energiji za razvoj fluidiziranog sloja te prekomjernom ili premalom rastu biomase na granulama.

2.2.1.2 Kotlasti anaerobni bioreaktori

U kotlastom reaktoru supstrat se na početku reakcije unosi u reaktor u kojemu ostaje dok se ne završi proces anaerobne razgradnje. Slikom 2.5 prikazane su različite konfiguracije kotlastih reaktora u kojima se recirkulacijom izlaznog toka dodatno ubrzava proces.



Slika 2.5 Shema kotlastih reaktora s recirkulacijom izlaznog toka[115]

Specifičnost provedbe procesa u kotlastom reaktoru, poput jednostavnog dizajna i kontrole procesnih uvjeta te robustnosti izvedbe i niskih investicijskih troškova, čini ovaj proces

prihvatljivim za primjenu, posebno za procese anaerobne razgradnje supstrata s većim udjelom suhe tvari (većim od 20 %).

2.2.1.3 Protočni kotlasti anaerobni bioreaktori s miješanjem

Protočni kotlasti reaktor koristi se za anaerobnu razgradnju supstrata s manjim udjelom suhe tvari. Reaktor se puni i prazni supstratom u određenim intervalima (reaktor u stacionarnom radu). Može se pretpostaviti da uz dobro miješanje ne dolazi do promjene gustoće reakcijske smjese. U protočni kotlasti reaktor u nestacionarnom radu supstrat se dovodi i odvodi diskontinuirano.

Kako ne dolazi do odvajanja tekuće i krute faze, vrijeme zadržavanja krute tvari jednako je hidrauličkom vremenu zadržavanja koje iznosi 20 - 30 dana, pri unosu organske tvari od 1,7 kg hlapive tvari m^{-3} d^{-1}.[116]

Nedostatak protočno kotlastog reaktora je u relativno nižem prinosu metana, jer se sa svježe dodanim supstratom u reaktor unose teže razgradive tvari za pojedine vrste bakterija. Treba uzeti u obzir da naknadna obrada digestata, koja je karakteristična za ovu izvedbu reaktora, povećava troškove.

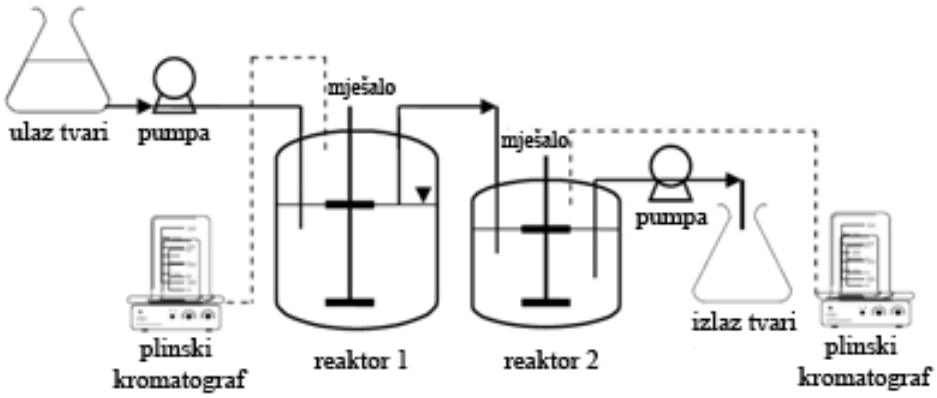
Kotlasti i protočni kotlasti reaktori koriste se za jednostupnjevite procese anaerobne razgradnje u kojima se provode sve faze procesa: hidroliza, acidogeneza, acetogeneza i metanogeneza.[117] U takvim sustavima nastajanje hlapivih masnih kiselina iz lako razgradivih supstrata može dovesti do njihove akumulacije, što uvjetuje pad pH-vrijednosti i inhibiciju metanogeneze.

<u>Anaerobni bioreaktori povezani u seriju (serijska digestija)</u>

Jedna od mogućnosti prevladavanja nedostataka jednostupnjevitih procesa anaerobne razgradnje te optimiranja proizvodnje bioplina je primjena dva reaktora za anaerobnu razgradnju povezanih u seriju (*serijska digestija*).[59] U ovoj izvedbi procesa, gdje omjer volumena između dva reaktora iznosi 90:10 ili 80:20, povećava se proizvodnja bioplina za više od 10 % u odnosu na jednostupnjeviti protočni kotlasti reaktor. Dulje vrijeme zadržavanja u post-digestoru (drugi reaktor u seriji) omogućuje veći prinos metana. Volumen supstrata u glavnom reaktoru (prvom u seriji) mora biti takav da osigurava stabilnost procesa, odnosno nastajanje hlapivih masnih kiselina u optimalnoj količini.

Shema laboratorijskog sustava od dva reaktora različitih omjera volumena povezanih u seriju prikazana je slikom 2.6.[118] Sljedeći omjeri volumena u dva reaktora daju najveće prinose

metana: 70 - 50 % u glavnom reaktoru i 30 - 50 % u post-digestoru. U odnosu na jednostupnjeviti protočni kotlasti reaktor povećanje prinosa metana može iznositi 16,4 - 17,8 %. Manji volumeni u glavnom reaktoru uzrokuju nestabilnost procesa. Zbog toga je prvi stupanj (digestija u glavnom reaktoru) odlučujući za uspješnu i učinkovitu provedbu anaerobne razgradnje. Kako temperatura ima presudni utjecaj na brzinu proizvodnje metana, neophodno je temperature oba reaktora održavati istima.



Slika 2.6 Laboratorijski sustav za serijsku digestiju s različitim omjerima volumena u glavnom reaktoru i post-digestoru: 70 - 50 % u reaktoru 1 (glavnom reaktoru) i 30 - 50 % u reaktoru 2 (post-digestoru)[118]

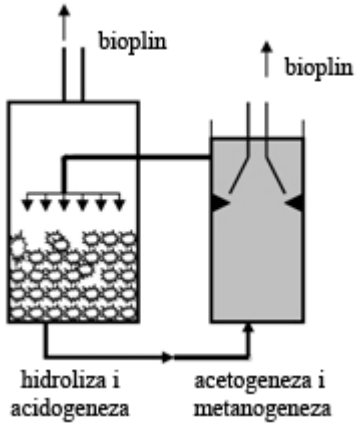
Izbor bioreaktora i izvedba procesa anaerobne razgradnje ovisi o karakteristikama otpada ili otpadnih voda. Kao što je prethodno opisano, čvrsti otpad i životinjski ekskrementi (gnoj ili gnojovka) najčešće se obrađuju u protočno kotlastim reaktorima dok se topljivi organski otpad obrađuje u visoko učinkovitim sustavima s filmskim slojem i protočnom reaktoru sa slojem mulja.

2.2.1.4 Dvostupnjeviti sustavi za provedbu procesa anaerobne razgradnje

Dvostupnjeviti sustav za anaerobnu razgradnju je procesna konfiguracija koja koristi dva odvojena reaktora, jedan za hidrolizu i acidogenezu, a drugi za metanogenezu[119] koja se provodi uporedo s acetogenezom. U ovoj izvedbi procesa anaerobne razgradnje reaktori su spojeni u seriju (slika 2.7). Svi prethodno opisani visoko učinkoviti anaerobni reaktori mogu se koristiti za provedbu metanogeneze u dvostupnjevitom procesu.

Reaktor u kojem se provodi hidroliza i acidogeneza radi pri niskoj pH-vrijednosti (pH < 6,5) pri čemu dolazi do veće proizvodnje ugljikovog dioksida, dok je proizvodnja metana mala, odnosno zanemariva. Reaktor u kojem se provodi metanogeneza radi pri pH vrijednosti iznad 7 što rezultira

velikom aktivnošću metanogenih bakterija usporavanjem rasta fermentacijskih acidogenih bakterija te dovodi do veće proizvodnje metana.



Slika 2.7 Shema dvostupnjevitog procesa anaerobne razgradnje[65]

U nastavku su navedene neke od prednosti dvostupnjevitog u odnosu na jednostupnjeviti proces, u slučaju razgradnje iste vrste otpada ili otpadne vode:[65]

- dvostupnjeviti proces može obrađivati trostruko veći sadržaj organske tvari od jednostupnjevitog (uz kraće hidrauličko vrijeme zadržavanja za lako razgradive supstrate), volumetrijski kapacitet dvostupnjevitog sustava je veći od jednostupnjevitog;
- veća učinkovitost razgradnje organskog opterećenja i posljedično smanjenje vrijednosti KPK;
- veći volumni udio metana (80 - 85 %) u bioplinu zbog povećane aktivnosti metanogenih bakterija;
- bolja pouzdanost, otpornost i stabilnost procesa, osobito pri promjenjivim uvjetima rada i radu s lakorazgradivim supstratima, što uvjetuje nestabilnost jednostupnjevitog sustava;
- fizička odvojenost faza acidogeneze i metanogeneze omogućuje osiguravanje uvjeta nužnih za postizanje maksimalne brzine rasta bakterija koji su u ove dvije faze različiti;
- acidogeneza i metanogeneza provode se mnogo brže i lakše nego u jednostupnjevitim procesima;
- reaktor u kojem se provodi acidogeneza može poslužiti kao puferski sustav kada je sastav otpadne vode promjenjiv, kao i za uklanjanje toksičnih spojeva koji štete za metanogenim bakterijama;
- bolja kontrola pjenjenja;
- digestat koji se proizvodi je bolje kvalitete i proizvodi se u manjim količinama.

Nedostaci dvostupnjevitog procesa mogu se očitovati kao prekidi sintropijskog djelovanja bakterija, što uvjetuje inhibiciju produktom u fazi acidogeneze uslijed akumulacije vodika i ugljikovog dioksida. Uzroci ograničenja u primjeni dvostupnjevitih procesa su otežano upravljanje i vođenje procesa, nedostatak iskustva i znanja o primjenjivosti za određene vrste supstrata te povećani investicijski i operativni troškovi.[120]

Dvostupnjeviti procesi preporučuju se za sve supstrate u kojima nije postignut optimalni omjer C:N:P, kao što je poljoprivredno-industrijski otpad s velikim sadržajem proteina ili otpad koji se tijekom fermentacije brzo zakiseljava. Dvostupnjeviti procesi se dosta primjenjuju za razgradnju organske frakcije u komunalnom otpadu[121], a mogu se provoditi pri različitim temperaturama. Na primjer, kombinacijom procesa pri višim i nižim temperaturama koriste se prednosti tih procesa: velika brzina razgradnje supstata i uklanjanje patogenih mikroorganizama pri višim temperaturama te smanjena potreba za energijom i dobra razgradnja supstrata pri nižim temperaturama.

Karakteristične veličine procesa nekih dvostupnjevitih sustava za anaerobnu razgradnju otpada ili obradu otpadnih voda prikazane su u tablici 2.6.

Tablica 2.6 Karakteristične veličine procesa dvostupnjevitih sustava za anaerobnu razgradnju otpada ili obradu otpadnih voda[100]

Konfiguracija reaktora[a]	**Otpad/ otpadna voda**	**Brzina unosa organske tvari (kg KPK m^{-3} d^{-1})**	**Temperaturno područje (°C)**	**Smanjenje organskog opterećenja KPK (%)**	**Literaturni podatak**
KR + PRSM	čvrsti otpad krumpira	36	40 - 60 + 40 - 60	85	122
PKRM+ PRSM	instant kava	16	40 - 60 + 20 - 40	77	123
PKRM + KRFS	otpadne vode mljekare	5	20 - 40 + 20 - 40	90	124

[a] KR - kotlasti reaktor; PRSM - protočni reaktor sa slojem mulja; PKRM - protočni kotlasti reaktor s miješanjem; KRFS - kolonski reaktor s fluidiziranim slojem

2.2.2 Bioreaktori za anaerobnu razgradnju sirutke

Mljekarska industrija generira otpadne vode u kojima zbog velikog sadržaja organske tvari najveće opterećenje predstavlja sirutka.[13,14] Unatoč različitim mogućnostima iskorištavanja sirutke, kao što je oporaba vrijednih sastojaka poput kazeina, oko pola svjetske proizvodnje sirutke ne podliježe obradi, već se odbacuje kao otpadna voda[19,27] što dodatno ističe potrebu razvoja novih tehnologija anaerobne obrade sirutke. Najčešće izvedbe bioreaktora za anaerobnu razgradnju sirutke, s prikazom karakterističnih veličina procesa, sažete su u tablici 2.7.

Tablica 2.7 Izvedbe bioreaktora za anaerobnu razgradnju sirutke s prikazom karakterističnih veličina procesa[2]

Vrsta reaktora[a]	Vrijeme zadržavanja (d)	Koncentracija KPK - ulaz (kg KPK m^{-3})	Brzina unosa organske tvari (kg KPK m^{-3} d^{-1})	Smanjenje organskog opterećenja KPK (%)	Literaturni podatak
KRNBR	5,0	79,0	14,0	95	[125]
PSRNS	5,0	13,0	2,6	88	[126]
KRFS	0,4	7,0	7,7	90	[127]
KRFS	0,1 - 0,4	0,8 - 10	6,0 - 40,0	63 - 87	[128]
KRPNB	0,6 - 0,7	5,0 -15,0	8,2 - 22,0	61 - 92	[129]
PKRF	-	69,8	16,1	99	[130]
PRSM	1,5	11,0	7,1	94	[131]
PRSM	5,0	5,0- 28,7	0,9 - 6,0	97 - 99	[132]
PHR	7,0	68,0	10,0	97	[133]
PRSM	2,3 - 11,6	5,0- 77,0	1,0 - 28,5	95 - 99	[26]
PRSM	5,4 - 6,8	47,0- 55,0	7,0 - 9,5	90- 94	[26]
PKR	0,33	(0,6 - 4,8) 10^{-3}	1,5 - 12,0	90	[14]

[a] KRNBR - kolonski reaktor s nepokretnim biokatalizatorom i recirkulacijom; PSRNS - protočni stacionarni reaktor s nepokretnim slojem; KRFS - kolonski reaktor s fluidiziranim slojem; KRPNB - kolonski reaktor s proširenim nepokretnim biokatalizatorom; PKRF- polu-kontinuirani reaktor s dodatkom flokulanata; PRSM - protočni reaktor sa slojem mulja; PHR - protočni hibridni reaktor; PKR - protočni kotlasti reaktor

Iz prikazanih karakterističnih veličina procesa u nekoliko bioreaktora visoke učinkovitosti koji se koriste za anaerobnu razgradnju sirutke (tablica 2.7) vidljivo je da se brzina unosa organske tvari u reaktor kreće u širokom rasponu od 0,9 do 40,0 kg KPK m^{-3} d^{-1}. Pri tome se visoka učinkovitost procesa, iskazana smanjenjem ukupnog organskog opterećenja izraženog preko vrijednosti KPK, može postići čak i pri vrlo visokim opterećenjima ulaznih procesnih struja iskazanih vrijednošću KPK. Vrlo razrijeđeni supstrati mogu se isto tako učinkovito razgraditi.

Poželjna je prethodna obrada otpadnih voda prije anaerobne razgradnje u bioreaktoru. Neutralizacija i uklanjanje suspendiranih anorganskih tvari prije ulaska u bioreaktor ključni su za učinkovitu anaerobnu razgradnju. Odvajanje mliječnih masti ovisi o mogućnosti njihove biorazgradnje u reaktoru jer je za njihovu razgradnju potrebno duže vrijeme, pri čemu treba voditi računa o mogućim inhibirajućim i toksičnim učincima masnih kiselina koje nastaju razgradnjom molekula mliječnih masti. Pravilnim dizajnom bioreaktora izbjegava se nepoželjno nakupljanje hlapivih masnih kiselina.[15]

2.3 Termodinamičke i kinetičke značajke biotransformacija

Termodinamika biotransformacija, reakcija kataliziranih biokatalizatorima, određuje reakcijsku ravnotežu o kojoj ovisi konverzija supstrata u reakciji.[134] Nepovoljna reakcijska

ravnoteža koja uzrokuje malu konverziju reaktanta može se poboljšati promjenom reakcijske temperature ili pH-vrijednosti. Pri tome je potrebno voditi računa o stabilnosti reaktanata, produkata i biokatalizatora, a posebno o aktivnosti biokatalizatora. Općenito, biokatalizatori ne utječu na termodinamičku ravnotežu reakcija, već samo povećavaju brzinu postizanja te ravnoteže[135,136] smanjivanjem Gibbsove slobodne energije aktivacije (ΔG).

Kinetika biotransformacija određuje vrstu procesa i reaktora, a time i tehnologiju pa je zato i jedan od bitnih faktora pri razvoju procesa. Kinetička se mjerenja provode pri uvjetima u kojima se u industriji provodi biotransformacija, tj. pri visokim koncentracijama supstrata i produkta, optimalnoj temperaturi i pH-vrijednosti. Kinetički model kemijske reakcije je matematički izraz koji izražava vezu između brzine kemijske reakcije i reakcijskih veličina stanja i parametara.[137] Ciljevi kinetičkih istraživanja, nalaženja oblika funkcijske zavisnosti o reakcijskim veličinama stanja i određivanje brojčanih vrijednosti konstanti (parametara) ostvaruju se kroz kinetički eksperiment. Osnovne reakcijske veličine stanja u homogenim sustavima koje određuju brzinu reakcije su, osim prirode reaktanta, koncentracija i temperatura.

Jednostavnost matematičkog modela postiže se jednostavnom fizikalnom predodžbom o reaktorskom sustavu. Pretpostavljaju se idealizirana stanja i procesi u reaktoru koji se tada mogu lakše matematički formulirati.

2.3.1 Matematičko modeliranje procesa anaerobne razgradnje

Svrha matematičkog modeliranja sustava (biotehnološkog procesa) je matematičko opisivanje interakcija okoline i stanja sustava u svrhu analize procesa, upravljanja, projektiranja, nadzora (monitoringa), osiguranja kakvoće proizvoda, optimiranja, razvoja novih proizvoda te zaštite okoliša. Stoga je primjena matematičkog modeliranja česta u području anaerobne razgradnje.

Optimiranjem procesa anaerobne razgradnje pomoću matematičkog modeliranja predviđa se brzina potrošnje supstrata, brzina nastajanja metana, sastav bioplina te ostali parametri kojima se osigurava stabilnost procesa[138] što omogućuje učinkovito provođenje anaerobne razgradnje.[40] Razvijeni su različiti modeli za anaerobnu razgradnju, koji ovise o samoj primjeni modela, što je osnovno stajalište kod odabira modela.[139,140] Matematičko modeliranje anaerobne razgradnje biorazgradivih organskih otpadnih materijala koristi se za opisivanje dinamičkih interakcija između fizikalnih i bioloških mehanizama u složenim sustavima te dizajniranje i vođenje procesa, u cilju predviđanja stabilnosti sustava, povećane kvalitete obrađene otpadne vode i stabilizacije otpadnih materijala[36] što ujedno ima važan utjecaj na ekonomiku procesa proizvodnje. Brzina pojedinih biokemijskih reakcija, koja utječe na brzinu cijelokupnog procesa anaerobne razgradnje, ovisi o

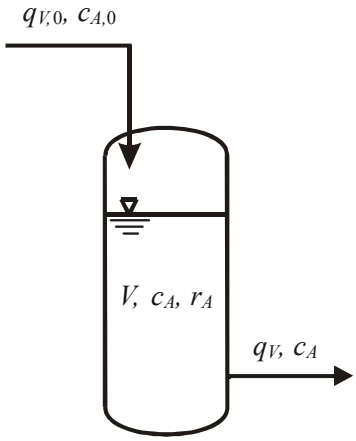
različitim procesnim uvjetima koji su rezultat ravnoteže ostvarene između različitih procesnih parametara. Uslijed širokog raspona procesnih uvjeta, ograničavajuća (najsporija) biokemijska reakcija nije uvijek ista, već ovisi o karakteristikama otpada ili otpadne vode, sadržaju organske tvari u reaktoru, temperaturi i dr.[38]

Definiranje ograničavajuće (najsporije) faze procesa dovodi do jednostavnih i lako upotrebljivih matematičkih modela. Takvi modeli, međutim, ne opisuju dobro provedbu procesa anaerobne razgradnje, posebno pri kontinuiranim uvjetima rada.[40] Kumulativni učinci različitih biokemijskih procesa koji se provode tijekom hidrolize pojednostavljeno se prikazuju kinetičkom reakcijom prvog reda, što i nije uvijek primjenjivo, a ovisno je o aktivnosti hidrolitičkih bakterija, kao i heterogenosti supstrata.[39] Acidogeneza, koja slijedi nakon hidrolize, uobičajeno je najbrža faza anaerobne razgradnje složenih organskih otpadnih materijala. Za učinkovitu proizvodnju metana vrlo je važno uspostaviti ravnotežu između brzina reakcija različitih faza procesa anaerobne razgradnje složenih organskih otpadnih materijala. Iako se smatra da je hidroliza čvrstih organskih materijala (čestica) najsporija i ograničavajuća biokemijska reakcija[37], acetogeneza i metanogeneza mogu biti najsporije (ograničavajuće) reakcije pri anaerobnoj razgradnji složenih organskih otpadnih materijala.[39]

Vrste biokemijskih modela koji se koriste za anaerobne procese su različiti, od jednostavnih modela za stacionarna stanja do najsloženijih, strukturnih dinamičkih modela.[41,140] Model anaerobne razgradnje (*Anaerobic Digestion Model No1; ADM1*) uključuje više faza koje opisuju biokemijske i fizikalno-kemijske procese. Biokemijski procesi uključuju razgradnju čestica supstrata na ugljikohidrate, proteine i lipide; ekstracelularnu hidrolizu tih čestica na šećere, aminokiseline i dugolančane masne kiseline; acidogenezu šećera i aminokiselina na hlapive masne kiseline i vodik; acetogenezu dugolančanih i hlapivih masnih kiselina na octenu kiselinu; odvojenu metanogenezu octene kiseline te vodika i ugljikovog dioksida. Fizikalno-kemijske reakcije odnose se na ionsku asocijaciju i disocijaciju te prijenos tvari i energije u sustavu plin-tekućina. *ADM1* model korišten je za simulaciju procesa anaerobne razgradnje otpadnog mulja i biootpada, a prema zadovoljavajućim rezultatima simulacija potvrđena je valjanost pretpostavljenog modela.[42,43]

2.3.1.1 Makro-kinetičke značajke bioreaktora za anaerobnu razgradnju

Makro-kinetičke značajke bioreaktora opisuju se pomoću bilance tvari[141] (slika 2.8, jednadžba 2.8). Akumulacija komponente *A* u reaktoru, koja ima koncentraciju c_A, jednaka je razlici količine komponente *A* koja ulazi u reaktor i količine komponente *A* koja izlazi iz reaktora, uvećanoj za količinu tvari koja je proizvedena.



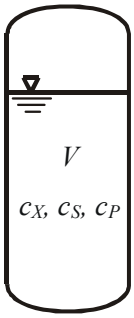
Slika 2.8 Shematski prikaz protočno kotlastog bioreaktora. Opći oblik bilance tvari u protočno kotlastom bioreaktoru: akumulacija tvari = ulaz tvari – izlaz tvari + proizvedena tvar[106]

$$\frac{d(V \cdot c)}{dt} = q_{V,0} \cdot c_0 - q_V \cdot c + r \cdot V \qquad (2.8)$$

gdje su V- volumen tekuće faze u reaktoru; c - koncentracija reaktanta; t - vrijeme, $q_{V,0}$ i q_V - volumni protok u ulaznoj i izlaznoj struji, r - brzina reakcije po jedinici volumena. Koncentracija reaktanta i volumetrijski protok na ulazu označeni su indeksom 0.

Bilanca tvari u kotlastom reaktoru

Osnovno obilježje kotlastog reaktora je da se reakcijska smjesa uvodi u reaktor na početku reakcije i u njemu ostaje dok se reakcija ne završi (slika 2.9, jednadžba 2.9).



Slika 2.9 Shematski prikaz kotlastog reaktora. Opći oblik bilance tvari u kotlastom reaktoru: akumulacija tvari = proizvedena tvar[106]

Pretpostavka o idealnom miješanju u kotlastom reaktoru ukazuje na činjenicu da su sastav reakcijske smjese i temperatura u svakoj točki reaktorskog prostora (volumena) isti. Izoterman rad i stalan volumen reakcijske smjese također su uvjeti koji moraju biti zadovoljeni.

Bilanca tvari kotlastog reaktora uz pretpostavku idealnog miješanja može se prikazati kao:

$$\frac{d(V \cdot c)}{dt} = r \cdot V \tag{2.9}$$

U slučaju kada je volumen reakcijske smjese konstantan, što je najčešće slučaj kod procesa koji se provode u kotlastom reaktoru, jednadžba 2.9 dodatno se pojednostavljuje:

$$\frac{dc}{dt} = r \tag{2.10}$$

Bilanca tvari za biomasu u kotlastom reaktoru s miješanjem prikazana je jednadžbom 2.11:

$$\frac{dc_X}{dt} = \mu \cdot c_X \tag{2.11}$$

gdje su c_X - koncentracija biomase i μ- specifična brzina rasta biomase.

2.3.1.2 Kinetički modeli procesa anaerobne razgradnje

Kumulativni učinci biokemijskih procesa koji se provode tijekom hidrolize pojednostavljeno se prikazuju kinetičkom reakcijom prvog reda (jednadžba 2.12)

$$r = k \cdot c_S \tag{2.12}$$

Kinetika biokemijskih reakcija tijekom acetogeneze i metanogeneze, koje se smatraju ograničavajućim (najsporijim) fazama pri anaerobnoj razgradnji složenih organskih supstrata, najčešće se opisuje pomoću Monodove empirijske jednadžbe. To je jedan od najpoznatijih nestrukturnih modela, koji daje ovisnost specifične brzine rasta biomase (μ) o koncentraciji supstrata (c_S)[135](jednadžba 2.13):

$$\mu = \mu_{MAX} \cdot \frac{c_S}{K_S + c_S} \tag{2.13}$$

gdje je μ_{MAX} - maksimalna specifična brzina rasta biomase (ostvarena za $c_S \gg K_S$ i pri nepromijenjenim koncentracijama hranjivih tvari). K_S je Monodova konstanta, odnosno konstanta zasićenja supstratom, koja je jednaka koncentraciji supstrata kod koje je specifična brzina rasta biomase jednaka polovini maksimalne specifične brzine rasta biomase.

Specifična brzina rasta biomase može biti inhibirana supstratom ili produktima metabolizma mikroorganizama, pri čemu je potrebno modificirati osnovni Monodov model. U slučaju inhibicije supstratom[135] jednadžba 2.13 poprima oblik:

$$\mu = \mu_{MAX} \cdot \frac{c_S}{K_S + c_S + \frac{c_S^2}{K_i^S}} \tag{2.14}$$

gdje je K_i^S- konstanta inhibicije supstratom.

U slučaju inhibicije produktom[135] Monodov izraz (jednadžba 2.13) poprima sljedeći oblik:

$$\mu = \mu_{MAX} \cdot \frac{c_S}{K_S \cdot \left(1 + \frac{c_P}{K_i^P}\right) + c_S} \tag{2.15}$$

gdje su c_P - koncentracija produkta, K_i^P - konstanta inhibicije produktom.

Ispod određene granične vrijednosti c_S ne dolazi do rasta biomase niti do stvaranja produkta, jer stanice mikroorganizama troše supstrat u cilju preživljavanja. U tom slučaju jednadžba 2.13 poprima oblik:

$$\mu = \mu_{MAX} \cdot \frac{c_S}{K_S + c_S} - m \tag{2.16}$$

gdje je m - kinetički parametar održavanja.

Bilanca tvari za supstrate (jednadžba 2.17) i produkte (jednadžba 2.18) u kotlastom reaktoru s idealnim miješanjem i konstantnim volumenom, ako se supstrat troši za oboje, rast biomase i nastajanje produkta, ima oblik:

$$\frac{dc_S}{dt} = -\frac{1}{Y_{X/S}} \cdot r_X - Y_{P/S} \cdot r_S \cdot c_X \tag{2.17}$$

$$\frac{dc_P}{dt} = Y_{P/S} \cdot r_S \cdot c_X \tag{2.18}$$

gdje su $Y_{X/S}$ - iskorištenje biomase na supstratu, $Y_{P/S}$ - iskorištenje produkta na supstratu, r_X - brzina rasta biomase (jednadžba 2.11), r_S - brzina potrošnje supstrata.

Vrijednosti kinetičkih koeficijenata u Monodovom modelu, koeficijent iskorištenja (Y) i kinetički parametar održavanja (m), tijekom konverzije hlapivih masnih kiselina (octene, propionske i maslačne) ne ovise o temperaturi. Maksimalna specifična brzina iskorištenja supstrata (μ_{MAX}) i konstanta zasićenja supstratom (K_S) ovisne su o temperaturi.[53]

Andrewsov model[142] prepostavlja metanogenezu octene kiseline kao najsporiju fazu, pri čemu konverzija masnih kiselina u bioplin predstavlja ograničavajući proces (jednadžba 2.19):

$$CH_3COOH + 0{,}032\ NH_3 \rightarrow 0{,}032\ C_5H_7NO_2 + 0{,}92\ CO_2 + 0{,}92\ CH_4 + 0{,}096\ H_2O \tag{2.19}$$

Za određivanje specifične brzine rasta biomase pretpostavljen je Monodov kinetički model uz inhibiciju supstratom (jednadžba 2.14).

Matematički modeli procesa anaerobne razgradnje, koji uključuju različite kinetičke modele te pretpostavljaju djelovanje različitih bakterija, utjecaje najsporijih (ograničavajućih) biokemijskih reakcija i inhibicijsko djelovanje različitih komponenata, prikazani su u tablici 2.8.

Tablica 2.8 Pregled matematičkih modela procesa anaerobne razgradnje[143]

Model	Kinetika	Bakterije	Faza	Ograničavajuća faza	Inhibicija
Graef and Andrews[142]	Andrews	metanogene[a]	metanogeneza	metanogeneza	neionizirane HMK, TS
Kleinstruer & Powegha[144]	Andrews	proizvodnja K	acetogeneza	metanogeneza	neionizirana A, TS
		proizvodnja M	metanogeneza		
Moletta et al.[145]	Andrews	acidogene	acetogeneza	metanogeneza	neionizirana A
		metanogene	metanogeneza		
Smith et al.[146]	Kinetika prvog reda		hidroliza	metanogeneza	-
		acidogene	acidogeneza		HMK
	Andrews	metanogene	metanogeneza		neionizirane HMK
Bryers[147]	Kinetika prvog reda		hidroliza	acetogeneza	-
	Monod	proizvodnja K	acidogeneza		
	Monod	razgradnja PP	acetogeneza		
	Monod	metanogene	metanogeneza		
Siegrist et al.[148]	Kinetika prvog reda		hidroliza	acetogeneza	H_2, A
	Monod	acidogene	fermentacija AK i S		H_2, A
	Monod	acetogene	oksidacija MK		pH
	Monod	acetogene	oksidacija P		NH_3
	Monod	metanogene[a]	A → CH_4		pH
	Monod	metanogene[b]	H_2 → CH_4		pH
Mosey[149]	Monod	proizvodnja K	acidogeneza	acetogeneza	H_2
	Monod	razgradnja PP	acetogeneza		H_2
	Monod	razgradnja B	acetogeneza		H_2
	Monod	metanogene[a]	metanogeneza		-
	Monod	metanogene[b]	metanogeneza		-
Costello[150]	Monod	proizvodnja K	acidogeneza	acetogeneza	H_2, pH
	Monod	razgradnja LK	acidogeneza		H_2, pH
	Monod	razgradnja PP	acetogeneza		H_2, pH
	Monod	razgradnja B	acetogeneza		H_2, pH
	Monod	metanogene[a]	metanogeneza		pH
	Monod	metanogene[b]	metanogeneza		pH
Batstone et al.[41]	Kinetika prvog reda		razgradnja	hidroliza	pH
			hidroliza		pH
	Monod	razgradnja S	acidogeneza		pH
	Monod	razgradnja AK	acidogeneza		pH
	Monod	razgradnja PP	acetogeneza		pH, H_2
	Monod	razgradnja B i V	acetogeneza		pH, H_2
	Monod	metanogene[a]	metanogeneza		pH, NH_3
	Monod	metanogene[b]	metanogeneza		pH, NH_3
Kiely et al.[151]	Monod		hidroliza/acidogeneza metanogeneza[a]		NH_3

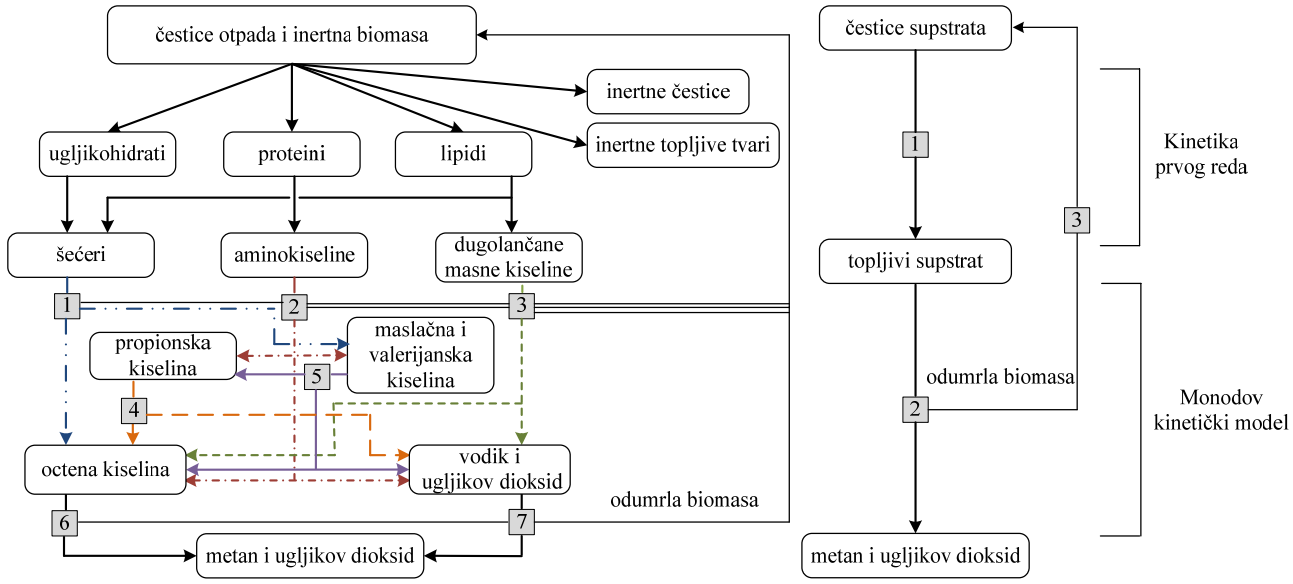
Tablica 2.8 Pregled matematičkih modela procesa anaerobne razgradnje[143] (nastavak)

Model	Kinetika	Bakterije	Faza	Ograničavajuća faza	Inhibicija
Lokshina & Vavilin[152]	Andrews		razgradnja P razgradnja A		produkti razgradnje
Nopharatana et al.[153]	Contois	proizvodnja K	hidroliza	hidroliza	-
	Bilanca tvari	acidogene	acidogeneza		
		metanogene[a]	metanogeneza		
Pontes & Pinto[154]	Monod	fermentacijske	acidogeneza		pH, HMK, H_2
	Monod	razgradnja B	acetogeneza		
	Monod	razgradnja E	acetogeneza		
	Monod	metanogene[a]	metanogeneza		
	Monod	metanogene[b]	metanogeneza		
Siegrist et al.[155]	Kinetika prvog reda		hidroliza		pH, NH_3, H_2, A
	Monod		acidogeneza		
	Monod		oksidacija DMK		
	Monod		oksidacija P		
	Monod	metanogene[a]	metanogeneza[a]		
	Monod	metanogene[b]	metanogeneza[b]		
Sötemann et al.[156]	Kinetika prvog reda, Monod, Contois	acidogene	hidroliza	hidroliza	
	Monod	razgradnja G	acitogeneza		H_2
	Monod	razgradnja PP	acitogeneza		H_2
	Monod	acetogene	acetogeneza		pH, H_2
	Monod	metanogene[a]	metanogeneza[a]		pH, H_2
	Monod	metanogene[b]	metanogeneza[b]		pH, H_2

[a] - metanogeneza octene kiseline; [b] - metanogeneza vodika i ugljikovog dioksida; HMK - hlapive masne kiseline; TS - toksični spojevi; K - kiseline; PP - propionska kiselina; AK - aminokiseline; S - šećeri; MK - masne kiseline; A - octena kiselina; CH_4 - metan; H_2 - vodik; B - maslačna kiselina; LK - mliječna kiselina; V - valerijanska kiselina; E - etanol; DMK - dugolančane masne kiseline; G - glukoza

Iako se većina modela odnosi na specifične supstrate ili izvedbu reaktora, svi modeli temelje se na četiri faze anaerobne razgradnje: hidrolizi, acidogenezi, acetogenezi i metanogenezi. Najsporije faze u procesu anaerobne razgradnje su najčešće hidroliza ili metanogeneza octene kiseline.[53]

Primjer strukturnog dinamičkog modela anaerobne razgradnje *Anaerobic Digestion Model No1; ADM1*[41,140] prikazan je slikom 2.10. Model uključuje 19 procesa i 26 procesnih veličina. Pojednostavljene dvije faze sastoje se od tri procesa (hidroliza, otapanje i razgradnja) i 3 - 4 procesne veličine (čestice supstrata, topljivi supstrat, biomasa, bioplin).



Slika 2.10 Shema strukturnog dinamičkog modela anaerobne razgradnje *Anaerobic Digestion Model No1; ADM1*[41,140] (1) acidogeneza šećera; (2) acidogeneza aminokiselina; (3) acetogeneza dugolančanih masnih kiselina; (4) acetogeneza propionske kiseline; (5) acetogeneza maslačne i valerijanske kiseline; (6) metanogeneza octene kiseline; (7) metanogeneza vodika i ugljikovog dioksida

2.4 Potencijal proizvodnje i korištenja bioplina iz agro-industrijskog otpada

Obnovljivi otpadni materijali iz različitih izvora, kao što su poljoprivredna i industrijska proizvodnja, mogu se iskoristiti za proizvodnju energije u obliku bioplina, biovodika, bioalkohola i sl.[3] Proizvodnja bioplina anaerobnom razgradnjom (digestijom) pruža značajne prednosti u odnosu na ostale postupke obrade otpada, poput profitabilnog rada postrojenja ostvarenog korištenjem poticajne cijene za otkup električne energije, visoke energetske učinkovitosti, kao i primjenjivosti i jednostavnosti procesa.[4] Proizvodnja bioplina iz pojedinačnih supstrata značajno se razlikuje ovisno o porijeklu, sadržaju organske tvari i sastavu supstrata (tablica 2.9).

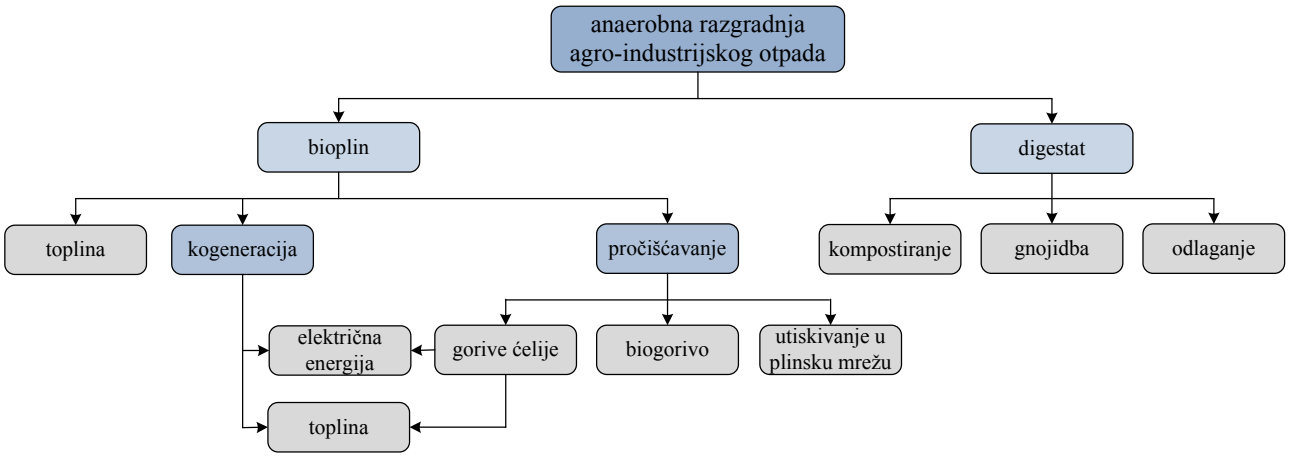
Tablica 2.9 Proizvodnja i sastav bioplina iz različitih supstrata[44]

Vrsta supstrata	**Bioplin (m^3 kg^{-1} hlapive tvari)**	**CH_4(%)**	**CO_2 (%)**
Ugljikohidrati	0,79 - 0,80	50	50
Proteini	0,70	70 - 71	29 - 30
Lipidi	1,20 - 1,25	67 - 68	32 - 33
Lignin	0	0	0

Kodigestija je najčešći način proizvodnje bioplina, u kojoj se koristi mješavina dvaju ili više supstrata u cilju postizanja optimalnih uvjeta za anaerobnu razgradnju.

Bioplin se primarno sastoji od metana (65 - 70 %) i ugljikovog dioksida (30 - 35 %) te ostalih plinova u tragovima (vodika i vodikovog sulfida). Relativna gustoća bioplina iznosi 0,85 kg m^{-3}, a ogrjevna vrijednost 21 - 25 MJ m^{-3} (30 - 40 % manja od ogrjevne vrijednosti prirodnog plina).[143] Prije upotrebe bioplina potrebno je provesti proces uklanjanja vodikovog sulfida. Ukoliko se bioplin koristi za utiskivanje u plinsku mrežu ili kao biogorivo potrebno ga je pročistiti, odnosno ukloniti onečišćenja i ugljikov dioksid.[44]

Mogućnosti korištenja bioplina i digestata dobivenog anaerobnom razgradnjom agro-industrijskog otpada prikazane su slikom 2.11.



Slika 2.11 Mogućnosti korištenja bioplina i digestata dobivenog anaerobnom razgradnjom agro-industrijskog otpada[77]

2.4.1 Energetski, ekološki i ekonomski učinci korištenja bioplina

Europska proizvodnja primarne energije iz bioplina bilježi značajan rast u 2010. godini (31,3 %), s proizvodnjom većom od 10,9 miliona tona ekvivalenta nafte (Mtoe).[157] Porast globalne potražnje za energijom, koji se predviđa u iznosu od 36 % do 2035. godine u odnosu na 2008. godinu[158], uvjetuje i povećanje emisija stakleničkih plinova u atmosferi, najvećim dijelom kao produkta izgaranja fosilnih goriva. Zbog toga, sve značajniju ulogu u proizvodnji energije imaju obnovljivi izvori energije, među kojima je i bioplin, koji se smatra neutralnim gorivom s obzirom na ugljikov dioksid.[1,3,5]

Proizvodnja i korištenje bioplina nastalog anaerobnom razgradnjom biorazgradivog organskog otpada predstavlja značajan potencijal u ostvarivanju energetskih, ekoloških i

ekonomskih koristi. Korištenje bioplina za proizvodnju električne i toplinske energije u kogeneraciji uobičajeno je kod bioplinskih postrojenja u Europi. Električna energija proizvedena iz bioplina može se koristiti za rad električnih uređaja ili se prodaje u mrežu po poticajnoj cijeni za otkup električne energije iz obnovljivih izvora (*feed-in* tarifa).[159] Iskorištavanje proizvedene toplinske energije važan je čimbenik energetske i ekonomske učinkovitosti bioplinskog postrojenja. Dio proizvedene toplinske energije koristi se za grijanje digestora, a preostali dio može se koristiti za potrebe poljoprivrede, industrije ili grijanje/hlađenje objekata.

Međusektorski utjecaji proizvodnje i korištenja bioplina očituju se kroz sektore proizvodnje obnovljive energije, zaštite okoliša, gospodarenja otpadom te razvoj ruralnih područja. Europski ciljevi proizvodnje energije iz obnovljivih izvora, održivo gospodarenje otpadom i smanjenje emisija stakleničkih plinova temelje se na prihvaćanju obveza članica EU da implementiraju odgovarajuće mjere, među kojima je i korištenje bioplina proizvedenog iz biorazgradivog organskog otpada procesom anaerobne razgradnje. Zakonodavni i institucionalni okvir proizvodnje i korištenja bioplina u Hrvatskoj u fazi je prilagodbe i nadogradnje s iskustvom dobre prakse.

Prednosti korištenja bioplina kao održivog energetskog rješenja su:

- očuvanje primarnih izvora energije - primjena bioplina kao obnovljivog izvora energije (energetsko-klimatski paket Europske unije - model “20/20/20”);[159,161,162]
  - smanjenje količine fosilnih goriva potrebnih za proizvodnju ekvivalentne količine energije.
- smanjenje količine odloženog organskog otpada na odlagalištima - hijerarhijski koncept gospodarenja otpadom;[163,164]
  - zbrinjavanje i iskorištavanje biorazgradivog organskog otpada.
- doprinos ciljevima politike ublažavanja klimatskih promjena;[165,166]
  - smanjenje emisije ugljikovog dioksida koji nastaje kao produkt izgaranja fosilnih goriva - bioplin je neutralno gorivo s obzirom na ugljikov dioksid,
  - smanjenje emisije metana koja bi nastala anaerobnom razgradnjom organskog otpada odloženog na odlagališta,
  - ostvarivanje nacionalnih ciljeva smanjenja emisija stakleničkih plinova prema Kyoto protokolu.
- socio-ekonomski učinci;
  - smanjenje ovisnosti energetskog sektora o uvozu fosilnih goriva,
  - stvaranje novih radnih mjesta - razvoj ruralnih područja,
  - ostvarivanje dodatnih prihoda - korištenje digestata kao gnojiva.

3. METODIKA

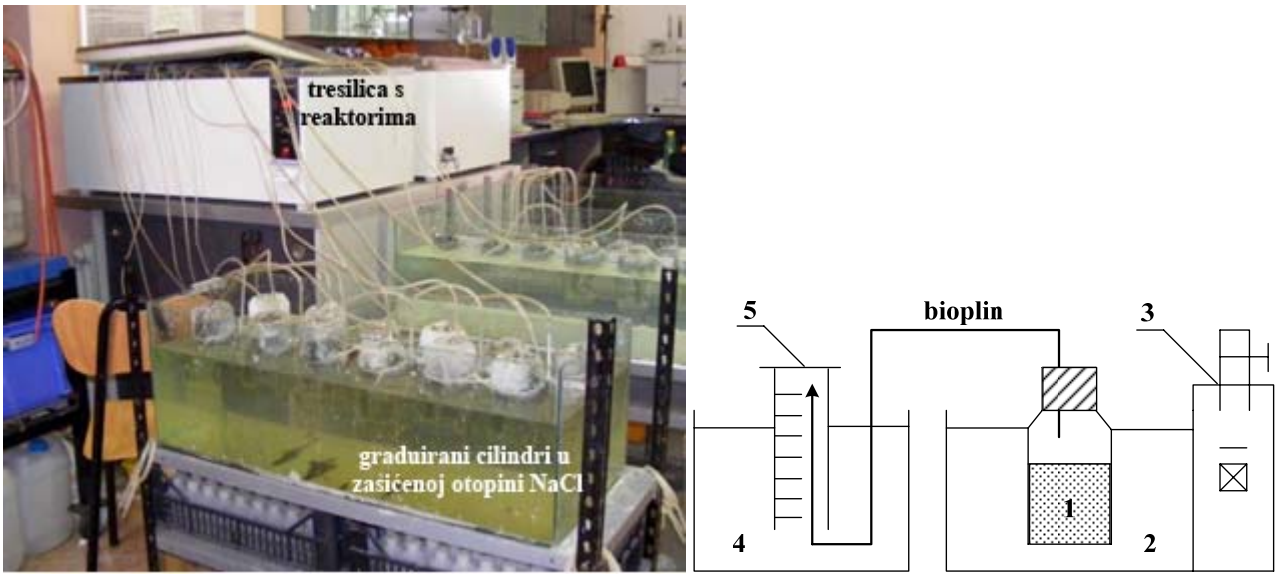
3.1 Materijali

3.1.1 Sirutka i goveđa gnojovka

Supstrati za kodigestiju, sirutka i goveđa gnojovka, dopremljeni su iz mljekare i govedarske farme u okolici Osijeka. Sirutka je u laboratorij dopremljena u spremniku volumena 10 dm^3, a gnojovka u spremniku volumena 20 dm^3. Supstrati su, do početka pokusa, uskladišteni pri temperaturi 4 ºC, u cilju sprječavanja razgradnje i promjene fizikalno-kemijskih svojstava. Kemijski sastav sirutke i goveđe gnojovke određen je standardnim metodama APHA i ISO 14235.[167,168]

3.2 Aparatura

Pokusi su provedeni u staklenim kotlastim reaktorima volumena 1 dm^3 pri temperaturama 35 ºC i 55 ºC, uz miješanje na tresilici (0,3 Hz). Reaktori su punjeni s gornje strane i zatvarani u cilju sprječavanja dotjecanja kisika. Skupljanje bioplina iz reaktora provedeno je pomoću istisnute tekućine iz graduiranih cilindara uronjenih u zasićenu otopinu natrijevog klorida (330 g dm^{-3}) (slika 3.1).



Slika 3.1 Fotografski snimak i shematski prikaz aparature za kodigestiju sirutke i goveđe gnojovke; 1 - kotlasti reaktor sa supstratom za kodigestiju; 2 - vodena kupelj; 3-tresilica; 4 - zasićena otopina natrijevog klorida; 5 - graduirani cilindar

Istraživanje je provedeno u serijama pokusa čiji je broj ovisio o trajanju procesa kodigestije. Prije punjenja reaktora uzimao se uzorak volumena 0,1 dm^3 za određivanje karakterističnih veličina procesa na početku pokusa. Svaki dan uzorci su uzimani iz jednog reaktora u seriji na način da se prekidao pokus u tom reaktoru i iz njega uzimao uzorak od 0,1 dm^3 za određivanje karakterističnih veličina procesa. Do početka analiza uzorci su uskladišteni pri temperaturama 4 ºC i -18 ºC u cilju sprječavanja razgradnje i promjena fizikalno-kemijskih svojstava. Kada su analize provedene isti dan, uzorci su uskladišteni pri temperaturi 4 ºC. Kada analize nisu provedene isti dan, uzorci su uskladišteni pri temperaturi -18 ºC, a dan prije provođenja analiza pri temperaturi 4 ºC.

Standardne analitičke metode korištene su za određivanje pH-vrijednosti, masenog udjela suhe tvari, masenog udjela hlapive tvari, masenog udjela ukupnog organskog ugljika, masenog udjela ukupnog dušika i vrijednosti KPK.[167,168] Volumen proizvedenog plina, koji odgovara volumenu istisnute tekućine, izmjeren je pomoću graduiranog cilindra (slika 3.1). Po potrebi, ovisno o količini stvorenog plina tijekom jednog dana, graduirani cilindar se u zasićenoj otopini natrijevog klorida zatvarao i mijenjao s novim graduiranim cilindrom. U tom slučaju ukupna količina proizvedenog plina tijekom jednog dana dobivena je zbrajanjem volumena plina u svim graduiranim cilindrima. Plin za analizu je pomoću spojenih posuda prenesen iz graduiranog cilindra u plinsku biretu (prethodno napunjenu zasićenom otopinom natrijevog klorida) korištenjem podtlaka stvorenog istjecanjem otopine natrijevog klorida. Bireta je spojena s ventilom za uzorkovanje pomoću kojeg se plin uvodi u plinski kromatograf.

3.3 Analitičke metode

Tijekom provedbe pokusa korištene su standardne metode APHA i ISO 14235[167,168] za određivanje karakterističnih veličina procesa.

Određivanje pH-vrijednosti

pH-vrijednost mjerena je standardnom metodom[167] pomoću pH-metra Methrom 827 pH lab (Methrom, Švicarska) i kombinirane staklene elektrode Methrom 6.02228.010 (Methrom, Švicarska). Elektroda je baždarena pomoću standardnih puferskih otopina (pH = 4,01 i pH = 7,00).

Određivanje masenog udjela suhe tvari

Maseni udio suhe tvari određen je sušenjem uzoraka pri 105 ºC u laboratorijskom sušioniku SP 440 (Kambič, Slovenija) do konstantne mase. Suhi uzorci izvagani su na analitičkoj vagi Mettler

(Toledo, Švicarska) mjernog područja do 310 g ± 0,0001 g te je prema standardnoj metodi[167] određen udio suhe tvari koji odgovara omjeru mase suhog uzorka i mase vlažnog uzorka.

Određivanje masenog udjela hlapive tvari

Maseni udio hlapive tvari određen je žarenjem osušenih uzoraka u električnoj peći za žarenje (Iskra term, Slovenija) pri 550 ºC do konstantne mase. Žareni uzorci izvagani su na analitičoj vagi mjernog područja do 310 g ± 0,0001 g te je prema standardnoj metodi[167] određen udio hlapive tvari koji odgovara omjeru mase organske tvari i mase suhe tvari.

Određivanje masenog udjela ukupnog organskog ugljika

Ukupni organski ugljik u uzorku određen je oksidacijom s otopinom smjese kalijevog dikromata i sulfatne kiseline pri temperaturi 135 ºC u trajanju od 30 minuta.[168] Dikromatni ion $Cr_2O_7^{2-}$ (Cr^{6+}) koji otopinu boji u narančasto reducira se do Cr^{3+} iona koji otopinu boji u zeleno. Oksidacijom jednog atoma ugljika u organskoj tvari producira se četiri elektrona po atomu (oksidacija organske tvari do ugljikovog dioksida), što odražava direktnu vezu između nastalog Cr^{3+} iona i organskog ugljika ($2Cr_2O_7^{2-} + 3C^0 + 16H^+ = 4Cr^{3+} + 3CO_2 + 8H_2O$).

Intenzitet zelene boje u uzorcima, slijepoj probi (kvarcni pijesak) i standardnoj otopini (glukoza koja služi kao izvor ugljika) mjeren je spektrofotometrijski pri λ = 585 nm pomoću spektrofotometra Varian Cary 50, UV-Visible Spectrofotometer (Varian, Australia). Maseni udio ukupnog ugljika određuje se iz baždarnog dijagrama.

Određivanje masenog udjela ukupnog dušika

Ukupni dušik određen je Kjeldahl metodom[167] pri čemu se homogeni uzorak prokuhavao u koncentriranoj sulfatnoj kiselini. Na taj način dušik se prevodi u amonijev sulfat, a dodatkom amonijeve lužine oslobađa se amonijak koji je predestiliran u standardiziranu otopinu kiseline pomoću Kjeldahl distillation unit Buchi B-324 (Buchi Labortechnik AG, Švicarska). Preostali suvišak kiseline određen je titracijom s natrijevom lužinom.

Određivanje KPK vrijednosti

Vrijednost KPK je mjera za količinu kisika koji je potreban za oksidaciju organskih tvari u uzorku koje su podložne oksidaciji s jakim kemijskim oksidansom.

Vrijednost KPK određena je oksidacijom s mješavinom otopine kalijevog dikromata i sulfatne kiseline te mjerenjem apsorbancije pri λ = 605 nm pomoću spektrofotometra DR/2000, (Hach, SAD).[167] Kao oksidans korišten je kalijev dikromat u 50 %-tnoj otopini sulfatne kiseline, uz dodatak srebro-sulfata kao katalizatora za oksidaciju nekih organskih spojeva. Za digestiju su korištene HACH-ove kivete. U kivetu je stavljeno 2 cm^3 uzorka i 3 cm^3 smjese za digestiju. Zagrijavanje je provedeno u Hachovom reaktoru, 2 sata pri 170 ºC, nakon čega su kivete ohlađene te je direktno očitana vrijednost KPK u mg O_2 dm^{-3} spektrofotometrijski pri λ = 605 nm. Za slijepu probu korištena je destilirana voda.

Određivanje volumnih udjela metana, ugljikovog dioksida i dušika

Volumni udjeli metana, ugljikovog dioksida i dušika određeni su plinskim kromatografom Varian GC 3900 (Varian, Australia), s helijem kao plinom nositeljem i kolonom CP-PoraPLOT Q fused silica PLOT 25 mm × 0,53 mm, df = 20 μm (temperatura kolone iznosila je 90 ºC) i detektorom TCD (Varian, Australia). Temperatura injektora iznosila je 150 ºC.

3.4 Provedba pokusa

Pokusi su provedeni tijekom tri faze istraživanja u cilju definiranja najboljih procesnih uvjeta za proizvodnju bioplina. Ukupni volumen reakcijske smjese sirutke i goveđe gnojovke u svim pokusima iznosio je 0,5 dm^3. Za mjerenje volumena reakcijske smjese korištena je tehnička vaga Europe 1700 (Gibertini, Italija) mjernog područja 1710 g ± 0,01 g.

Prije početka pokusa određene su sljedeće karakteristične procesne veličine:

- pH-vrijednost i maseni udio suhe tvari - prva, druga i treća faza istraživanja;
- pH-vrijednost, maseni udio suhe tvari, maseni udio hlapive tvari, maseni udio ukupnog organskog ugljika, maseni udio ukupnog dušika i vrijednost KPK - treća faza istraživanja.

Mjerenja masenih udjela suhe tvari, hlapive tvari i ukupnog organskog ugljika te vrijednosti KPK u svim pokusima provedena su tri puta i s 95 %-tnom pouzdanošću ne pokazuju značajna odstupanja.

3.4.1 Utjecaj različitih početnih volumnih udjela sirutke, temperature i pH-vrijednosti na proizvodnju bioplina

Utjecaj različitih početnih volumnih udjela sirutke ispitivan je tijekom prve faze istraživanja. Pokusi su provedeni u kotlastim reaktorima, pri 35 ºC i 55 ºC, tijekom 12 dana. Početni volumni udjeli sirutke u reakcijskoj smjesi sirutke i goveđe gnojovke iznosili su 5 %, 10 % i 15 %.

U cilju istraživanja utjecaja pH-vrijednosti na proces kodigestije, početna pH-vrijednost sirutke podešena je u optimalno područje (6,5 - 7,5) tijekom dodatnih pokusa. Smjesi 10 % sirutke i 90 % gnojovke dodano je 2,0 - 3,5 g dm^{-3} natrijevog hidrogen karbonata ($NaHCO_3$).

Za sve istraživane uvjete mjerena je pH-vrijednost i maseni udio suhe tvari na početku i na kraju pokusa. Specifični volumen proizvedenog bioplina mjeren je dnevno, a volumni udio metana u bioplinu u određenim intervalima tijekom procesa kodigestije.

3.4.2 Utjecaj različitih početnih koncentracija pufera na proizvodnju bioplina

Utjecaj pufera $NaHCO_3$ na proces kodigestije ispitivan je tijekom druge faze istraživanja, pri 55 ºC, u trajanju od 12 dana. Pokusi su provedeni s različitim početnim koncentracijama $NaHCO_3$ (5, 10 i 15 g dm^{-3}). Početni volumni udio sirutke u reakcijskoj smjesi sirutke i goveđe gnojovke iznosio je 10 %.

pH-vrijednost, maseni udio suhe tvari, specifični volumen i sastav proizvedenog bioplina (volumni udjeli metana, ugljikovog dioksida i dušika u bioplinu) mjereni su dnevno za sve istraživane uvjete. Dnevno je određivana vrijednost KPK za pokuse s početnom koncentracijom $NaHCO_3$ od 5 g dm^{-3}.

3.4.3 Provedba procesa kodigestije kod optimalnih procesnih uvjeta

U cilju validacije utjecaja optimiranih uvjeta početnih volumnih udjela sirutke, temperature i pH-vrijednosti provedeni su pokusi tijekom treće faze istraživanja, pri 55 ºC, s početnim volumnim udjelom sirutke od 10 % i uz dodatak 5 g dm^{-3} $NaHCO_3$ u reakcijskoj smjesi sirutke i goveđe gnojovke, tijekom 48 sati i 45 dana.

pH-vrijednost, maseni udio suhe tvari, maseni udio hlapive tvari, maseni udio ukupnog organskog ugljika, maseni udio ukupnog dušika, specifični volumen i sastav proizvedenog bioplina (volumni udjeli metana, ugljikovog dioksida i dušika u bioplinu) mjereni su svaki sat tijekom pokusa od 48 sati i svakih 24 sata tijekom pokusa koji je trajao 45 dana. U određenim intervalima tijekom provedbe kodigestije određivana je vrijednost KPK.

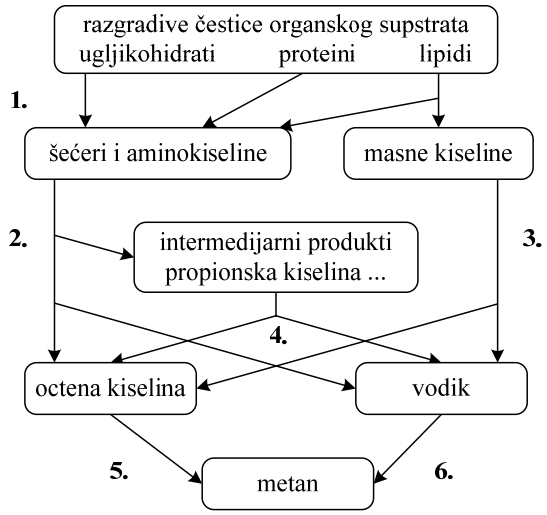
4. MODELIRANJE PROCESA KODIGESTIJE SIRUTKE I GOVEĐE GNOJOVKE

4.1 Kinetički model procesa kodigestije sirutke i goveđe gnojovke

Kinetički model temeljen na radu Gelegenisa i sur.[19] primijenjen je za simulaciju proizvodnje metana u procesu kodigestije sirutke i goveđe gnojovke. Pojednostavljena shema reakcijskog sustava i kinetičke konstante korištene za modeliranje procesa kodigestije u kotlastom reaktoru preuzete su iz modela anaerobne digestije dostupnih u literaturi.[54,150,169,170,171] Maseni udjeli ugljikohidrata, proteina i lipida u svježim supstratima (sirutki i goveđoj gnojovki) i smjesi koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke preuzeti su iz literature.[30] Model uključuje specifičnosti sastava supstrata, odnosno uzima u obzir udjele ugljikohidrata, proteina i lipida ovisno o njihovim različitim omjerima u reakcijskoj smjesi. Razgradnja se provodi tijekom šest podfaza procesa:

1. hidroliza celuloze, proteina i lipida;
2. acidogeneza (fermentacija) šećera i aminokiselina;
3. acetogeneza (anaerobna oksidacija) dugolančanih masnih kiselina;
4. acetogeneza hlapivih masnih kiselina;
5. metanogeneza octene kiseline;
6. metanogeneza vodika.

Pojednostavljena shema reakcijskog sustava prikazana slikom 4.1 korištena je kao temelj za opisivanje kodigestije sirutke i goveđe gnojovke.



Slika 4.1 Shema reakcijskog sustava[54] korištena za opisivanje kodigestije sirutke i goveđe gnojovke (1. hidroliza; 2. acidogeneza; 3. acetogeneza (anaerobna oksidacija); 4. acetogeneza; 5. metanogeneza octene kiseline; 6. metanogeneza vodika)

Kinetika biokemijskih procesa koji se provode tijekom hidrolize opisana je kinetičkim izrazima za reakciju prvog reda (jednadžbe 4.1 - 4.3). Hidroliza celuloze prikazana je jednadžbom 4.1, hidroliza proteina jednadžbom 4.2, a hidroliza lipida jednadžbom 4.3.

Kinetika biokemijskih procesa koji se provode tijekom acidogeneze, acetogeneze i metanogeneze opisana je Monodovim modelom. Kinetika acidogeneze (fermentacije) opisana je Monodovim modelom s kompetitivnom inhibicijom produktom - octenom kiselinom (jednadžba 4.4). Kinetika acetogeneze (anaerobne oksidacije) dugolančanih masnih kiselina opisana je Monodovim modelom (jednadžba 4.5). Kinetika acetogeneze propionske kiseline opisana je Monodovim modelom s nekompetitivnom inhibicijom produktom - octenom kiselinom (jednadžba 4.6). Kinetika metanogeneze octene kiseline i metanogeneze vodika opisana je Monodovim modelom (jednadžbe 4.7 i 4.8).

HIDROLIZA

$$\mathrm{C} \rightarrow \mathrm{S} \qquad r_C = k_{H_C} \cdot c_C \tag{4.1}$$

$$\mathrm{P} \rightarrow \mathrm{AK} \qquad r_P = k_{H_P} \cdot c_P \tag{4.2}$$

$$\mathrm{L} \rightarrow \mathrm{DMK} \qquad r_L = k_{H_L} \cdot c_L \tag{4.3}$$

ACIDOGENEZA (FERMENTACIJA)

$$\mathrm{S} + \mathrm{AK} \rightarrow \mathrm{PP} + \mathrm{A} + \mathrm{H_2} \qquad \mu_S = \mu_{MAX_S} \cdot \frac{c_S \cdot c_{AK}}{K_{S_S} \cdot \left(1 + \frac{c_A}{K_i^A}\right) + c_S} \tag{4.4}$$

ACETOGENEZA (ANAEROBNA OKSIDACIJA)

$$\mathrm{DMK} \rightarrow \mathrm{A} + \mathrm{H_2} \qquad \mu_{DMK} = \mu_{MAX_{DMK}} \cdot \frac{c_{DMK}}{K_{S_{DMK}} + c_{DMK}} \tag{4.5}$$

ACETOGENEZA

$$\mathrm{PP} \rightarrow \mathrm{A} + \mathrm{H_2} \qquad \mu_{PP} = \mu_{MAX_{PP}} \cdot \frac{c_{PP}}{K_{S_{PP}} \cdot \left(1 + \frac{c_A}{K_i^A}\right) + c_{PP}} \tag{4.6}$$

METANOGENEZA OCTENE KISELINE

$$\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{CH_4} \qquad \mu_A = \mu_{MAX_A} \cdot \frac{c_A}{K_{S_A} + c_A} \tag{4.7}$$

METANOGENEZA VODIKA

$$\mathrm{H_2} \rightarrow \mathrm{CH_4} \qquad \mu_{H_2} = \mu_{MAX_{H_2}} \cdot \frac{c_{H_2}}{K_{S_{H_2}} + c_{H_2}} \tag{4.8}$$

gdje su C - celuloza; P - proteini, L - lipidi; S - šećeri; AK - aminokiseline; DMK - dugolančane masne kiseline; PP - propionska kiselina; A - octena kiselina; H_2 - vodik; CH_4 - metan.

4.2 Bilance tvari u kotlastom reaktoru

Matematički model procesa kodigestije sirutke i goveđe gnojovke u kotlastom reaktoru uključuje kinetičke jednadžbe (4.1 - 4.8) i bilance tvari za ključne komponente reakcijskog sustava (4.9 - 4.18).

HIDROLIZA

$$\frac{dc_C}{dt} = -r_C \tag{4.9}$$

$$\frac{dc_S}{dt} = r_C - \mu_S \cdot c_S \tag{4.10}$$

$$\frac{dc_P}{dt} = -r_P \tag{4.11}$$

$$\frac{dc_{AK}}{dt} = r_P - \mu_{AK} \cdot c_{AK} \tag{4.12}$$

$$\frac{dc_L}{dt} = -r_L \tag{4.13}$$

$$\frac{dc_{DMK}}{dt} = r_L - \mu_{DMK} \cdot c_{DMK} \tag{4.14}$$

ACETOGENEZA

$$\frac{dc_{PP}}{dt} = \mu_S \cdot c_S \cdot Y_S - \mu_{PP} \cdot c_{PP} \tag{4.15}$$

METANOGENEZA

$$\frac{dc_A}{dt} = \mu_S \cdot c_S \cdot Y_S + \mu_{DMK} \cdot c_{DMK} \cdot Y_{DMK} + \mu_{PP} \cdot c_{PP} \cdot Y_{PP} - \mu_A \cdot c_A \tag{4.16}$$

$$\frac{dc_{H_2}}{dt} = \mu_S \cdot c_S \cdot Y_S + \mu_{DMK} \cdot c_{DMK} \cdot Y_{DMK} + \mu_{PP} \cdot c_{PP} \cdot Y_{PP} - \mu_{H_2} \cdot c_{H_2} \tag{4.17}$$

$$\frac{dc_{CH_4}}{dt} = \mu_A \cdot c_A \cdot Y_A + \mu_{H_2} \cdot c_{H_2} \cdot Y_{H_2} \tag{4.18}$$

4.3 Obrada podataka

Kinetičke konstante preuzete su iz modela anaerobne digestije.[54,150,169,170,171] Početni maseni udjeli ugljikohidrata, proteina i lipida izračunati su na temelju sastava reakcijske smjese pomoću literaturnih podataka o sastavu sirutke i goveđe gnojovke.[30] Programski paket SCIENTIST (Micromath®)[172] korišten je za integriranje jednadžbi brzina reakcija. Arrhenius-ova ovisnost bakteriološke aktivnosti o temperaturi uključena je u optimiranje parametara modela. Za simuliranje procesa proizvodnje metana pomoću matematičkog modela korišten je Episode algoritam za rješavanje krutih diferencijalnih jednadžbi, koji je sastavni dio programskog paketa SCIENTIST.

5. REZULTATI

U ovom radu je provedena kodigestija sirutke i goveđe gnojovke u kotlastom bioreaktoru. Fizikalno-kemijska analiza svježe sirutke i goveđe gnojovke provedena je u cilju definiranja pogodnosti supstrata za kodigestiju. Rezultati fizikalno-kemijske analize prikazani su u tablici 5.1.

U prvoj fazi provedbe pokusa provedena su preliminarna mjerenja utjecaja različitih volumnih udjela sirutke, temperature i pH-vrijednosti na proizvodnju bioplina, pri čemu su određeni specifični volumen bioplina i prosječna brzina proizvodnje bioplina te volumni udio metana u bioplinu. Provedena su mjerenja pH-vrijednosti i masenog udjela suhe tvari, na početku i na kraju pokusa, za sve istraživane uvjete. Rezultati su prikazani slikama 5.1 - 5.4 i u tablicama 5.2 i 5.3.

U drugoj fazi provedbe pokusa ispitan je utjecaj početne koncentracije pufera $NaHCO_3$ na proizvodnju bioplina, pri čemu su određeni specifični volumen bioplina, prosječna brzina proizvodnje bioplina i sastav bioplina (volumni udjeli metana, ugljikovog dioksida i dušika u bioplinu) za sve istraživane uvjete. Provedena su dnevna mjerenja pH-vrijednosti, masenog udjela suhe tvari, masenog udjela hlapive tvari, masenog udjela ukupnog organskog ugljika i masenog udjela ukupnog dušika za sve istraživane uvjete te vrijednosti KPK za pokuse u kojima je početna koncentracija $NaHCO_3$ iznosila 5 g dm^{-3}. Rezultati su prikazani slikama 5.5 - 5.13 i u tablici 5.4.

U trećoj fazi provedbe pokusa validirani su prethodno određeni optimalni uvjeti: početni volumni udio sirutke, temperatura i pH-vrijednost te je ispitan njihov utjecaj na proizvodnju bioplina, pri čemu su određeni specifični volumen bioplina, prosječna brzina proizvodnje bioplina i sastav bioplina (volumni udjeli metana, ugljikovog dioksida i dušika u bioplinu). Provedena su satna i dnevna mjerenja pH-vrijednosti, masenog udjela suhe tvari, masenog udjela hlapive tvari, masenog udjela ukupnog organskog ugljika i masenog udjela ukupnog dušika te vrijednosti KPK. Rezultati provedbe pokusa tijekom 48 sati prikazani su slikama 5.14 - 5.21, a rezultati pokusa provedenog tijekom 45 dana slikama 5.22 - 5.29 i u tablici 5.5.

Na temelju rezultata pokusa postavljen je nestrukturni matematički model procesa kodigestije sirutke i goveđe gnojovke. Parametri kinetičkog modela procesa prikazani su u tablicama 5.6 i 5.7. Provedena je ocjena valjanosti matematičkog modela procesa usporedbom rezultata simulacija proizvodnje metana s rezultatima neovisnih pokusa. Rezultati usporedbe prikazani su slikama 5.30 - 5.33. Na temelju procijenjenih parametara modela procesa kodigestije sirutke i goveđe gnojovke i početnih masenih udjela ugljikohidrata, proteina i lipida u svježim supstratima (sirutki i goveđoj gnojovki) te reakcijskim smjesama različitih omjera, napravljene su procjene proizvodnje metana pri različitim početnim omjerima sirutke i goveđe gnojovke. Rezultati simulacija proizvodnje metana prikazani su slikama 5.34 i 5.35.

5.1 Fizikalno-kemijska analiza svježe sirutke i goveđe gnojovke

Fizikalno-kemijska analiza svježe sirutke i goveđe gnojovke provedena je sukladno standardnim analitičkim metodama APHA i ISO 14235.[167,168] Rezultati fizikalno-kemijske analize prikazani u tablici 5.1.

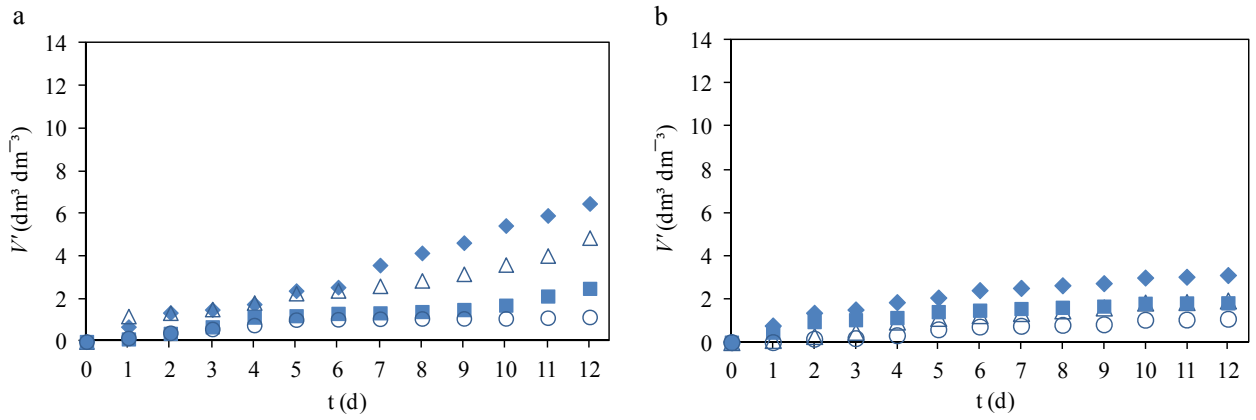
Tablica 5.1 Rezultati fizikalno-kemijske analize svježe sirutke i goveđe gnojovke

	Sirutka	**Goveđa gnojovka**
pH-vrijednost	3,53	7,11
w(suha tvar) (%)	4,69	6,40
w(hlapiva tvar) (%)	90,85	85,34
w(ukupni organski ugljik) (%)	40,95	42,76
w(ukupni dušik) (%)	4,68	5,61
omjer C:N (g g^{-1})	8,74	7,62
vrijednost KPK (mg dm^{-3})	47.950	43.900

5.2 Optimiranje karakterističnih veličina procesa kodigestije sirutke i goveđe gnojovke

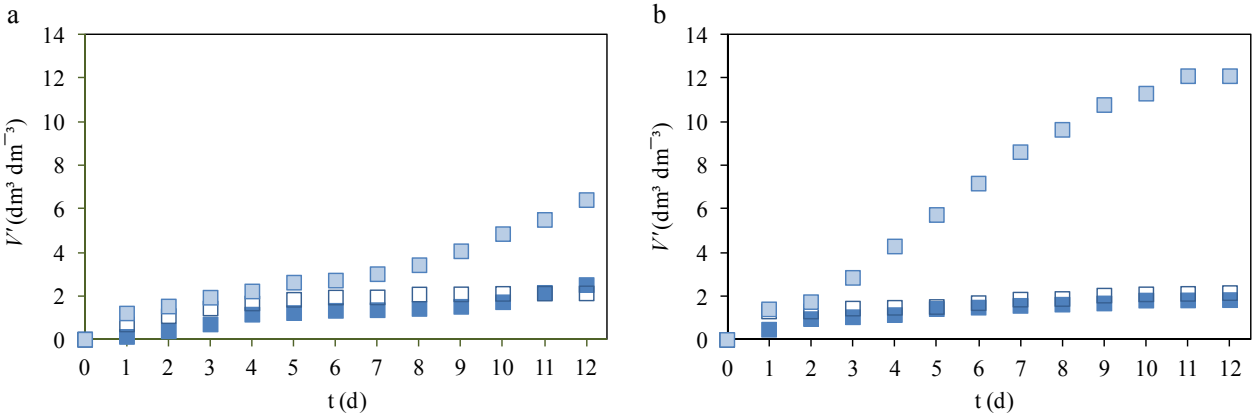
5.2.1 Utjecaj različitih početnih volumnih udjela sirutke, temperature i pH-vrijednosti na proizvodnju bioplina

Pokusi s početnim volumnim udjelima sirutke od 5 %, 10 % i 15 % u reakcijskoj smjesi sirutke i goveđe gnojovke provedeni su tijekom 12 dana, pri 35 ºC i 55 ºC. Specifični volumen bioplina proizveden tijekom 12 dana kodigestije različitih početnih volumnih udjela sirutke i goveđe gnojovke prikazan je slikom 5.1.



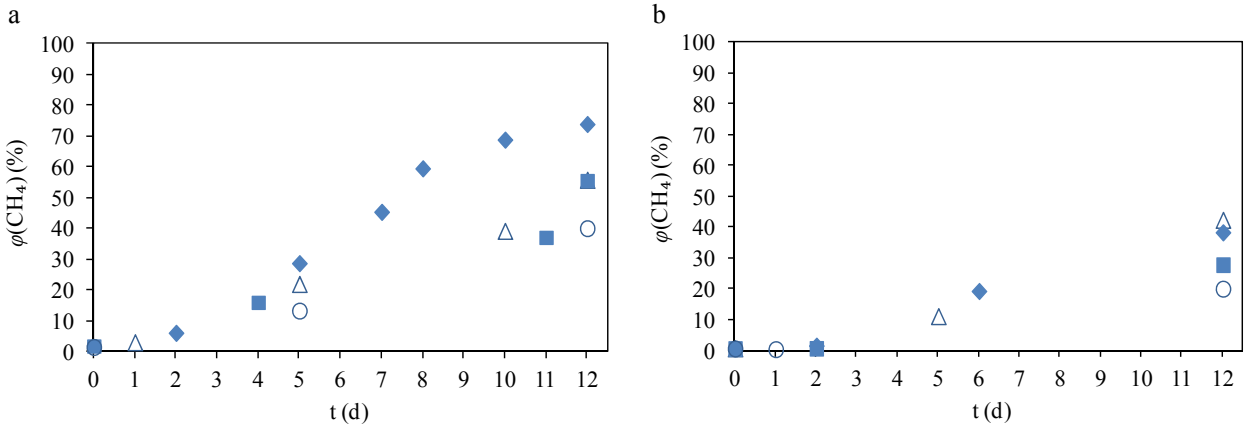
Slika 5.1 Utjecaj početnih volumnih udjela sirutke na specifični volumen bioplina proizveden pri: a) 35 ºC, b) 55 ºC (♦ 0 % sirutke; ∆ 5 % sirutke; ■ 10 % sirutke; ○ 15 % sirutke)

Početna pH-vrijednost sirutke (pH 3,53) podešena je u smjesi koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke na pH 6,50 i pH 7,50 dodavanjem $NaHCO_3$. Pokusi su provedeni tijekom 12 dana pri 35 ºC i 55 ºC. Specifični volumen bioplina proizveden tijekom 12 dana kodigestije prikazan je slikom 5.2.

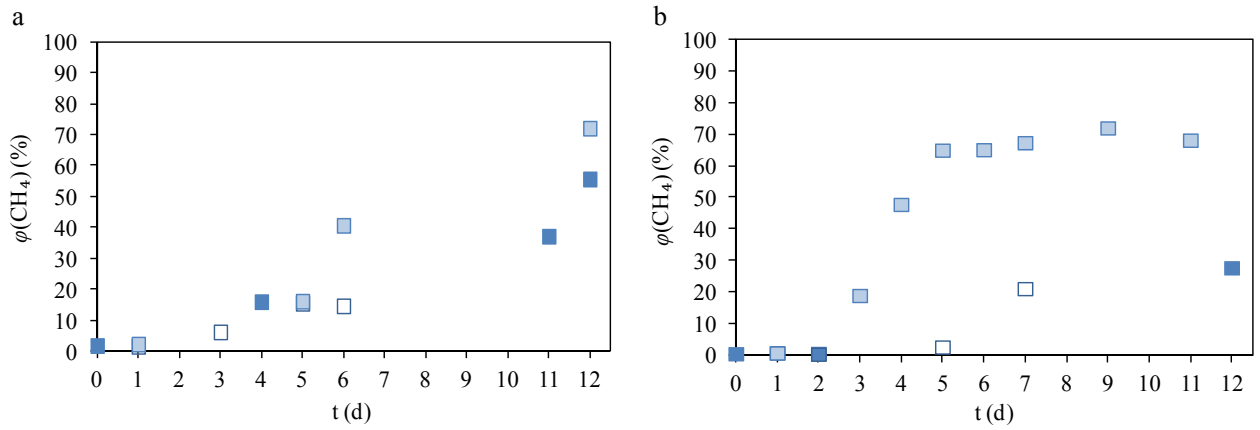


Slika 5.2 Utjecaj početne pH-vrijednosti sirutke na specifični volumen bioplina proizveden pri: a) 35 ºC, b) 55 ºC (■ 10 % sirutke, početna pH-vrijednost 3,53; □ 10 % sirutke, početna pH-vrijednost 6,50; ■ 10% sirutke, početna pH-vrijednost 7,50)

Volumni udio metana u bioplinu mjeren je u određenim intervalima tijekom 12 dana kodigestije s početnim volumnim udjelima sirutke od 5 %, 10 % i 15 % i početnom pH-vrijednosti 3,53 (slika 5.3) te početnim volumnim udjelom sirutke od 10 %, pri čemu je početna pH-vrijednost sirutke (pH 3,53) podešena na pH 6,50 i pH 7,50 dodavanjem $NaHCO_3$ (slika 5.4).



Slika 5.3 Volumni udio metana u bioplinu pri: a) 35 ºC, b) 55 ºC (♦ 0 % sirutke; △ 5 % sirutke; ■ 10 % sirutke; ○ 15 % sirutke)



Slika 5.4 Volumni udio metana u bioplinu pri: a) 35 ºC, b) 55 ºC (■ 10 % sirutke, početna pH-vrijednost 3,53; □ 10 % sirutke, početna pH-vrijednost 6,50; ■ 10 % sirutke, početna pH-vrijednost 7,50)

Rezultati mjerenja pH-vrijednosti i masenih udjela suhe tvari smjesa različitih početnih volumnih udjela sirutke i goveđe gnojovke prikazani su u tablici 5.2. Mjerenja su provedena na početku i na kraju pokusa, za sve istraživane uvjete. Rezultati mjerenja pH-vrijednosti i masenih udjela suhe tvari svježih supstrata (sirutke i goveđe gnojovke), koji odgovaraju vrijednostima navedenih procesnih veličina na početku pokusa, prikazani su u tablici 5.1.

Tablica 5.2 pH-vrijednosti i maseni udjeli suhe tvari smjesa na početku (I) i kraju (II) provedbe pokusa istraživanja utjecaja različitih početnih volumnih udjela i pH-vrijednosti sirutke pri 35 ºC i 55 ºC

procesni uvjeti	**temperatura 35 °C**				**temperatura 55 °C**			
	pH-vrijednost		***w*(ST) (%)**		**pH-vrijednost**		***w*(ST) (%)**	
	I	**II**	**I**	**II**	**I**	**II**	**I**	**II**
0 % sirutke	7,11	7,71	6,40	4,22	7,11	7,10	6,40	5,63
5 % sirutke, početna pH 3,53	6,92	7,62	6,06	4,10	6,92	6,82	6,06	5,45
10 % sirutke, početna pH 3,53	6,76	7,51	5,57	4,34	6,76	5,87	5,57	5,44
15 % sirutke, početna pH 3,53	6,66	7,17	5,52	4,77	6,66	5,78	5,52	5,42
10 % sirutke, početna pH 6,50	6,71	7,53	5,62	4,98	6,71	7,86	5,62	4,91
10 % sirutke, početna pH 7,50	7,20	7,59	5,79	4,91	7,20	8,03	5,79	4,61

Specifični volumen bioplina proizveden nakon 12 dana kodigestije smjesa različitih početnih volumnih udjela sirutke i goveđe gnojovke i prosječna brzina proizvodnje bioplina za sve istraživane uvjete prikazani su u tablici 5.3.

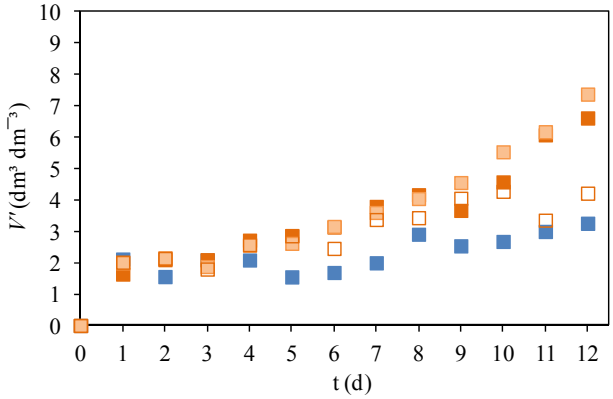
Tablica 5.3 Specifični volumen bioplina proizveden nakon 12 dana kodigestije smjesa različitih početnih volumnih udjela sirutke i goveđe gnojovke i prosječna brzina proizvodnje bioplina pri 35 °C i 55 °C

procesni uvjeti	temperatura 35 °C		temperatura 55 °C	
	V' **($dm^3\ dm^{-3}$)**	***r*** **($dm^3\ dm^{-3}\ d^{-1}$)**	***V'*** **($dm^3\ dm^{-3}$)**	***r*** **($dm^3\ dm^{-3}\ d^{-1}$)**
0 % sirutke	6,49	0,54	3,11	0,26
5 % sirutke, početna pH 3,53	4,88	0,41	1,93	0,16
10 % sirutke, početna pH 3,53	2,50	0,21	1,82	0,15
15 % sirutke, početna pH 3,53	1,16	0,10	1,08	0,09
10 % sirutke, početna pH 6,50	2,12	0,18	2,15	0,18
10 % sirutke, početna pH 7,50	6,40	0,53	12,08	1,01

5.2.2 Utjecaj različitih početnih koncentracija pufera na proizvodnju bioplina

Pokusi s različitim početnim koncentracijama pufera $NaHCO_3$ (5, 10 i 15 g dm^{-3}) u smjesi koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke provedeni su tijekom 12 dana pri 55 °C.

Specifični volumen bioplina proizveden tijekom 12 dana kodigestije smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke prikazan je slikom 5.5 te u tablici 5.4, u kojoj je prikazana i prosječna brzina proizvodnje bioplina.

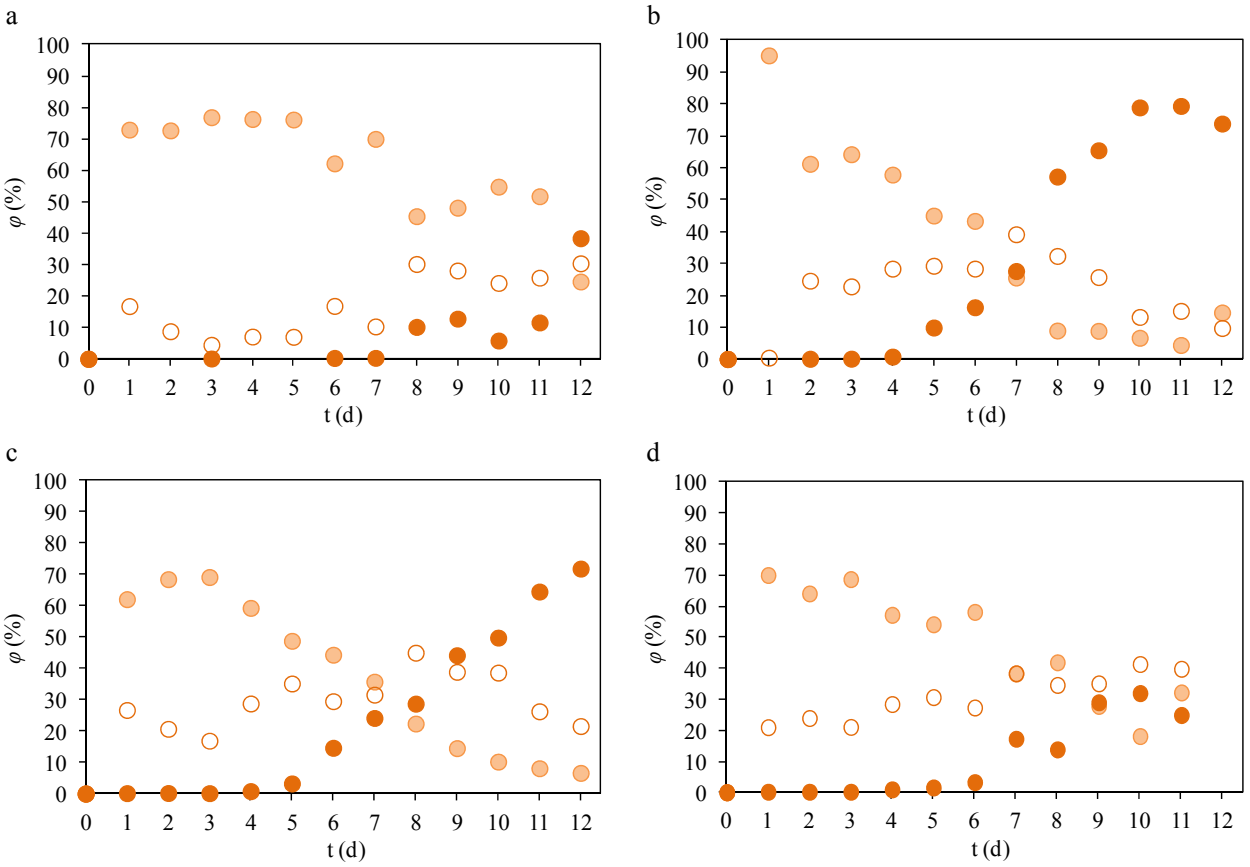


Slika 5.5 Utjecaj početnih koncentracija pufera na specifični volumen bioplina proizveden iz smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke tijekom 12 dana kodigestije pri 55 °C (■ bez $NaHCO_3$; ■ 5 g dm^{-3} $NaHCO_3$; ■ 10 g dm^{-3} $NaHCO_3$; □ 15 g dm^{-3} $NaHCO_3$)

Tablica 5.4 Specifični volumen bioplina proizveden nakon 12 dana kodigestije smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke i prosječna brzina proizvodnje bioplina za pokuse s različitim početnim koncentracijama pufera pri 55 °C

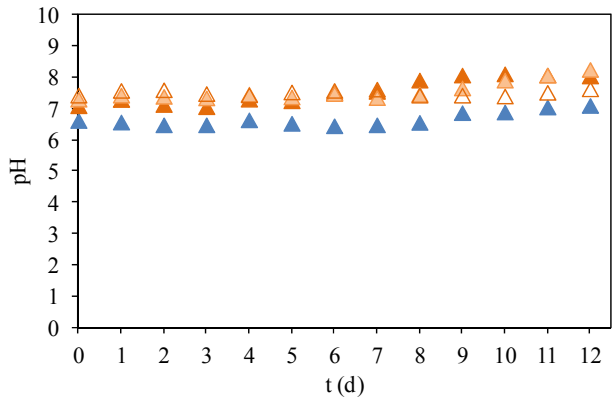
koncentracija $NaHCO_3$ ($g\ dm^{-3}$)	V' ($dm^3\ dm^{-3}$)	r ($dm^3\ dm^{-3}\ d^{-1}$)
0	3,26	0,27
5	6,62	0,55
10	7,38	0,62
15	4,22	0,35

Sastav proizvedenog bioplina (volumni udjeli metana, ugljikovog dioksida i dušika) u pokusima s različitim početnim koncentracijama pufera $NaHCO_3$ u smjesi koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke tijekom 12 dana kodigestije pri 55 °C prikazan je slikom 5.6.

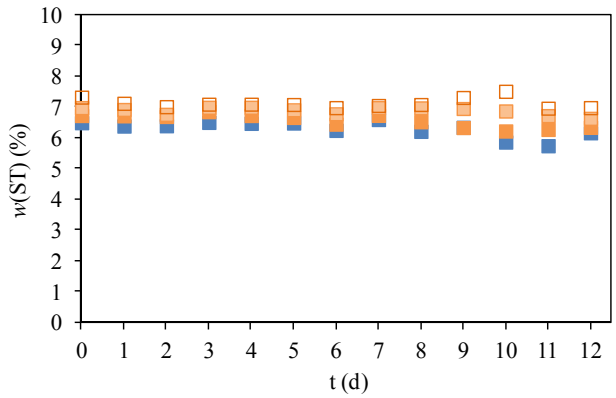


Slika 5.6 Utjecaj početnih koncentracija pufera na volumne udjele metana, ugljikovog dioksida i dušika u bioplinu proizvedenom iz smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke tijekom 12 dana kodigestije pri 55 °C; a) bez $NaHCO_3$; b) 5 $g\ dm^{-3}$ $NaHCO_3$; c) 10 $g\ dm^{-3}$ $NaHCO_3$; d) 15 $g\ dm^{-3}$ $NaHCO_3$ (● $\varphi(CH_4)$, ○ $\varphi(CO_2)$, ● $\varphi(N_2)$)

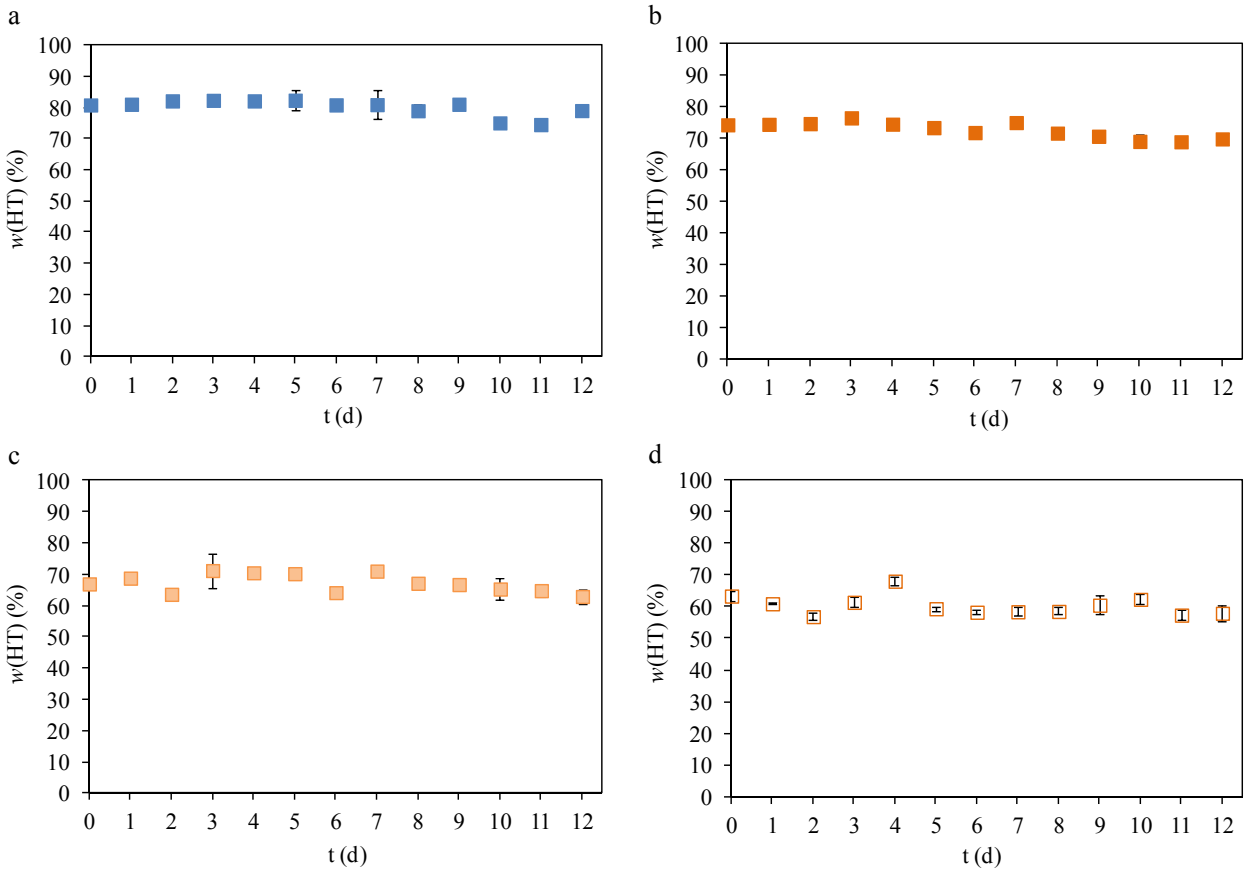
Utjecaj različitih početnih koncentracija pufera u smjesi koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke na pH-vrijednost, maseni udio suhe tvari i maseni udio hlapive tvari tijekom 12 dana kodigestije pri 55 ºC prikazan je slikama 5.7, 5.8 i 5.9.



Slika 5.7 Utjecaj početnih koncentracija pufera na pH-vrijednost smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke tijekom 12 dana kodigestije pri 55 ºC (▲ bez $NaHCO_3$; ▲ 5 g dm^{-3} $NaHCO_3$; ▲ 10 g dm^{-3} $NaHCO_3$; △ 15 g dm^{-3} $NaHCO_3$)



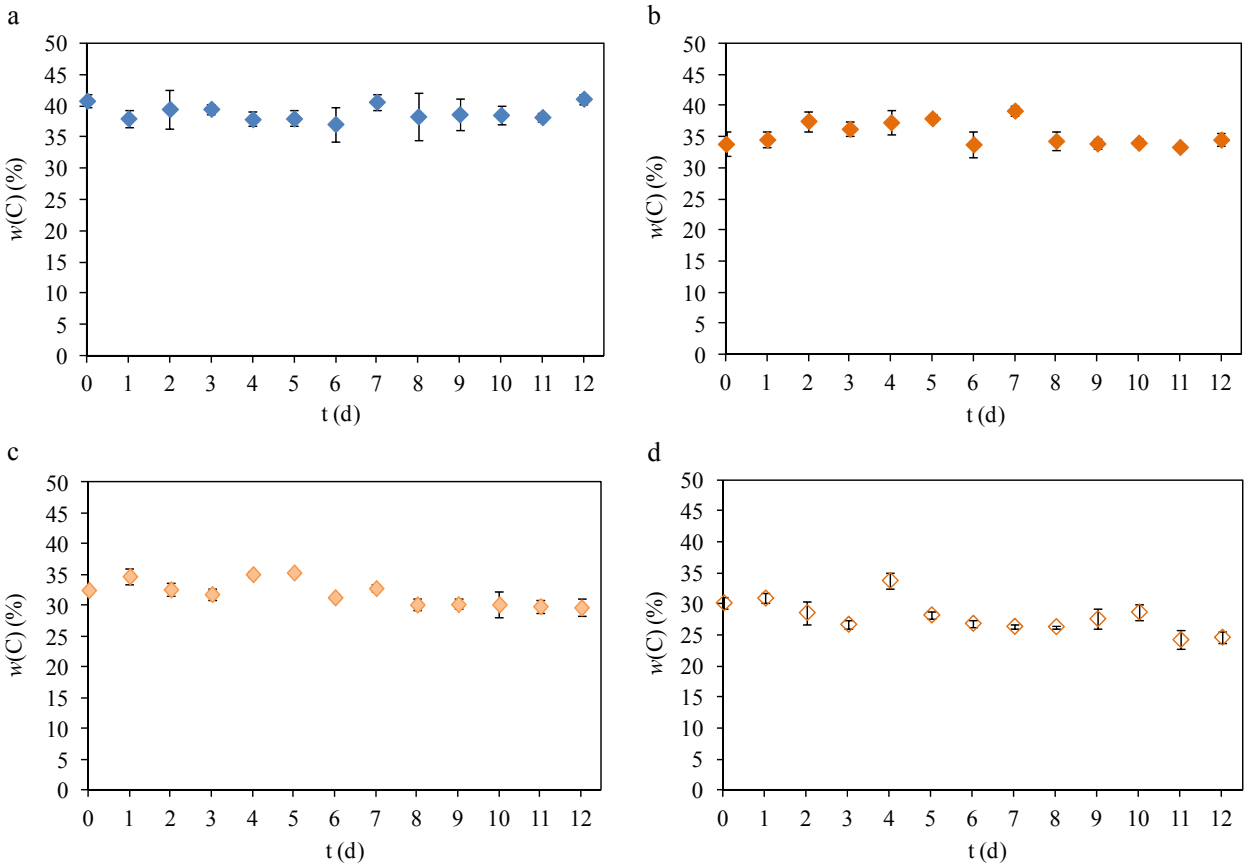
Slika 5.8 Utjecaj početnih koncentracija pufera na maseni udio suhe tvari smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke tijekom 12 dana kodigestije pri 55 ºC (■ bez $NaHCO_3$; ■ 5 g dm^{-3} $NaHCO_3$; ■ 10 g dm^{-3} $NaHCO_3$; □ 15 g dm^{-3} $NaHCO_3$)



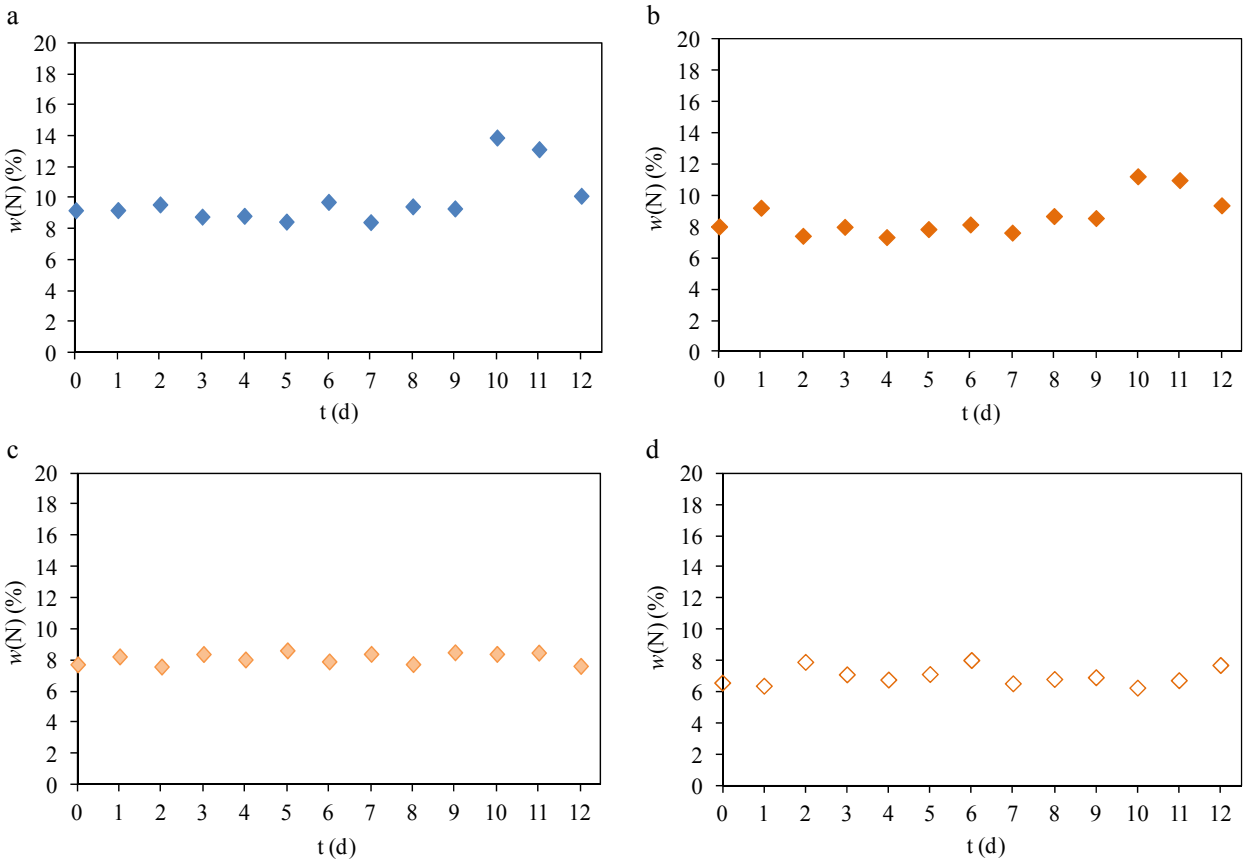
Slika 5.9 Utjecaj početnih koncentracija pufera na maseni udio hlapive tvari smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke tijekom 12 dana kodigestije pri 55 °C a) ■ bez $NaHCO_3$; b) ■ 5 g dm^{-3} $NaHCO_3$; c) ■ 10 g dm^{-3} $NaHCO_3$; d) □ 15 g dm^{-3} $NaHCO_3$

Utjecaj različitih početnih koncentracija pufera na maseni udio ukupnog organskog ugljika i maseni udio ukupnog dušika smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke tijekom 12 dana kodigestije pri 55 °C prikazan je slikama 5.10 i 5.11.

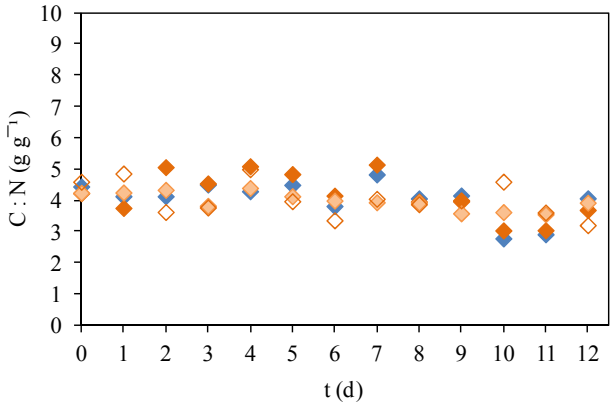
Omjer C:N smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke s različitim početnim koncentracijama pufera tijekom 12 dana kodigestije pri 55 °C prikazan je slikom 5.12.



Slika 5.10 Utjecaj početnih koncentracija pufera na maseni udio ukupnog organskog ugljika smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke tijekom 12 dana kodigestije pri 55 ºC a) ♦ bez $NaHCO_3$; b) ♦ 5 g dm^{-3} $NaHCO_3$; c) ♦ 10 g dm^{-3} $NaHCO_3$; d) ◊ 15 g dm^{-3} $NaHCO_3$

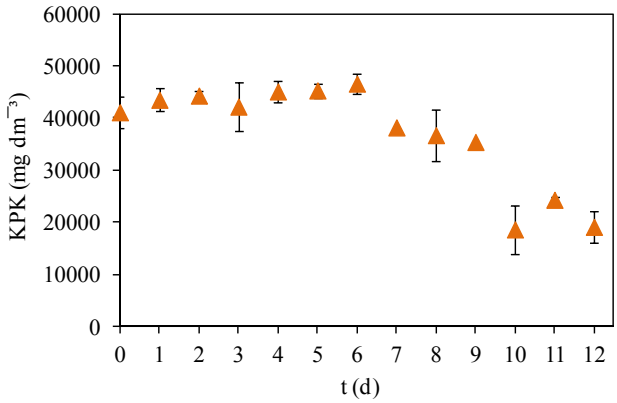


Slika 5.11 Utjecaj početnih koncentracija pufera na maseni udio ukupnog dušika smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke tijekom 12 dana kodigestije pri 55 °C a) ♦ bez $NaHCO_3$; b) ♦ 5 g dm^{-3} $NaHCO_3$; c) ♦ 10 g dm^{-3} $NaHCO_3$; d) ◊ 15 g dm^{-3} $NaHCO_3$



Slika 5.12 Utjecaj početnih koncentracija pufera na omjer C:N smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke tijekom 12 dana kodigestije pri 55 °C (♦ bez $NaHCO_3$; ♦ 5 g dm^{-3} $NaHCO_3$; ♦ 10 g dm^{-3} $NaHCO_3$; ◊ 15 g dm^{-3} $NaHCO_3$)

Utjecaj početne koncentracije pufera od 5 g dm^{-3} $NaHCO_3$ na smanjenje ukupnog organskog opterećenja izraženog preko vrijednosti KPK smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke tijekom 12 dana kodigestije pri 55 ºC prikazan je slikom 5.13.



Slika 5.13 Utjecaj početne koncentracije pufera od 5 g dm^{-3} $NaHCO_3$ na smanjenje ukupnog organskog opterećenja izraženog preko vrijednosti KPK smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke tijekom 12 dana kodigestije pri 55 ºC

5.2.3 Provedba procesa kodigestije kod optimalnih procesnih uvjeta

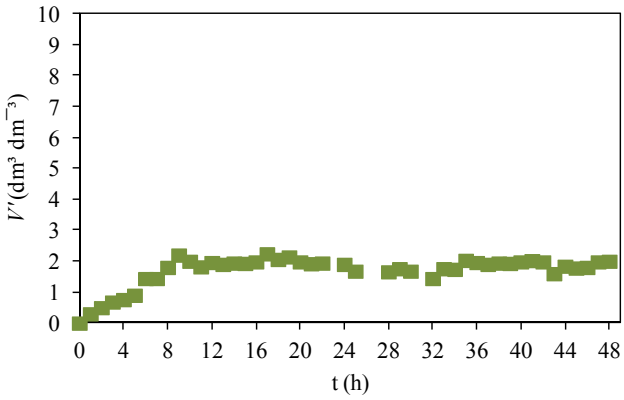
Na temelju rezultata pokusa prve i druge faze istraživanja optimirani su procesni uvjeti: početni volumni udio sirutke, temperatura i pH-vrijednost koja je regulirana dodatkom $NaHCO_3$.

Pokusi kod optimalnih procesnih uvjeta, početnog volumnog udjela sirutke od 10 %, temperature od 55 ºC i pH-vrijednosti regulirane dodatkom 5 g dm^{-3} $NaHCO_3$, provedeni su tijekom 48 sati i 45 dana.

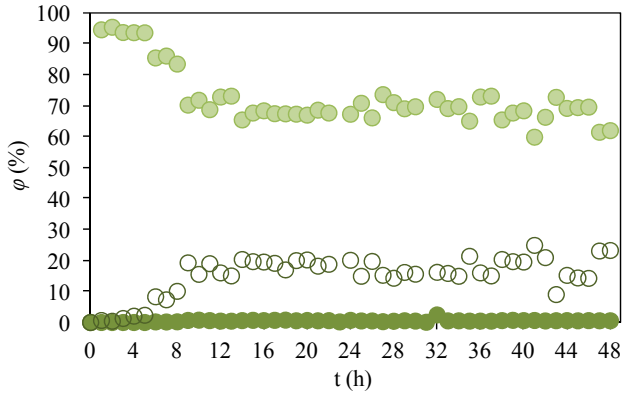
5.2.3.1 Rezultati pokusa provedenog u vremenu 48 sati

Specifični volumen bioplina proizveden tijekom 48 sati kodigestije smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke pri 55 ºC prikazan je slikom 5.14.

Sastav bioplina (volumni udjeli metana, ugljikovog dioksida i dušika) proizvedenog tijekom 48 sati kodigestije smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke pri 55 ºC prikazan je slikom 5.15.

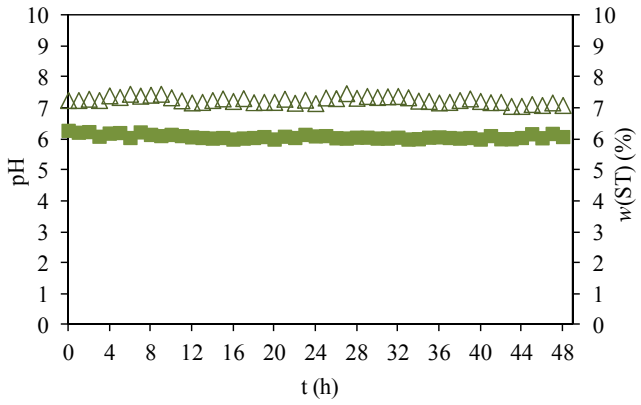


Slika 5.14 Specifični volumen bioplina proizveden iz smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke tijekom 48 sati kodigestije pri 55 ºC

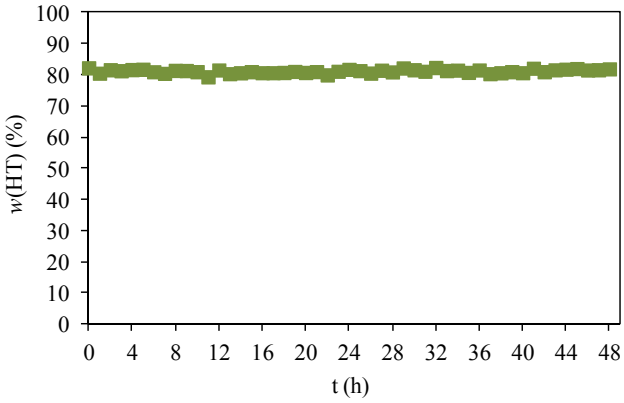


Slika 5.15 Volumni udjeli metana, ugljikovog dioksida i dušika u bioplinu proizvedenom iz smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke tijekom 48 sati kodigestije pri 55 ºC (● $\varphi(CH_4)$, ○ $\varphi(CO_2)$, ● $\varphi(N_2)$)

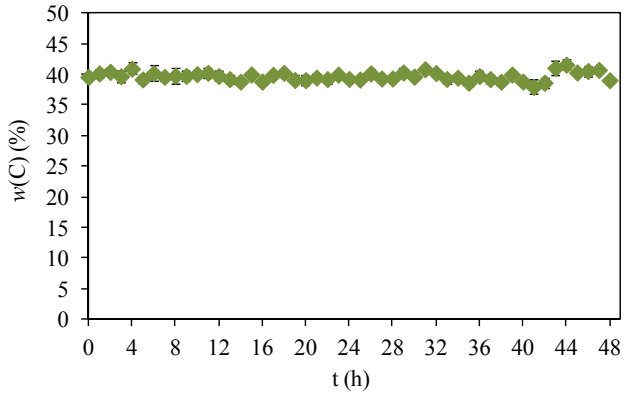
pH-vrijednost, maseni udio suhe tvari, maseni udio hlapive tvari, maseni udio ukupnog organskog ugljika, maseni udio ukupnog dušika, omjer C:N i vrijednost KPK smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke tijekom 48 sati kodigestije pri 55 ºC prikazani su slikama 5.16, 5.17, 5.18, 5.19, 5.20 i 5.21.



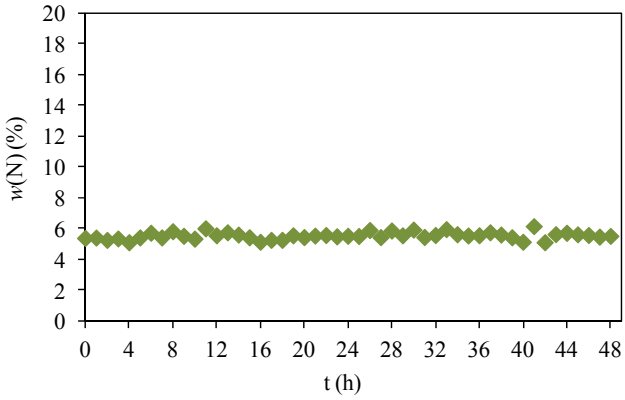
Slika 5.16 pH-vrijednost i maseni udio suhe tvari smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke tijekom 48 sati kodigestije pri 55 ºC (Δ pH vrijednost; ■ *w*(ST)



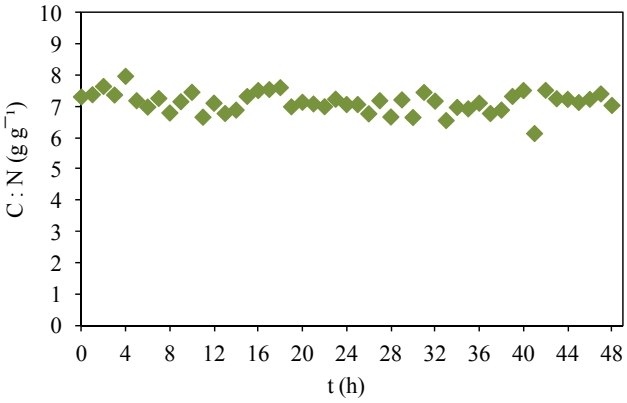
Slika 5.17 Maseni udio hlapive tvari smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke tijekom 48 sati kodigestije pri 55 ºC



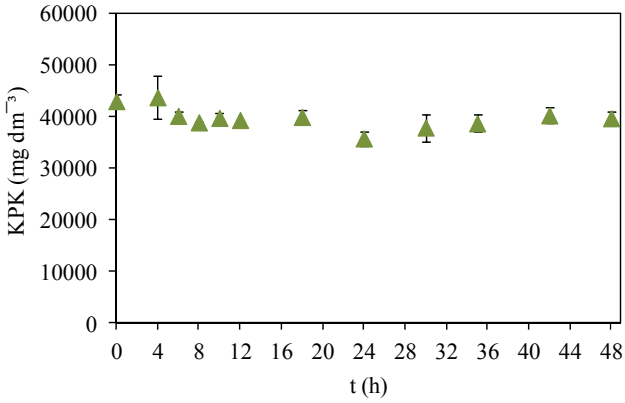
Slika 5.18 Maseni udio ukupnog organskog ugljika smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke tijekom 48 sati kodigestije pri 55 ºC



Slika 5.19 Maseni udio ukupnog dušika smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke tijekom 48 sati kodigestije pri 55 ºC



Slika 5.20 **O**mjer C:N smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke tijekom 48 sati kodigestije pri 55 ºC

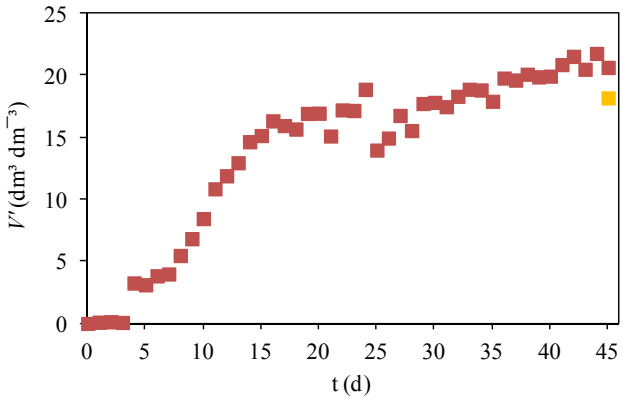


Slika 5.21 Vrijednost KPK smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke tijekom 48 sati kodigestije pri 55 ºC

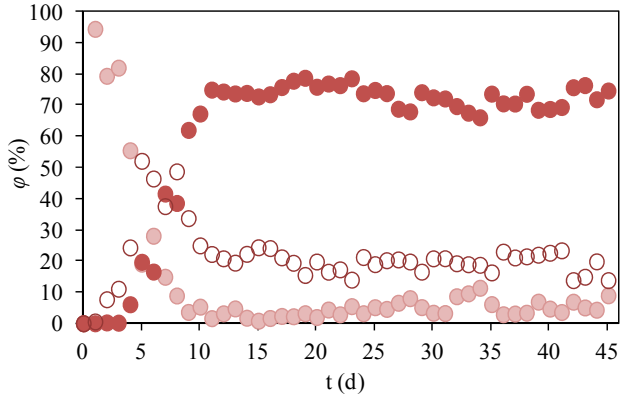
5.2.3.2 Rezultati pokusa provedenog u vremenu 45 dana

Specifični volumen bioplina proizveden tijekom 45 dana kodigestije smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke pri 55 ºC prikazan je slikom 5.22 te u tablici 5.5, u kojoj je prikazana i prosječna brzina proizvodnje bioplina.

Sastav bioplina (volumni udjeli metana, ugljikovog dioksida i dušika) proizvedenog tijekom 45 dana kodigestije smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke pri 55 ºC prikazan je slikom 5.23.



Slika 5.22 Specifični volumen bioplina proizveden tijekom 45 dana kodigestije pri termofilnim uvjetima (55 ºC) (■ smjesa od 10 % sirutke i 90 % gnojovke; ■ goveđa gnojovka)

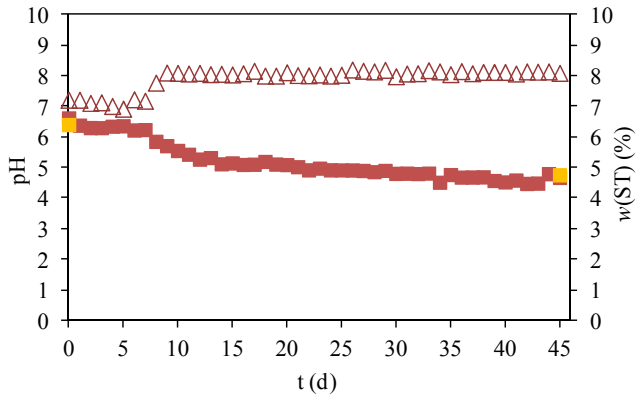


Slika 5.23 Volumni udjeli metana, ugljikovog dioksida i dušika u bioplinu proizvedenom iz smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke tijekom 45 dana kodigestije pri termofilnim uvjetima (55 ºC) (● $\varphi(CH_4)$, ○ $\varphi(CO_2)$, ● $\varphi(N_2)$)

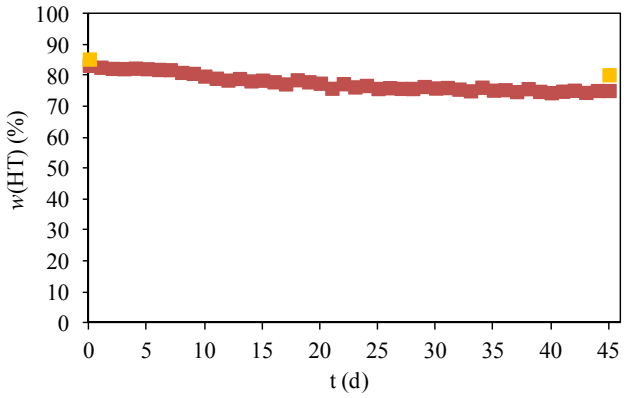
Tablica 5.5 Specifični volumen bioplina proizveden nakon 45 dana kodigestije smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke i prosječna brzina proizvodnje bioplina pri 55 °C

Vrijeme (dani)	V' ($dm^3\ dm^{-3}$)	r ($dm^3\ dm^{-3}\ d^{-1}$)
5	3,12	0,62
10	8,46	0,85
12	11,91	0,99
15	15,16	1,01
20	16,96	0,85
25	13,98	0,56
30	17,83	0,59
35	17,92	0,51
40	19,95	0,50
45	20,65	0,46

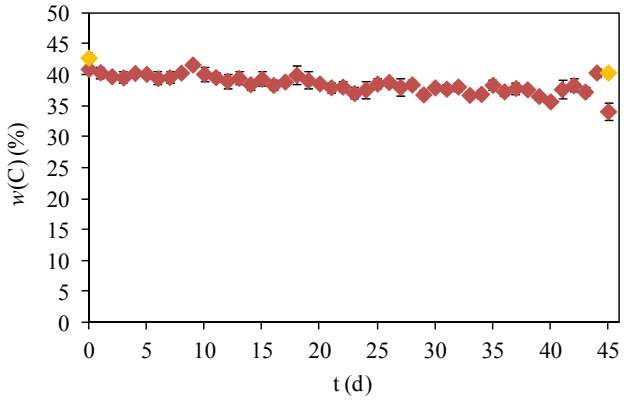
pH-vrijednost, maseni udio suhe tvari, maseni udio hlapive tvari, maseni udio ukupnog organskog ugljika, maseni udio ukupnog dušika, omjer C:N i vrijednost KPK smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke tijekom 45 dana kodigestije pri 55 °C prikazani su slikama 5.24, 5.25, 5.26, 5.27, 5.28 i 5.29.



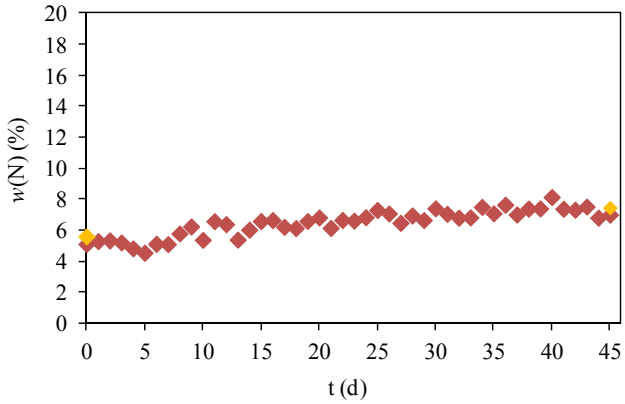
Slika 5.24 pH-vrijednost i maseni udio suhe tvari smjesa tijekom 45 dana kodigestije pri 55 °C (Δ pH vrijednost; ■ w(ST) smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke, ■ w(ST) goveđe gnojovke)



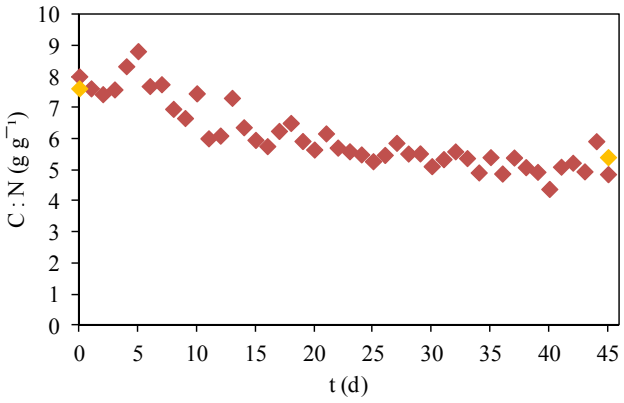
Slika 5.25 Maseni udio hlapive tvari smjesa tijekom 45 dana kodigestije pri 55 ºC (■ smjesa koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke, ■ goveđa gnojovka)



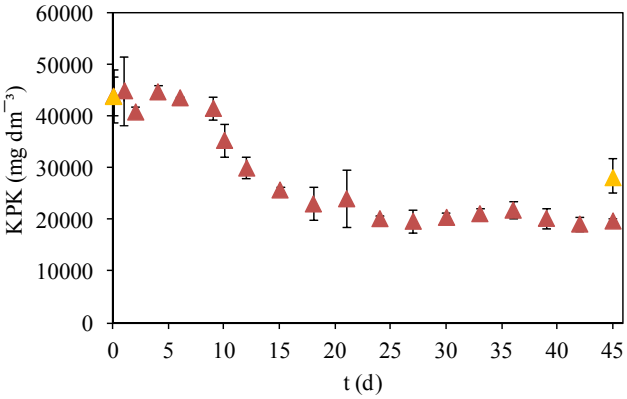
Slika 5.26 Maseni udio ukupnog organskog ugljika smjesa tijekom 45 dana kodigestije pri 55 ºC (♦ smjesa koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke, ♦ goveđa gnojovka)



Slika 5.27 Maseni udio ukupnog dušika smjesa tijekom 45 dana kodigestije pri 55 ºC (♦ smjesa koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke, ♦ goveđa gnojovka)



Slika 5.28 **O**mjer C:N smjesa tijekom 45 dana kodigestije pri 55 ºC (♦ smjesa koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke, ♦ goveđa gnojovka)



Slika 5.29 Vrijednost KPK smjesa tijekom 45 dana kodigestije pri 55 ºC (▲ smjesa koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke, ▲ goveđa gnojovka)

5.3 Parametri kinetičkog modela procesa kodigestije sirutke i goveđe gnojovke

Kinetički model procesa anaerobne razgradnje temeljen na radu Gelegenisa i sur.[19] primijenjen je za simulaciju proizvodnje metana procesom kodigestije sirutke i goveđe gnojovke.

Kinetičke konstante korištene za modeliranje procesa kodigestije u kotlastom reaktoru preuzete su iz modela anaerobne digestije.[54,150,169,170,171] Arrhenius-ova ovisnost bakteriološke aktivnosti o temperaturi uključena je u razvijeni model. Maseni udjeli ugljikohidrata, proteina i lipida u svježim supstratima (sirutki i goveđoj gnojovki) i smjesi koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke izračunati su na temelju poznatih sastava ovih supstrata preuzetih iz literature.[30]

Kinetika biokemijskih procesa koji se provode tijekom hidrolize opisana je kinetičkim izrazom za reakciju prvog reda (hidroliza celuloze jednadžbom 4.1, hidroliza proteina jednadžbom

4.2, hidroliza lipida jednadžbom 4.3). Kinetika biokemijskih procesa koji se provode tijekom acidogeneze, acetogeneze i metanogeneze opisana je Monodovim modelom. Kinetika acidogeneze (fermentacije) opisana je Monodovim modelom s kompetitivnom inhibicijom produktom (jednadžba 4.4); acetogeneze (anaerobne oksidacije) dugolančanih masnih kiselina Monodovim modelom (jednadžba 4.5); acetogeneze propionske kiseline Monodovim modelom s nekompetitivnom inhibicijom produktom (jednadžba 4.6); metanogeneze octene kiseline i metanogeneze vodika Monodovim modelom (jednadžbe 4.7 i 4.8). Parametri kinetičkog modela procesa kodigestije sirutke i goveđe gnojovke u kotlastom reaktoru prikazani su u tablici 5.6. Maseni udjeli ugljikohidrata, proteina i lipida u svježim supstratima (sirutki i goveđoj gnojovki) i u smjesi koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke prikazanisu u tablici 5.7.

Tablica 5.6 Parametri kinetičkog modela procesa kodigestije sirutke i goveđe gnojovke

Proces	**Reakcija**	**Parametri modela**
hidroliza celuloze	C → S	k_H = 0,146 d^{-1}
hidroliza proteina	P → AK	k_H = 0,104 d^{-1}
hidroliza lipida	L → DMK	k_H = 0,118 d^{-1}
acidogeneza - fermentacija (inhibicija octenom kiselinom)	S + AK → PP + A + H_2	μ_{MAX} = 5,559 d^{-1} K_S = 28 g KPK m^{-3} K_i^P = 604 g KPK m^{-3} Y = 0,043 g HTg^{-1} KPK
acetogeneza - anaerobna oksidacija	DMK → A + H_2	μ_{MAX} = 0,382 d^{-1} K_S = 1,816 g KPK m^{-3} Y = 0,11 g HT g^{-1} KPK
acetogeneza (inhibicija octenom kiselinom)	PP → A + H_2	μ_{MAX} = 0,111 d^{-1} K_S = 247 g KPK m^{-3} K_i^P = 181 g KPK m^{-3} Y = 0,018 g HT g^{-1} KPK
metanogeneza octene kiseline	A → CH_4	μ_{MAX} = 0,167 d^{-1} K_S = 56 g KPK m^{-3} Y = 0,078 g HT g^{-1} KPK
metanogeneza vodika	H_2 → CH_4	μ_{MAX} = 0,695 d^{-1} K_S = 0,13 g KPK m^{-3} Y = 0,054 g HT g^{-1} KPK

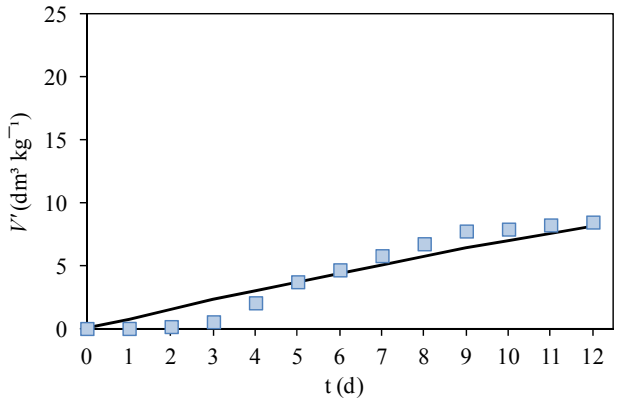
C - celuloza; P - proteini; L - lipidi; S - šećeri; AK - aminokiseline; DMK - dugolančane masne kiseline; PP - propionska kiselina; A - octena kiselina; H_2 - vodik; CH_4 - metan; HT - hlapiva tvar
k_H - konstanta hidrolize; K_S - konstanta zasićenja supstratom; K_i^P - konstanta inhibicije produktom; μ_{MAX} - maksimalna specifična brzina rasta biomase; Y - iskorištenje biomase na supstratu

Tablica 5.7 Maseni udjeli ugljikohidrata, proteina i lipida u svježim supstratima (sirutki i goveđoj gnojovki) i smjesi koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke[30]

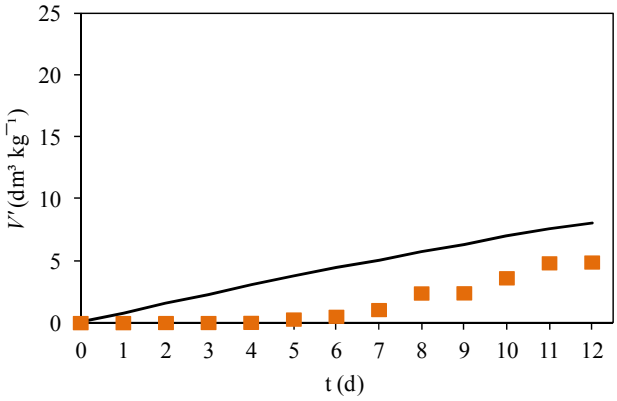
Uzorak	Omjer	Šećeri, škrob, pektin	Celuloza	Hemi-celuloza	Lignin	Proteini	Lipidi
	(%)	(g kg^{-1})	(g kg^{-1})	(g kg^{-1})	(g kg^{-1})	(g kg^{-1})	(g kg^{-1})
sirutka	-	809	0	0	0	134	57
gnojovka	-	165	326	96	138	57	161
sirutka : gnojovka	10:90	229	293	86	124	65	151

5.4 Ocjena valjanosti matematičkog modela procesa

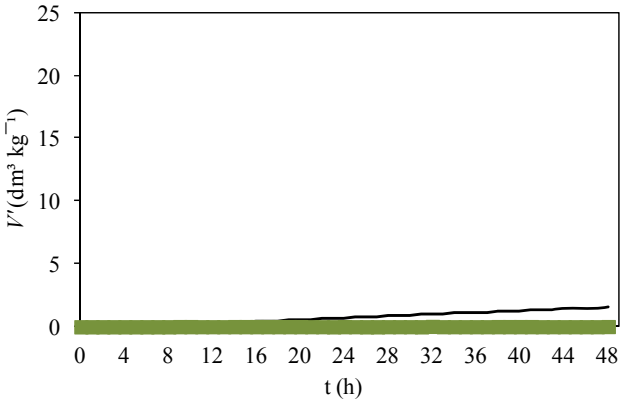
Prethodno definirani parametri kinetičkog modela procesa kodigestije sirutke i goveđe gnojovke te početni maseni udjeli ugljikohidrata, proteina i lipida upotrijebljeni su za simulacije razvijenog matematičkog modela procesa proizvodnje metana. Matematički model procesa riješen je pomoću Episode algoritma za rješavanje krutih diferencijalnih jednadžbi, koji je sastavni dio programskog paketa SCIENTIST. Rezultati simulacija proizvodnje metana dobiveni pomoću matematičkog modela procesa uspoređeni su s rezultatima neovisnih pokusa (slike 5.30, 5.31, 5.32 i 5.33).



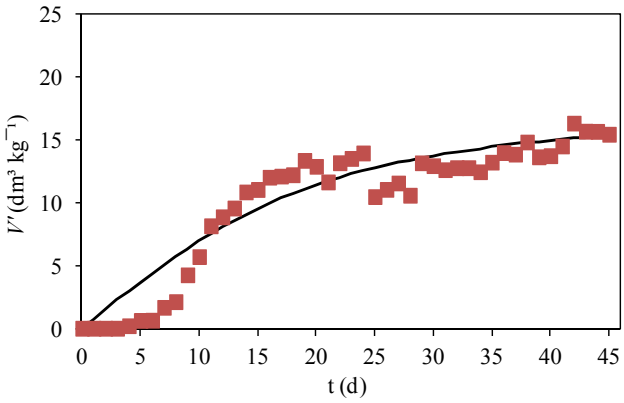
Slika 5.30 Proizvodnja metana iz smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke uz dodatak 3,5 g dm^{-3} $NaHCO_3$ tijekom 12 dana kodigestije pri 55 ºC (■ rezultati pokusa; —— rezultati simulacije)



Slika 5.31 Proizvodnja metana iz smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke uz dodatak 5 g dm^{-3} $NaHCO_3$ tijekom 12 dana kodigestije pri 55 ºC (■ rezultati pokusa; —— rezultati simulacije)



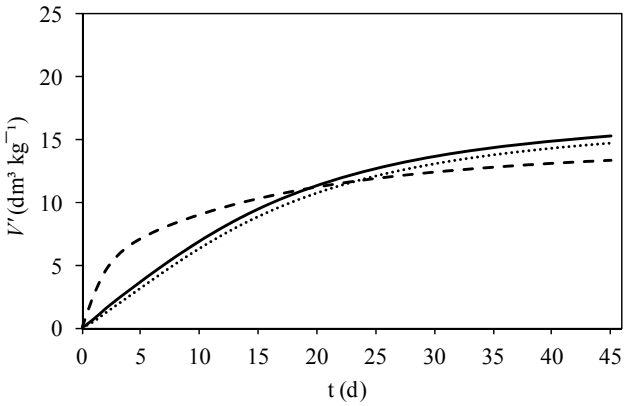
Slika 5.32 Proizvodnja metana iz smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke uz dodatak 5 g dm^{-3} $NaHCO_3$ tijekom 48 sati kodigestije pri 55 ºC (■ rezultati pokusa; —— rezultati simulacije)



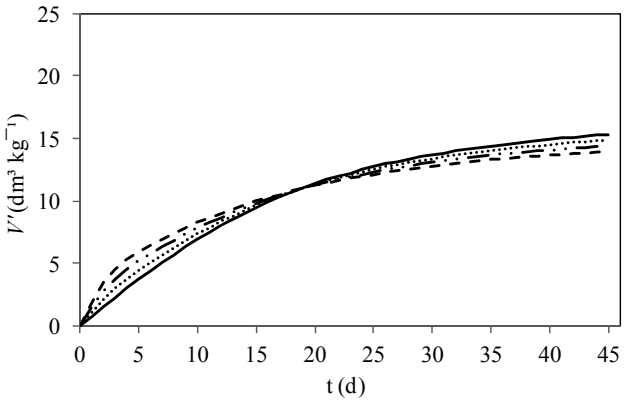
Slika 5.33 Proizvodnja metana iz smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke uz dodatak 5 g dm^{-3} $NaHCO_3$ tijekom 45 dana kodigestije pri 55 ºC (■ rezultati pokusa; —— rezultati simulacije)

5.5 Procjena proizvodnje metana za različite početne volumne udjele sirutke i goveđe gnojovke

Na temelju prethodno definiranih parametara kinetičkog modela procesa kodigestije sirutke i goveđe gnojovke i početnih udjela ugljikohidrata, proteina i lipida u svježim supstratima (sirutki i goveđoj gnojovki) te smjesama supstrata, napravljene su simulacije proizvodnje metana tijekom 45 dana kodigestije pri 55 ºC. Rezultati simulacija proizvodnje metana iz sirutke, goveđe gnojovke i smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke prikazani su slikom 5.34. Rezultati simulacija proizvodnje metana iz smjesa s različitim početnim volumnim udjelima sirutke i goveđe gnojovke prikazani su slikom 5.35.



Slika 5.34 Simulacije procesa proizvodnje metana iz sirutke, goveđe gnojovke i smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke tijekom 45 dana kodigestije pri 55 ºC (---- sirutka; ····· gnojovka; —— smjesa koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke)



Slika 5.35 Simulacije procesa proizvodnje metana iz smjesa s različitim početnim volumnim udjelima sirutke i goveđe gnojovke tijekom 45 dana kodigestije pri 55 ºC (—— 10 % sirutke i 90 % gnojovke; ····· 30 % sirutke i 70 % gnojovke; –··– 50 % sirutke i 50 % gnojovke; ---- 70 % sirutke i 30 % gnojovke)

6. RASPRAVA

U ovom radu provedeno je optimiranje procesa kodigestije sirutke i goveđe gnojovke u cilju maksimalne proizvodnje bioplina u kotlastom reaktoru volumena 1 dm^3. Istražen je utjecaj početnog volumnog udjela sirutke u reakcijskoj smjesi, temperature, pH-vrijednosti i kapaciteta pufera na proizvodnju i sastav bioplina. Optimirani uvjeti početnog volumnog udjela sirutke, temperature i pH-vrijednosti validirani su pokusima tijekom 48 sati i 45 dana.

Razvijen je matematički model procesa kodigestije sirutke i goveđe gnojovke pomoću kojeg se može opisati proizvodnja metana u kratkoročnom i dugoročnom vremenskom razdoblju. Primjenjivost modela utvrđena je s obzirom na predviđanje proizvodnje metana pri različitim početnim udjelima supstrata u reakcijskoj smjesi.

6.1 Fizikalno-kemijska analiza svježe sirutke i goveđe gnojovke

Fizikalno-kemijska analiza svježe sirutke i goveđe gnojovke (tablica 5.1) provedena je u cilju ispitivanja pogodnosti navedenih supstrata za kodigestiju u kotlastom reaktoru. Rezultati fizikalno-kemijske analize pokazali su pogodnost supstrata za provedbu kodigestije, iako postoje određene razlike u usporedbi s literaturnim podacima.

Svježa sirutka ima pH-vrijednost 3,53. Kako je pH-vrijednost manja od 5, što ovisi o postupku taloženja kazeina, sirutka korištena u pokusima provedenim u ukviru ovog rada ubraja se u skupinu kiselih sirutki. U usporedbi s literaturnim podacima može se uočiti veća podudarnost s vrijednosti pH = 4,90;[4,18]od ostalih literaturnih vrijednosti (pH = 6,23 %;[173], pH = 6,50 %;[174], pH = 6,60;[2]) jer se u slučaju pH-vrijednosti iznad 6 radi o blagoj sirutki. pH-vrijednost goveđe gnojovke (pH = 7,11) usporediva je s literaturnim podacima (pH = 6,89;[175], pH = 7,10;[2], pH = 7,30;[98], pH = 7,30 - 7,50;[118]).

Maseni udio suhe tvari u svježoj sirutki (4,69 %) manji je od vrijednosti masenih udjela suhe tvari sirutke prezentiranih u literaturnim podacima (w(ST) = 5,90 %;[2], w(ST) = 5,93 %;[4], w(ST) = 9,88 %;[18]) dok je maseni udio suhe tvari u svježoj goveđoj gnojovki (6,40 %) znatno manji od vrijednosti navedenih u literaturnim podacima (w(ST) = 14,6 %;[176], w(ST) = 20,0 %;[2], w(ST) = 22,75 %;[177], w(ST) = 28,0 %;[178]). Međutim, u nekim pokusima provedenim u anaerobnim bioreaktorima povezanim u seriju[118] kao supstrat korištena je razrijeđena goveđa gnojovka s vodom u omjeru 1:1, s masenim udjelom suhe tvari između 5,8 i 6,3 %, što je blisko masenom udjelu suhe tvari u goveđoj gnojovki koja je korištena u ovom radu.

Maseni udio hlapive tvari u sirutki (90,85 %) u granicama je literaturnih vrijednosti (w(HT) = 71,5 %;[2], w(HT) = 90,12 %;[18]), kao i maseni udio hlapive tvari u goveđoj gnojovki (85,34 %) koja odgovara literaturnim podacima (w(HT) = 83,0 %;[2], w(HT) = 89,5 %;[78]).

Omjer C:N sirutke (8,74 g g^{-1}) veći je, dok je omjer C:N goveđe gnojovke (7,62 g g^{-1}) manji od literaturnih vrijednosti (C:N (sirutka) = 2,2 g g^{-1}; C:N (gnojovka) = 40 g g^{-1};[2]). U supstratima korištenim u pokusima postoje odstupanja omjera C:N od optimalnih vrijednosti, premda se maseni udjeli ukupnog organskog ugljika u sirutki (40,95 %) i goveđoj gnojovki (42,76 %) ne razlikuju značajno od literaturnih vrijednosti (w(C) sirutka = 41,50 % i w(C) gnojovka = 48,0 %;[2]). Međutim, zbog manjeg masenog udjela ukupnog dušika u sirutki (4,68 %) te većeg u goveđoj gnojovki (5,61 %) od literaturnih vrijednosti (w(N) sirutka = 19,0 % i w(N) gnojovka = 1,20 %;[2]), prisutna su navedena odstupanja omjera C:N.

Vrijednost KPK sirutke (47.950 mg dm^{-3}) manja je od literaturnih vrijednosti (KPK = 60.500 mg dm^{-3};[173], KPK = 68.814 mg dm^{-3};[16]) dok je KPK vrijednost goveđe gnojovke (43.900 mg dm^{-3}) u granicama literaturnih vrijednosti (KPK = 39.000 mg dm^{-3};[178], KPK = 53.400 mg dm^{-3};[12]).

Tijekom provedbe pokusa prve, druge i treće faze istraživanja korišteni su realni uzorci. U raspravi rezultata prve, druge i treće faze istraživanja, koja slijedi u nastavku, biti će prikazane početne vrijednosti karakterističnih veličina supstrata s kojima su provedena istraživanja. Te vrijednosti se razlikuju u nekim slučajevima, što se može objasniti činjenicom da je svaka faza istraživanja rađena sa svježim uzorcima koji su uzimani s istog mjesta i na isti način, ali zbog uvjeta postupanja i skladištenja supstrata na farmi i u mljekari te pasmine, starosti i prehrane životinja, postoji određeno odstupanje.

6.2 Optimiranje karakterističnih veličina procesa kodigestije sirutke i goveđe gnojovke

Vrsta i sastav supstrata, temperatura i pH-vrijednost reakcijske smjese ključni su parametri o kojima ovisi volumen i sastav bioplina proizvedenog tijekom procesa kodigestije.

Vrsta i sastav supstrata izravno utječu na proizvodnju bioplina jer supstrat sadrži izvor energije i hranjivih tvari: ugljika, dušika, fosfora, sumpora, kalija, kalcija, magnezija i željeza te organske komponente neophodne za rast bakterija. Sastav supstrata određuje uvjete u reaktoru, kao što su pH-vrijednost ili inhibirajuće djelovanje određenih produkata na proces anaerobne razgradnje. Učinkovitost anaerobne razgradnje ovisi o izvoru ugljika i hranjivih tvari prisutnih u supstratima te njihovom pravilnom omjeru.[46,79]

Temperatura utječe na fizikalno-kemijska svojstva svih komponenata u reaktoru kao i na termodinamičke i kinetičke karakteristike biokemijskih procesa. Duljina trajanja procesa anaerobne

razgradnje povezana je s temperaturom pri kojoj se postupak provodi. Više temperature pozitivno utječu na metabolizam termofilnih bakterija. Međutim, pri višim temperaturama može doći do nastajanja većih koncentracija amonijaka.[179] Tijekom anaerobne razgradnje otpadnih materijala s većim udjelom amonijaka mnogo lakše može doći do inhibicije i nestabilnosti procesa pri višim temperaturama nego pri nižim temperaturama.[7]

pH-vrijednost je važan parametar koji utječe na rast i razvoj bakterija. Proizvodnja metana provodi se u relativno uskom području pH-vrijednosti od pH 5,5 do 8,5 s optimalnim područjem između pH 6,5 i 8,0 za većinu metanogenih bakterija.[92,93] pH-vrijednost u reaktoru ovisi o parcijalnom tlaku ugljikovog dioksida i sadržaju hlapivih masnih kiselina.[46] Akumuliranje hlapivih masnih kiselina u reakcijskoj smjesi snižava pH-vrijednost čime se može narušiti stabilnost procesa, odnosno može doći do smanjenja produktivnosti metanogenih bakterija.[7] Nestabilnost procesa, uvjetovana inhibicijom zbog akumuliranja hlapivih masnih kiselina, može se spriječiti raznim tehnikama kao što su povećanje alkaliteta, razrjeđenje ili dodatak adsorbensa.[23,24,25,180]

6.2.1 Utjecaj različitih početnih volumnih udjela sirutke, temperature i pH-vrijednosti na proces proizvodnje bioplina

U svim ispitivanim uvjetima prve faze istraživanja na provedbu procesa kodigestije sirutke i goveđe gnojovke specifični volumen bioplina proizveden tijekom 12 dana kodigestije pokazuje ovisnost o temperaturi i pH-vrijednosti, ključnim karakterističnim veličinama procesa koje utječu na rast bakterija, što se direktno odražava na specifični volumen proizvedenog bioplina (slike 5.1 i 5.2).

U cilju istraživanja utjecaja početnog volumnog udjela sirutke na proizvodnju bioplina u kotlastom reaktoru proces kodigestije proveden je tijekom 12 dana pri 35 ºC i 55 ºC. Rezultati pokusa provedeni s različitim početnim volumnim udjelima sirutke i goveđe gnojovke pri temperaturama 35 ºC (slika 5.1a) i 55 ºC (slika 5.1b) pokazuju da je proizvodnja bioplina smanjena i proces se skoro prekida u pokusima provedenim bez regulacije pH-vrijednosti. Proizvodnja bioplina manja je pri višoj temperaturi (55 ºC) zbog pada pH-vrijednosti ispod optimalnog područja za metanogenezu (tablica 5.2). pH-vrijednost reakcijske smjese na početku pokusa je u rasponu od 6,66 do 6,92 (ovisno o različitim volumnim udjelima sirutke). Nakon 12 dana kodigestije pri nižoj temperaturi (35 ºC) dolazi do laganog porasta pH-vrijednosti reakcijske smjese (pH 7,17 - 7,62). Pri 55 ºC samo najniži volumni udio sirutke (5 %) osigurava optimalne pH uvjete za metanogenezu (pH 6,82) nakon 12 dana provedbe pokusa. Veći vulumni udjeli sirutke (10 % i 15 %) utječu na

snižavanje pH-vrijednosti reakcijske smjese (pH 5,78 - 5,87), koja je znatno ispod optimalne vrijednosti za učinkovito provođenje metanogeneze.

Iako je sirutka izrazito podložna biorazgradnji, zbog velikog sadržaja organske tvari i niskog alkaliteta teško se anaerobno razgrađuje. Nestabilnost procesa uvjetovana je velikom sklonošću zakiseljavanju uslijed akumulacije hlapivih masnih kiselina, na što ukazuje snižavanje pH-vrijednosti reakcijske smjese tijekom procesa kodigestije. U pokusima s početnim volumnim udjelima sirutke od 10 % i 15 % proizvodnja bioplina je manja i pri 35 ºC (slika 5.1a) i pri 55 ºC (slika 5.1b). Zbog većeg stupnja neravnoteže, posebno pri 55 ºC, najvjerojatnije je došlo do povećanja neotopljenih frakcija hlapivih masnih kiselina što je proces s termofilnim bakterijama učinilo osjetljivijim na inhibiciju. Uslijed veće brzine rasta bakterija uvjetovane većom temperaturom pretpostavljena je nepotpuna razgradnja supstrata, posebno u pokusima s početnim volumnim udjelima sirutke od 10 % i 15 % pri 55 ºC uvjetima. Navedeni zaključci proizlaze iz rezultata za smanjenje masenog udjela suhe tvari u pokusima pri 55 ºC, koje je u rasponu od 1,81 % za uzorak s 15 % sirutke do 12,03 % za uzorak bez sirutke, što je vidljivo iz tablice 5.2. Pri 35 ºC smanjenje masenog udjela suhe tvari je u rasponu od 13,59 % za uzorak s 15 % sirutke do 34,06 % za uzorak bez sirutke.

Najveći specifični volumen proizvedenog bioplina ostvaren je s uzorcima koji nisu sadržavali sirutku, jer je supstrat (goveđa gnojovka) i nakon 12 dana kodigestije zadržao optimalnu pH-vrijednost za provedbu procesa metanogeneze pri 35 ºC (pH 7,71) kao i pri 55 ºC (pH 7,10), a postignuto je i najveće smanjenje masenog udjela suhe tvari, kako je prethodno objašnjeno (tablica 5.2). U kodigestiji uzorka bez sirutke pomoću mezofilnih bakterija proizvedeno je 6,49 dm^3 dm^{-3} bioplina nakon 12 dana, s prosječnom brzinom proizvodnje bioplina od 0,54 dm^3 dm^{-3} d^{-1}. Manja količina bioplina proizvedena je s termofilnim bakterijama. Iz uzorka bez sirutke proizvedeno je 3,11 dm^3 dm^{-3} bioplina, s prosječnom brzinom proizvodnje bioplina od 0,26 dm^3 dm^{-3} d^{-1} (tablica 5.3) što odgovara i manjem smanjenju masenog udjela suhe tvari pri 55 ºC u odnosu na 35 ºC. Najmanji specifični volumen proizvedenog bioplina, kao što je prethodno navedeno, dobiven je pri početnom volumnom udjelu sirutke od 15 %. Pri 35 ºC, nakon 12 dana provedbe procesa kodigestije proizvedeno je 1,16 dm^3 dm^{-3} bioplina, s prosječnom brzinom proizvodnje bioplina od 0,10 dm^3 dm^{-3} d^{-1}, dok je pri 55 ºC proizvedeno 1,08 dm^3 dm^{-3} bioplina, s prosječnom brzinom proizvodnje bioplina od 0,09 dm^3 dm^{-3} d^{-1} (tablica 5.3), što je usporedivo i s rezultatima smanjenja masenog udjela suhe tvari prikazanim u tablici 5.2. Vidljivo je da su najbolji rezultati vezano uz specifični volumen proizvedenog bioplina i prosječnu brzinu proizvodnje bioplina postignuti s uzorcima koji nisu sadržavali sirutku. Kako je već pojašnjeno, u pokusima provedenim s početnim

volumnim udjelima sirutke od 10 % i 15 % pri 55 ºC pretpostavljena je nepotpuna razgradnja supstrata, što se očituje i najmanjim smanjenjem masenog udjela suhe tvari.

Volumni udio metana u bioplinu mjeren je tijekom 12 dana kodigestije u procesu provedenom s različitim početnim volumnim udjelima sirutke. Postignuti rezultati usporedivi su s rezultatima dobivenim za prethodno raspravljene karakteristične veličine procesa. Volumni udio metana najveći je u uzorku bez sirutke u pokusima pri 35 ºC i pri 55 ºC (slika 5.3) s time da je ovaj udio u proizvedenom bioplinu nakon 12 dana kodigestije gotovo za 50 % veći u pokusima pri 35 ºC nego u pri 55 ºC. Takav trend prisutan je i u pokusima provedenim s početnim volumnim udjelima sirutke od 10 % i 15 %, dok je u slučaju pokusa provedenog s početnim volumnim udjelom sirutke od 5 % ta razlika nešto manja (volumni udio metana je otprilike 25 % veći pri 35 ºC u odnosu na 55 ºC). Tako značajno smanjenje volumnog udjela metana u pokusima pri 55 ºC u odnosu na pokuse pri 35 ºC, posebno za pokuse provedene s početnim volumnim udjelima sirutke od 10 % i 15 %, uvjetovano je utjecajem pH-vrijednosti na rast metanogenih bakterija. Kao što je već objašnjeno, smanjenje pH-vrijednosti (pH 5,78 - 5,87) ispod optimalne vrijednosti za učinkovito provođenje metanogeneze (pH 6,5 - 8,0) uzrok je smanjenoj brzini rasta metanogenih bakterija te u konačnici usporavanja i prekidanja procesa metanogeneze pri 55 ºC. Iz tog razloga često se koriste dvostupnjeviti procesi jer se optimalna pH-vrijednost za provedbu prvog stupnja procesa anaerobne razgradnje (hidrolize i acidogeneze) kreće u rasponu pH 5,5 - 6,5[181] dok se optimalni uvjeti za provedbu acetogeneze i metanogeneze (pH 6,5 - 8,0)[27,46] ostvaruju u drugom stupnju provedbe procesa anaerobne razgradnje. Ostvarivanje optimalnih uvjeta za rast metanogenih bakterija i učinkovitu proizvodnju bioplina razlog je provođenja procesa anaerobne razgradnje u dva stupnja.[1,16,27] U prvom stupnju provodi se hidroliza i acidogeneza, a u drugom stupnju acetogeneza i metanogeneza.

Na temelju dobivenih rezultata pokusa provedenih s različitim početnim volumnim udjelima sirutke, kao i na temelju literaturnih podataka o potrebi povećanja alkaliteta sirutke u cilju izbjegavanja nestabilnosti procesa[23,24,25], dizajnirani su dodatni pokusi u kojima je ispitan utjecaj početne pH-vrijednosti sirutke na proizvodnju bioplina pri temperaturama 35 ºC (slika 5.2a) i 55 ºC (slika 5.2b). Pokusi su provedeni s početnim volumnim udjelom sirutke od 10 %. Početna pH-vrijednost sirutke (pH 3,53) podešena je na pH 6,50 i 7,50 dodatkom $NaHCO_3$. Rezultati pokusa provedeni pri 35 ºC (slika 5.2a) i 55 ºC (slika 5.2b) pokazuju da je proizvodnja bioplina znatno poboljšana regulacijom pH-vrijednosti, posebno pri 55 ºC. Regulacijom početne pH-vrijednosti sirutke na pH 6,50 gotovo da ne dolazi do promjene specifičnog volumena proizvedenog bioplina i prosječne brzine proizvodnje bioplina u odnosu na pokus u kojem je početna pH-vrijednost sirutke iznosila 3,53. Regulacijom početne pH-vrijednosti sirutke na pH 7,50 specifični volumen

proizvedenog bioplina i prosječna brzina proizvodnje bioplina su nakon 12 dana provedbe pokusa povećani 2,5 puta pri 35 ºC te gotovo 7 puta u pri 55 ºC (tablica 5.3) uslijed činjenice da dodatak $NaHCO_3$, kojim je regulirana početna pH-vrijednost sirutke, osigurava optimalne pH uvjete za učinkovitu kodigestiju. Učinkovita razgradnja i iskorištenje supstrata rezultirali su tako značajnim povećanjem specifičnog volumena proizvedenog bioplina i prosječne brzine proizvodnje bioplina pri 55 ºC. Uspoređujući specifični volumen proizvedenog bioplina i prosječnu brzinu proizvodnje bioplina u pokusima provedenim pri 55 ºC i 35 ºC nakon 12 dana kodigestije smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke uz regulaciju početne pH-vrijednosti sirutke na 7,50 može se uočiti značajno povećanje specifičnog volumena proizvedenog bioplina i prosječne brzine proizvodnje bioplina pri 55 ºC i to za gotovo 90 % u odnosu na 35 ºC (tablica 5.3). Sirutka je supstrat koji je vrlo sklon zakiseljavanju[14,22] što je vidljivo i iz rezultata preliminarnih istraživanja utjecaja različitih početnih volumnih udjela sirutke u kojima je pH-vrijednost reakcijske smjese s početnim volumnim udjelima sirutke od 10 % i 15 % na kraju pokusa bila ispod optimalnih vrijednosti za provedbu metanogeneze (tablica 5.2). Rezultati istraživanja koja su provedena uz regulaciju početne pH-vrijednosti sirutke pokazuju značajno povećanje specifičnog volumena proizvedenog bioplina i prosječne brzine proizvodnje bioplina u slučaju kada su postignuti optimalni uvjeti pH-vrijednosti reakcijske smjese. Kako se procesi anaerobne razgradnje s termofilnim bakterijama odlikuju učinkovitijom razgradnjom organske tvari u odnosu na procese anaerobne razgradnje s mezofilnim bakterijama (što se direktno odražava na specifični volumen proizvedenog bioplina) te uslijed činjenice da je sirutka izrazito podložna biorazgradnji (~ 99 %)[19,20], povećanje specifičnog volumena proizvedenog bioplina značajno je veće u odnosu na teže razgradive supstrate, kao što su energetski usjevi[88] ili mulj iz različitih postupaka obrade otpadnih voda.[182,183] Anaerobnom razgradnjom energetskih usjeva (kukuruzne silaže) u kotlastom reaktoru tijekom 35 dana postignuto je 35 %-tno povećanje specifičnog volumena proizvedenog bioplina pri 55 ºC u odnosu na proces pri 35 ºC[88], dok je anaerobnom razgradnjom otpada s aktivnim muljem tijekom 20 dana postignuto 27 %-tno povećanje proizvodnje bioplina pri 55 ºC u odnosu na proces pri 35 ºC.[182] Anaerobnom razgradnjom kanalizacijskog mulja u anaerobnim fermentorima tijekom 50 dana provedbe procesa povećanje proizvodnje metana pri 55 ºC u odnosu na proces pri 36 ºC iznosi 12 %.[183] Usporedbom učinkovitosti anaerobne razgradnje različitih supstrata (celuloze, škroba, sirutke, otpadnih voda iz proizvodnje palminog i maslinovog ulja te proizvodnje lijekova) u digestorima u kojima se proces provodio pri 35 ºC i 55 ºC uočava se smanjenje hidrauličkog vremena zadržavanja u procesima koji su provedeni pri višim temperaturama, uz učinkovitiju proizvodnju bioplina i metana.[184]

U pokusima u kojima je početna pH-vrijednost sirutke podešena na 7,50 pH-vrijednost reakcijske smjese održana je u optimalnim granicama za provedbu procesa metanogeneze pri 35 ºC

i 55 ºC (tablica 5.2). Početna pH-vrijednost smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke, a koja je iznosila 7,20 nakon 12 dana kodigestije pri 55 ºC dostigla je vrijednost 8,03 dok je pri 35 ºC bila nešto niža (7,59).

Smanjenje masenog udjela suhe tvari tijekom provedbe pokusa kodigestije smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke pri 55 ºC, u kojima je početna pH-vrijednost sirutke podešena na 7,50 znatno je povećano (20,38 %) u odnosu na smjesu koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke u kojoj je početna pH-vrijednost sirutke iznosila 3,53 (2,33 %), što je vidljivo iz tablice 5.2.

Volumni udio metana u bioplinu praćen je tijekom 12 dana procesa kodigestije smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke za pokuse provedene pri temperaturama 35 ºC i 55 ºC, uz podešavanje početne pH-vrijednosti sirutke na 6,50 i 7,50 (slika 5.4). Volumni udio metana u bioplinu pokazuje najveću vrijednost u uzorku u kojemu je početna pH-vrijednost sirutke podešena na 7,50 pri 35 ºC i 55 ºC. Volumni udio metana u bioplinu u pokusu provedenom pri 55 ºC nakon 6 dana provedbe procesa dostigao je vrijednost 65,10 % zbog pozitivnog utjecaja temperature na brzinu i učinkovitost procesa razgradnje, dok je u pokusu provedenom pri 35 ºC volumni udio metana u bioplinu nakon 6 dana iznosio 40,57 %. Nakon 12 dana provedbe procesa volumni udio metana u bioplinu u pokusu pri 35 ºC iznosio je 71,95 %, dok je približno ista vrijednost (71,99 %) u pokusu pri 55 ºC postignuta nakon 9 dana procesa kodigestije (slike 5.4a i 5.4b).

Iz navedenih rezultata pokusa prve faze istraživanja vidljivo je da se početna pH-vrijednost sirutke u procesu kodigestije sirutke i goveđe gnojovke u kotlastom reaktoru mora regulirati, zbog nestabilnosti procesa koja je uvjetovana karakteristikama sirutke kao supstrata koji se teško anaerobno razgrađuje. Definirani su optimalni uvjeti provedbe procesa anaerobne razgradnje, početni volumni udio sirutke od 10 % i temperatura 55 ºC kao uvjeti u kojima je postignuta učinkovita proizvodnja bioplina, s najvećim volumnim udjelom metana postignutim u najkraćem vremenu provedbe procesa kodigestije, pri čemu je ostvareno i najveće smanjenje masenog udjela suhe tvari. Dobiveni rezultati usporedivi su s literaturnim podacima proizvodnje bioplina nakon 12 dana anaerobne razgradnje sirutke pri 35 ºC u dvostupnjevitom kontinuiranom procesu s regulacijom pH (uz dodatak NaOH) i podešavanjem početne pH-vrijednosti dodatkom $NaHCO_3$. Proizvedeno je 6 dm^3 dm^{-3} bioplina u procesu s regulacijom pH i 12 dm^3 dm^{-3} bioplina u procesu s podešavanjem početne pH-vrijednosti dodatkom $NaHCO_3$.[173]

U svrhu daljnjeg optimiranja uvjeta provedbe procesa kodigestije sirutke i goveđe gnojovke provedeni su pokusi s različitim početnim koncentracijama pufera $NaHCO_3$, u cilju maksimalne proizvodnje bioplina odgovarajućeg sastava.

6.2.2 Utjecaj različitih početnih koncentracija pufera na proizvodnju bioplina

Utjecaj različitih početnih koncentracija pufera $NaHCO_3$ (5, 10 i 15 g dm^{-3}) u smjesi koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke ispitivan je u pokusima druge faze istraživanja. Ovi pokusi provedeni su tijekom 12 dana pri temperaturi od 55 ºC. Prvom fazom istraživanja dokazano je da se proces metanogeneze može učinkovito provoditi samo uz dodatak $NaHCO_3$ jer je u pokusima bez dodatka $NaHCO_3$ uslijed pada pH-vrijednosti reakcijske smjese došlo do inhibicije procesa metanogeneze.

Specifični volumen bioplina proizveden tijekom 12 dana kodigestije smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke (slika 5.5, tablica 5.4), prosječna brzina proizvodnje bioplina (tablica 5.4) i sastav proizvedenog bioplina (slika 5.6) ovisni su o početnoj koncentraciji $NaHCO_3$. Nakon 12 dana provedbe pokusa bez dodatka $NaHCO_3$ proizvedeno je 3,26 dm^3 dm^{-3} bioplina, s prosječnom brzinom proizvodnje bioplina od 0,27 dm^3 dm^{-3} d^{-1}. Specifični volumen proizvedenog bioplina i prosječna brzina proizvodnje bioplina su u pokusima provedenim uz 5 i 10 g dm^{-3} $NaHCO_3$ u reakcijskoj smjesi povećani za više od 100 %. U pokusu s 5 g dm^{-3} $NaHCO_3$ proizvedeno je 6,62 dm^3 dm^{-3} bioplina, s prosječnom brzinom proizvodnje bioplina od 0,55 dm^3 dm^{-3} d^{-1}. U pokusu s 10 g dm^{-3} $NaHCO_3$ proizvedeno je 7,38 dm^3 dm^{-3} bioplina, s prosječnom brzinom proizvodnje bioplina od 0,62 dm^3 dm^{-3} d^{-1}. Nešto slabiji rezultati postignuti su u pokusu provedenom s 15 g dm^{-3} $NaHCO_3$ u reakcijskoj smjesi u kojem je proizvedeno 4,22 dm^3 dm^{-3} bioplina, s prosječnom brzinom proizvodnje bioplina od 0,35 dm^3 dm^{-3} d^{-1} (tablica 5.4). Trend porasta specifičnog volumena bioplina u pokusima provedenim pri sve tri navedene koncentracije pufera, u odnosu na pokus bez pufera, prisutan je tijekom cijelog procesa kodigestije do 10. dana, kada kod procesa provedenog s 15 g dm^{-3} $NaHCO_3$ dolazi do smanjenja proizvodnje bioplina (slika 5.5).

U pokusu provedenom bez dodatka $NaHCO_3$ dolazi do laganog porasta pH-vrijednosti od 6,63 do 7,11 tijekom 12 dana provedbe pokusa (slika 5.7). pH-vrijednost u svim pokusima provedenim uz dodatak $NaHCO_3$ je od početne vrijednosti 7,10 (5 g dm^{-3} $NaHCO_3$), 7,31 (10 g dm^{-3} $NaHCO_3$) i 7,44 (15 g dm^{-3} $NaHCO_3$) lagano narasla do 8,05 (5 g dm^{-3} $NaHCO_3$), 8,26 (10 g dm^{-3} $NaHCO_3$) i 7,64 (15 g dm^{-3} $NaHCO_3$) (slika 5.7) 12. dana provedbe pokusa, što je u optimalnom području za provedbu procesa kodigestije i u korelaciji s literaturnim podacima.[1,27,46] Vidljivo je da je najniža konačna pH-vrijednost ostvarena u pokusima provedenim uz dodatak 15 g dm^{-3} $NaHCO_3$. Ovo je posljedica snižavanja pH-vrijednosti 8. dana provedbe pokusa što je najvjerojatnije uzrokovalo smanjenje rasta metanogenih bakterija i posljedično manju proizvodnju bioplina (slika 5.5). Također, postoji mogućnost inhibicije procesa kodigestije u pokusima koji se provode pri

većim početnim koncentracijama $NaHCO_3$ što kao posljedicu može imati smanjenje proizvodnje bioplina, premda su koncentracije $NaHCO_3$ korištene u ovom radu definirane u skladu s literaturnim podacima (do 20 g dm^{-3} $NaHCO_3$).[173]

Učinkovitost procesa kodigestije očituje se i preko volumnog udjela metana u proizvedenom bioplinu. Najveći volumni udio metana u proizvedenom bioplinu ostvaren je u pokusima provedenim uz početnu koncentraciju od 5 g dm^{-3} $NaHCO_3$ (slika 5.6b). Najveći porast volumnog udjela metana bilježi se od 8. dana (57,21 %) do 11. dana (79,36 %) provedbe pokusa. Rezultati za ostale koncentracije pufera (bez $NaHCO_3$, 10 g dm^{-3} $NaHCO_3$ i 15 g dm^{-3} $NaHCO_3$) pokazuju manji trend porasta volumnog udjela metana u usporedbi s rezultatima dobivenim za 5 g dm^{-3} $NaHCO_3$, tijekom cijelog procesa kodigestije (slike 5.6a, 5.6c, 5.6d). U pokusima s 10 g dm^{-3} $NaHCO_3$ postignuti su zadovoljavajući rezultati, s dobrom proizvodnjom metana u razdoblju od 9. dana (44,11 %) do 12. dana (71,73 %). Volumni udjeli ostalih plinova (ugljikovog dioksida i dušika) u proizvedenom bioplinu (slike 5.6a, 5.6b, 5.6c, 5.6d) također pokazuju ovisnost o koncentraciji pufera i u korelaciji su s proizvedenim metanom. Kako je metan ključna komponenta koja definira energetska svojstva bioplina i prosječno čini 65 - 70 % bioplina može se zaključiti da je koncentracija od 5 g dm^{-3} $NaHCO_3$ u reakcijskoj smjesi odgovarajuća za učinkovitu kodigestiju sirutke i goveđe gnojovke, u cilju dobivanja maksimalne količine bioplina s udjelom metana koji će zadovoljiti energetske potrebe bioplina pri njegovoj primjeni.[44,185] Na primjeru pilot postrojenja (anaerobnog kotlastog reaktora volumena 128 dm^3) kodigestijom sirutke i goveđe gnojovke proizvedeno je ukupno 211,41 dm^3 CH_4 kg^{-1} hlapive tvari tijekom 56 dana, s udjelom metana u bioplinu od 51,4 %. Korištenjem dobivenih rezultata za proizvodni ciklus u stvarnom mjerilu procijenjena je proizvodnja električne energije od 8,86 kWh t^{-1} CH_4 d^{-1}.[186]

Smanjenje masenog udjela suhe tvari (slika 5.8) tijekom kodigestije smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke u pokusima provedenim s različitim koncentracijama pufera nije ovisno o koncentraciji pufera. Najmanje smanjenje masenog udjela suhe tvari tijekom 12 dana provedbe procesa kodigestije postignuto je u pokusu provedenom uz 15 g dm^{-3} $NaHCO_3$ (4,64 %) (slika 5.8d) dok je najveće smanjenje masenog udjela suhe tvari postignuto u pokusu provedenom uz 5 g dm^{-3} $NaHCO_3$ (5,65 %) (slika 5.8b). Vrijednosti za smanjenje masenog udjela suhe tvari u pokusima druge faze istraživanja manje su od vrijednosti postignutih tijekom prve faze istraživanja procesa kodigestije smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke pri 55 ºC, s regulacijom početne pH-vrijednosti sirutke na 7,50 koje je iznosilo 20,38 %. Navedeno odstupanje može se objasniti činjenicom da je svaka od pojedinih faza istraživanja rađena sa svježim uzorcima supstrata kojima su fizikalno-kemijska svojstva različita.

Smanjenje masenog udjela hlapive tvari (slika 5.9) tijekom procesa kodigestije smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke najmanje je za pokus koji je proveden bez dodatka pufera (2,23 %) (slika 5.9a). Vrijednosti masenog udjela hlapive tvari za pokuse provedene pri različitim početnim koncentracijama pufera (slike 5.9b, 5.9c, 5.9d) manje su od vrijednosti prikazanih na slici 5.9a, što se može objasniti prisustvom pufera u reakcijskoj smjesi. Postignuta smanjenja masenog udjela hlapive tvari za pokuse provedene pri različitim početnim koncentracijama pufera su u rasponu 6,00 - 8,55 %.

Svrha provođenja procesa kodigestije je prilagođavanje optimalnog omjera C:N u reakcijskoj smjesi za rast bakterija. Tijekom anaerobne razgradnje bakterije troše ugljik 25-30 puta brže nego dušik, što znači da bi optimalan omjer C:N trebao biti u području 20-30:1.[46] U dvostupnjevitom procesu proizvodnje mogu se koristiti i reakcijske smjese sa znatno nižim omjerom C:N (nižim od 20:1)[103], a za pojedine supstrate, kao što je kanalizacijski mulj, omjer C:N može biti vrlo nizak (9:1).[104] U ovom radu, u svim istraživanim procesnim uvjetima kodigestije smjese sirutke i goveđe gnojovke s različitim početnim koncentracijama pufera, omjer C:N je u rasponu vrijednosti 4,22 - 4,59 na početku provedbe procesa, do raspona vrijednosti 3,20 - 4,06 na kraju provedbe procesa (slika 5.12). Iz prikaza utjecaja početnih koncentracija pufera na maseni udio ukupnog organskog ugljika (slika 5.10) i maseni udio ukupnog dušika (slika 5.11) smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke vidljive su nešto manje vrijednosti udjela ugljika i dušika u uzorcima s različitim početnim koncentracijama pufera u odnosu na uzorke bez pufera, što u konačnici ne utječe na postignuti omjer C:N, koji je znatno niži od optimalnih literaturnih vrijednosti. Međutim, znatno niži omjer C:N u reakcijskoj smjesi ne inhibira rast metanogenih bakterija, što bi utjecalo na provedbu procesa metanogeneze. Uspješna proizvodnja metana (slike 5.6b i 5.6c), koja je u korelaciji s literaturnim vrijednostima[1,46,143], potvrđuje učinkovito provođenje procesa kodigestije.

Učinkovitost provedbe procesa kodigestije potvrđuje se i smanjenjem ukupnog organskog opterećenja izraženog preko vrijednosti KPK (slika 5.13) koje iznosi 53,53 % nakon 12 dana provedbe procesa kodigestije. Dobiveni rezultati usporedivi su s literaturnim podacima smanjenja ukupnog organskog opterećenja izraženog preko vrijednosti KPK u pokusima kodigestije sirutke i goveđe gnojovke, provedenim u posebno dizajniranom anaerobnom reaktoru, s različitim hidrauličkim vremenom zadržavanja supstrata u reaktoru (5, 10 i 20 dana), masenim udjelom suhe tvari koja je u rasponu 8 % i 10 % i temperaturama od 25 ºC i 34 ºC. Najveće smanjenje ukupnog organskog opterećenja izraženog preko vrijednosti KPK od 54 % postignuto je u uvjetima hidrauličkog vremena zadržavanja od 10 dana, za maseni udio suhe tvari od 8 % i temperaturu 34 ºC.[2]

Na temelju rezultata provedbe prve i druge faze istraživanja definirani su optimalni uvjeti kodigestije sirutke i goveđe gnojovke u kotlastom reaktoru: početni volumni udjeli komponenata reakcijske smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke, temperatura 55 ºC i pH-vrijednost regulirana dodatkom 5 g dm^{-3} $NaHCO_3$.

6.2.3 Provedba procesa kodigestije kod optimalnih procesnih uvjeta

U pokusima treće faze istraživanja proveden je proces kodigestije kod optimalnih procesnih uvjeta te je ispitan utjecaj ovih uvjeta na specifični volumen bioplina proizveden tijekom 48 sati kodigestije (slika 5.14) i sastav proizvedenog bioplina (slika 5.15). Rezultati ovih pokusa odgovaraju rezultatima pokusa dobivenim za kodigestiju smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke, uz dodatak 5 g dm^{-3} $NaHCO_3$ pri temperaturi 55 ºC provedenom tijekom druge faze istraživanja. Specifični volumen proizvedenog bioplina (slika 5.14), koji nakon 48 sati iznosi 2,00 dm^3 dm^{-3} odgovara specifičnom volumenu bioplina proizvedenom tijekom druge faze istraživanja, koji nakon 48 sati iznosi 2,10 dm^3 dm^{-3} (slika 5.5). Volumni udio metana u proizvedenom bioplinu (slika 5.15) nakon 48 sati iznosi 0,56 %, dok u pokusima druge faze istraživanja volumni udio metana nakon 48 sati iznosi 0,09 % (slika 5.6b). Razlika u sastavu bioplina uvjetovana je nešto većim udjelom ugljikovog dioksida u pokusu provedenom u drugoj fazi istraživanja, dok je udio dušika gotovo isti u obje faze istraživanja (druga faza istraživanja: $\varphi(CO_2)$ = 24,56 %, $\varphi(N_2)$ = 61,22 %; treća faza istraživanja: $\varphi(CO_2)$ = 23,24 %, $\varphi(N_2)$ = 61,91 %).

Usporedbom ostalih karakterističnih veličina procesa, pH-vrijednosti, masenog udjela suhe tvari (slika 5.16), masenog udjela hlapive tvari (slika 5.17), masenog udjela ukupnog organskog ugljika (slika 5.18), masenog udjela ukupnog dušika (slika 5.19), omjera C:N (slika 5.20) i vrijednosti KPK (slika 5.21) izmjerenih tijekom procesa kodigestije smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke u pokusu provedenom tijekom 48 sati pri 55 ºC, s vrijednostima dobivenim tijekom druge faze istraživanja kodigestije smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke uz dodatak 5 g $NaHCO_3$ (prikazanim na slikama 5.7, 5.8, 5.9, 5.10, 5.11, 5.12 i 5.13) mogu se uočiti manja odstupanja u vrijednostima za maseni udio hlapive tvari te značajnija odstupanja za maseni udio ukupnog dušika (što je uvjetovalo odstupanje vrijednosti omjera C:N). Navedeno odstupanje može se objasniti činjenicom da je svaka faza istraživanja rađena s realnim uzorcima sirutke i goveđe gnojovke, kod kojih su neka fizikalno-kemijska svojstva različita. Osim navedenog razlog odstupanja dijela rezultata može biti i posljedica eksperimentalne pogreške nastale tijekom provođenja pokusa i analize izuzetih uzoraka.

Usporedba specifičnog volumena bioplina proizvedenog tijekom 45 dana kodigestije (slika 5.22) sa specifičnim volumenom bioplina proizvedenim tijekom prve i druge faze istraživanja (slike 5.5 i 5.14) pokazuje odstupanja u prva tri dana provedbe procesa, jer nastaje gotovo zanemarivi specifični volumen bioplina u odnosu na specifični volumen bioplina nastao tijekom prve i druge faze istraživanja. Od 4. dana provedbe pokusa proizvodi se zamjetniji specifični volumen bioplina (3,26 dm dm^{-3}), veći tijekom cijelog razdoblja od 12 dana u usporedbi s vrijednostima postignutim tijekom prve faze istraživanja (slika 5.5). Ovakve razlike između dva pokusa s istovjetnim procesnim uvjetima mogu se objasniti inhibicijom kodigestije provedene u trećoj fazi istraživanja uzrokovane početnim procesima anaerobne razgradnje tijekom hidrolize i acidogeneze, odnosno nedostatnom prilagodbom i usporenim rastom hidrolitičkih i acidogenih bakterija. Na slici 5.22 vidljivo je da specifični volumen bioplina intenzivno raste sve do 16. dana (16,34 dm dm^{-3}), nakon kojeg dolazi do oscilacija u području od 13,98 dm dm^{-3} do 18,88 dm dm^{-3}, da bi nakon 25. dana specifični volumen bioplina opet počeo rasti do najveće vrijednosti od 21,78 dm dm^{-3} koja je zabilježena 44. dana provedbe pokusa. Usporedbom vrijednosti specifičnog volumena proizvedenog bioplina i prosječne brzine proizvodnje bioplina iz tablice 5.5 (kodigestija tijekom 45 dana) s vrijednostima iz tablice 5.4 (kodigestija tijekom 12 dana) vidljivo je da se u pokusima treće faze istraživanja postižu oko 45 % veće vrijednosti za specifični volumen proizvedenog bioplina i prosječnu brzinu proizvodnje bioplina od vrijednosti ostvarenih u prvoj fazi istraživanja. Iako je tijekom prva tri dana provedbe pokusa treće faze istraživanja najvjerojatnije došlo do inhibicije procesa, nakon toga se proces počeo provoditi većom brzinom u odnosu na pokus prve faze istraživanja. Najveća vrijednost prosječne brzine proizvodnje bioplina (1,01 dm dm^{-3} d^{-1}) postignuta je nakon 15. dana kodigestije (tablica 5.5). Provedena je i usporedba specifičnog volumena proizvedenog bioplina iz supstrata koji nije sadržavao sirutku (goveđa gnojovka), kako bi se vidio doprinos sirutke u proizvodnji bioplina nakon 45 dana provedbe pokusa. Povećanje volumena proizvedenog bioplina iz smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke u odnosu na rezultate pokusa provedenog samo uz goveđu gnojovku iznosi 11,91 % (slika 5.22).

pH-vrijednost reakcijske smjese tijekom provedbe treće faze istraživanja procesa kodigestije sa početne vrijednosti 7,21 pala je nakon 5 dana na 6,92 (slika 5.24), da bi nakon toga počela rasti do 8,1 nakon 9 dana provedbe procesa kodigestije te se takva približna vrijednost zadržala tijekom cijelog procesa u trajanju od 45 dana. Takvi optimalni pH uvjeti pogodovali su rastu metanogenih bakterija što se odrazilo na specifični volumen i sastav proizvedenog bioplina.

Volumni udio metana u proizvedenom bioplinu (slika 5.25) nakon očekivanih niskih vrijednosti tijekom prva tri dana provedbe pokusa (0,17 %), što je usporedivo s volumnim udjelom metana ostvarenim u drugoj fazi istraživanja (0,09 %, slika 5.6b), u korelaciji je sa smanjenim

specifičnim volumenom proizvedenog bioplina (slika 5.22). Jedan od razloga lošije proizvodnje bioplina, s malim udjelom metana, može biti smanjenje pH-vrijednosti (slika 5.24). Termofilne bakterije vrlo su osjetljive na promjene reakcijskih uvjeta, što negativno utječe na proizvodnju bioplina te im je potrebno duže vrijeme da se prilagode novonastalim uvjetima i dosegnu maksimalnu proizvodnju metana.[44,45] Najveći volumni udio metana u proizvedenom bioplinu (78,73 %) (slika 5.23) postignut je nakon 19. dana provedbe pokusa. Učinkovita proizvodnja metana ostvarena je između 10. i 45. dana (67,26 - 74,65 % metana u proizvedenom bioplinu). Volumni udjeli ostalih plinova (ugljikovog dioksida i dušika) u proizvedenom bioplinu (slika 5.23) u korelaciji su s proizvedenim metanom.

Usporedbom ostalih karakterističnih veličina procesa, masenog udjela suhe tvari (slika 5.24), masenog udjela hlapive tvari (slika 5.25), masenog udjela ukupnog organskog ugljika (slika 5.26), masenog udjela ukupnog dušika (slika 5.27), omjera C:N (slika 5.28) i vrijednosti KPK (slika 5.29) kodigestije smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke tijekom 45 dana pokusa provedenog pri 55 ºC, s vrijednostima dobivenim tijekom provedbe pokusa druge faze istraživanja (slike 5.8, 5.9, 5.10, 5.11, 5.12 i 5.13), mogu se uočiti manja odstupanja u vrijednostima za maseni udio hlapive tvari te značajnija odstupanja za maseni udio ukupnog dušika (što je uvjetovalo i značajnije odstupanje vrijednosti omjera C:N), kao i kod pokusa treće faze istraživanja koji su provedeni tijekom 48 sati. Navedena odstupanja su rezultat činjenice da je svaka faza rađena s realnim uzorcima sirutke i goveđe gnojovke, kod kojih su neka fizikalno-kemijska svojstva različita. Osim navedenog razlog odstupanja djela rezultata može biti i posljedica eksperimentalne pogreške nastale tijekom provođenja pokusa i analize izuzetih uzoraka.

Omjer C:N postignut kodigestijom tijekom 45 dana pao je s početne vrijednosti 8,00 na vrijednost 7,43 nakon 2 dana. Porast do vrijednosti 8,81 zabilježen je nakon 5. dana te je uslijedio pad, uz povremene oscilacije, sve do vrijednosti 4,86 nakon 45 dana. Kao i u slučaju niskih vrijednosti omjera C:N pokusa druge faze istraživanja (slika 5.11), ne dolazi do inhibicije rasta metanogenih bakterija, što bi utjecalo na provedbu metanogeneze. Optimalna proizvodnja metana (slika 5.23), koja je u korelaciji s optimalnim literaturnim vrijednostima[1,46,143], potvrđuje učinkovito provođenje procesa kodigestije.[187]

Učinkovitost provedbe procesa kodigestije potvrđuje se smanjenjem ukupnog organskog opterećenja izraženog preko vrijednosti KPK (slika 5.29) koje iznosi 54,95 % nakon 45 dana provedbe procesa kodigestije. Zbog međusobnog utjecaja karakterističnih veličina procesa koje su prethodno objašnjene, u prikazu smanjenja ukupnog organskog opterećenja izraženog preko vrijednosti KPK također su vidljive oscilacije tijekom prva 4 dana provedbe procesa kodigestije (od početnih 43.950 mg dm^{-3} do 43.650 mg dm^{-3}), da bi nakon toga uslijedilo značajnije smanjenje

ukupnog organskog opterećenja izraženog preko vrijednosti KPK u razdoblju između 10. i 25. dana (od 35.400 mg dm^{-3} do 20.250 mg dm^{-3}) te nakon toga lagani trend smanjenja do 19.800 mg dm^{-3} nakon 45 dana. Napravljena je i usporedba smanjenja ukupnog organskog opterećenja izraženog preko vrijednosti KPK u supstratu koji nije sadržavao sirutku (goveđoj gnojovki). Smanjenje ukupnog organskog opterećenja izraženog preko vrijednosti KPK goveđe gnojovke s početnih 43.900 mg dm^{-3} na 28.200 mg dm^{-3} nakon 45 dana iznosi 35,80 %.

Anaerobnom razgradnjom sirutke u značajnoj se mjeri smanjuje ukupno organsko opterećenja izraženo preko vrijednosti KPK, što je jedan od važnih pokazatelja učinkovitosti procesa anaerobne razgradnje. Prema literaturnim podacima smanjenje ukupnog organskog opterećenja izraženog preko vrijednosti KPK od 54 % postignuto je tijekom 12 dana kodigestije sirutke i goveđe gnojovke u posebno dizajniranom anaerobnom reaktoru pri 34 ºC[2] dok je smanjenje od 74 % postignuto tijekom 56 dana kodigestije sirutke i goveđe gnojovke u pilot postrojenju (anaerobnom kotlastom reaktoru volumena 128 dm^3) pri temperaturi od 35 ºC.[186]

Najveće organsko opterećenje otpadnih voda mljekarske industrije predstavlja sirutka, zbog velikog sadržaja organske tvari.[13,14] Značajan potencijal onečišćenja otpadnih voda mljekarske industrije karakterizira se velikom vrijednošću KPK koja iznosi više od 60.000 mg dm^{-3}.[15,16] Unatoč različitim mogućnostima iskorištavanja sirutke, kao što je oporaba vrijednih sastojaka poput kazeina, oko pola svjetske proizvodnje sirutke ne podliježe obradi već se odbacuje kao otpadna voda[19,27], što predstavlja veliki gubitak resursa i uzrokuje ozbiljna onečišćenja okoliša.

Otpadne vode koje sadrže goveđe ekskremente (gnojovku) predstavljaju jednu od najzagađenijih vrsta poljoprivredno-industrijskih otpadnih voda, zbog velikog organskog opterećenja i visokih koncentracija dušika i fosfora.

Kodigestijom sirutke kao lako razgradivog supstrata[17,18] s goveđom gnojovkom koja sadrži neotopljene i otopljene organske tvari te anorganske spojeve[28] što uvjetuje slabu anaerobnu biorazgradivost[29] povećava se proizvodnja i sastav bioplina u usporedbi s anaerobnom razgradnjom gnojovke kao jedne vrste supstrata[30,31], što je i dokazano ovim radom. Potencijal proizvodnje metana iz sirutke i goveđe gnojovke ostvaruje se razgradnjom organskih komponenti, u najvećoj mjeri ugljikohidrata, proteina i lipida. Prema literaturnim podacima, gnojovka ima veći udio lipida od sirutke, dok sirutka sadrži veći udio lako razgradivih ugljikohidrata.[19,33,188]

6.3 Ocjena valjanosti matematičkog modela procesa

Usporedba rezultata simulacija s rezultatima neovisnih pokusa kodigestije sirutke i goveđe gnojovke u kotlastom reaktoru prikazana je slikama 5.30 - 5.33. Model pretpostavlja da se metan

proizvodi kao rezultat simultanog provođenja svih faza anaerobne razgradnje.[189] Zbog toga je korelacija između rezultata pokusa i rezultata simulacija postignuta tek u fazi metanogeneze. Kako tijekom hidrolize i acidogeneze ne dolazi do proizvodnje metana, model precjenjuje proizvodnju metana za te dvije faze anaerobne razgradnje. U model nije uključeno vrijeme potrebno za adaptaciju bakterija što također doprinosi precjenjivanju proizvodnje metana u početnim fazama anaerobne razgradnje. Različiti uvjeti u reaktoru utječu na metabolizam bakterija, koje nakon faze prilagodbe počinju rasti većom brzinom, a samim time je i nastajanje metana učinkovitije.[190,191,192,193] Ujedno, sirutka i goveđa gnojovka potječu iz različitih postupaka proizvodnje ili obrade, s različitim uvjetima postupanja i skladištenja na farmama i u mljekarama. Uz navedeno, zbog razlika u pasminama, starosti i prehrani životinja[78] može doći do inhibirajućih utjecaja i usporavanja brzine rasta metanogenih bakterija.[92]

Relativno dobro slaganje modela s rezultatima pokusa provedenog tijekom prve faze istraživanja u kojem je početna pH-vrijednost sirutke podešena na 7,50 (slika 5.30) u odnosu na pokus proveden tijekom druge faze istraživanja uz dodatak 5 g dm^{-3} $NaHCO_3$ (slika 5.31) može se objasniti s razlikom u brzini proizvodnje metana tijekom provođenja ta dva pokusa. Tijekom pokusa prikazanog slikom 5.30 specifični volumen metana proizveden nakon 3 dana iznosi 0,54 dm^3 kg^{-1}, dok se približno isti specifični volumen metana od 0,51 dm^3 kg^{-1}proizvodi nakon 6 dana u pokusu prikazanom slikom 5.31. U pokusu prikazanom slikom 5.30 već nakon 6 dana specifični volumen metana iznosi 4,66 dm^3 kg^{-1}, nakon 9 dana 7,75 dm^3 kg^{-1}, a nakon 12 dana 8,46 dm^3 kg^{-1}. U pokusu prikazanom slikom 5.31 specifični volumen metana proizveden nakon 9 dana iznosi samo 2,40 dm^3 kg^{-1}, a nakon 12 dana 4,89 dm^3 kg^{-1}.

Slika 5.32 prikazuje pokus proveden tijekom 48 sati, u kojem je specifični volumen proizvedenog metana na kraju pokusa iznosio tek 0,01 dm^3 kg^{-1}, stoga je i prisutno neslaganje rezultata simulacije s rezultatima pokusa.

Rezultati pokusa provedenog tijekom 45 dana prikazani su slikom 5.33 Vidljivo je dobro slaganje rezultata simulacije proizvodnje metana s rezultatima pokusa tijekom metanogeneze. Tijekom pokusa prikazanog slikom 5.33 specifični volumen metana proizveden nakon 6 dana iznosi 0,64 dm^3 kg^{-1}, nakon 9 dana 4,24 dm^3 kg^{-1}, a nakon 12 dana 8,85 dm^3 kg^{-1}, od kada je i prisutno dobro slaganje rezultata simulacije proizvodnje metana s rezultatima pokusa. Nakon 20 dana specifični volumen proizvedenog metana iznosi 12,8 dm^3 kg^{-1}, nakon 35 dana 13,96 dm^3 kg^{-1}, a nakon 45 dana 15,42 dm^3 kg^{-1}.

6.4 Procjena proizvodnje metana pri različitim početnim volumnim udjelima sirutke i goveđe gnojovke

Biorazgradivost supstrata i proizvodnja inhibirajućih međuprodukata značajno utječu na kinetiku pojedinih procesa/faza anaerobne razgradnje.[30] Goveđa gnojovka je slabo biorazgradiva zbog svog kemijskog sastava, jer sadrži oko 60 % lignoceluloze. Sirutka najvećim dijelom sadrži lako ragradive ugljikohidrate i zbog toga je izrazito podložna biorazgradnji (~ 99%).

Usporedba rezultata simulacija proizvodnje metana za sirutku, goveđu gnojovku i smjesu koja sadrži 10 % sirutke i 90 % gnojovke prikazana slikom 5.34 ukazuje na utjecaj fizikalno-kemijskih svojstava sirutke i goveđe gnojovke na oblik simulacijske krivulje koja opisuje proizvodnju metana. Velika brzina razgradnje lako razgradivih ugljikohidrata, od kojih je sastavljena sirutka, utječe na strmi oblik simulacijske krivulje u početnoj fazi anaerobne razgradnje (hidrolizi). Nasuprot tome, kod rezultata simulacije procesa anaerobne razgradnje goveđe gnojovke vidljiva je faza prilagodbe (*lag* faza) u početku procesa jer ovaj supstrat sadrži teško razgradive komponente.

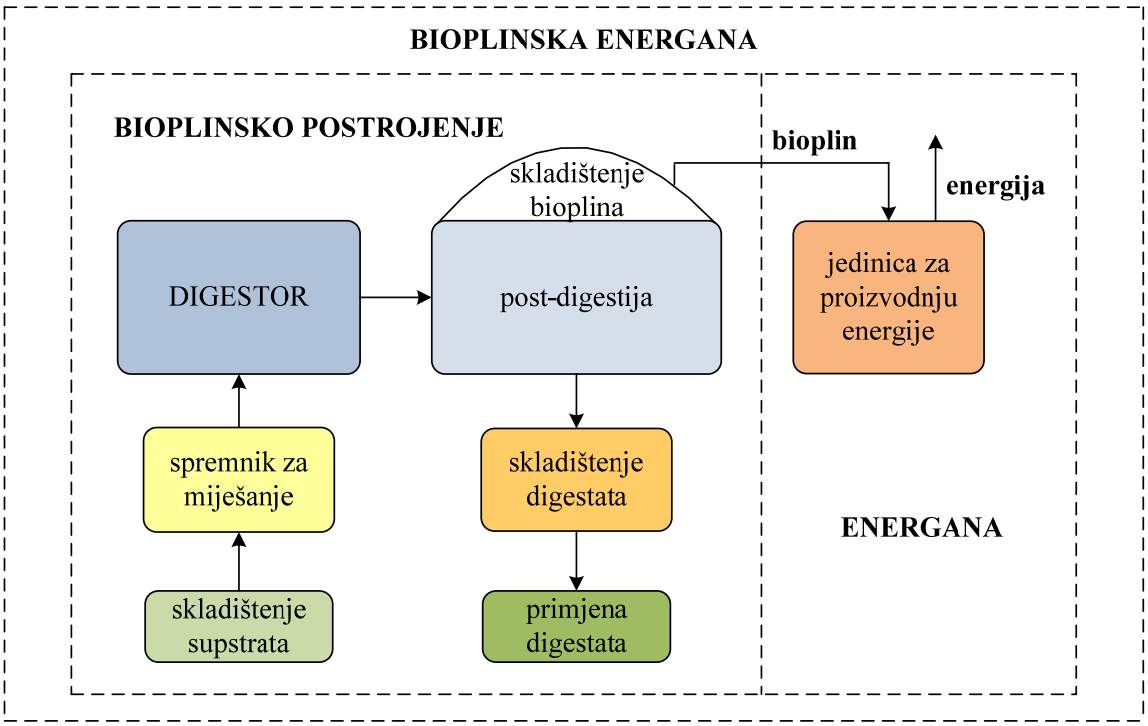
Iako model ne uključuje sve komponente koje se pojavljuju kao međuprodukti u procesu anaerobne razgradnje, može se koristiti za predviđanje proizvodnje metana pri različitim početnim volumnim udjelima sirutke i goveđe gnojovke, za kraća i dulja vremenska razdoblja. Premda porast volumnog udjela sirutke u reakcijskoj smjesi ukazuje na porast ugljikohidrata i proteina, proizvodnja metana ne prati taj trend, što je vidljivo u slici 5.35 koja prikazuje simulacije proizvodnje metana iz smjesa s različitim početnim volumnim udjelima sirutke i goveđe gnojovke tijekom 45 dana kodigestije pri 55 ºC. Rezultati simulacija proizvodnje metana kodigestijom smjesa različitih volumnih udjela sirutke i goveđe gnojovke (10:90*;* 30:70; 50:50; 70:30), nakon 45 dana provedbe procesa ne razlikuju se značajno (15,33 $dm^3\ kg^{-1}$; 14,87 $dm^3\ kg^{-1}$; 14,41 $dm^3\ kg^{-1}$; 13,96 $dm^3\ kg^{-1}$). Razlog tome je u činjenici da model uključuje razne inhibicijske učinke. Na primjer, veliki udio ugljikohidrata, kakav je prisutan u sirutki, uvjetuje brži rast acidogenih bakterija[25] što može dovesti do akumuliranja hlapivih masnih kiselina, čije prisustvo može inhibirati rast metanogenih bakterija što pak utječe na smanjenje proizvodnje metana. Isto tako, povećanje početnog udjela proteina može utjecati na smanjenje proizvodnje metana uslijed kompetitivnog nastajanja amonijaka tijekom acetogeneze.[188] Kako amonijak inhibira metanogenezu octene kiseline, to se direktno odražava na smanjenoj proizvodnji metana. Iako udio lipida u supstratima pospješuje proizvodnju metana zbog prisutnosti dugolančanih masnih kiselina, u slučajevima razgradnje teže razgradivih supstrata s većim udjelom lipida u kotlastom reaktoru može doći do inhibicije.[194] Korištenjem anaerobnih reaktora povezanih u seriju u radu pri višim temperaturama

(55 ºC) s omjerom volumena između dva reaktora 90:10 ili 80:20, može se povećati proizvodnja bioplina iz goveđe gnojovke za 11 % u odnosu na provedbu anaerobne razgradnje u jednostupnjevitom sustavu.[195]

6.5. Ostvarivanje energetskih, ekoloških i ekonomskih učinaka iskorištavanjem bioplina proizvedenog kodigestijom sirutke i goveđe gnojovke

Proizvodnja bioplina koji se može iskoristiti u energetske svrhe definira osnovnu prednost kodigestije sirutke i goveđe gnojovke kao učinkovitog načina obrade sirutke koja se teško anaerobno razgrađuje.[196] Primjenom optimalnih temperaturnih uvjeta (55 ºC) postiže se povećanje proizvodnje bioplina od 27 % i volumnog udjela metana u bioplinu od 15 % u odnosu na nižu temperaturu provedbe procesa (47 ºC), koja se često primjenjuje u bioplinskim postrojenjima.[197]

Korištenje bioplina za proizvodnju električne i toplinske energije u kogeneraciji uobičajeno je kod bioplinskih postrojenja u Europi. Uz osnovni dio, digestor, bioplinsko postrojenje sastoji se od prostora za skladištenje supstrata, spremnika za miješanje, post-digestora sa skladištenjem bioplina i prostora za skladištenje digestata. Bioplinsko postrojenje s jedinicom za proizvodnju električne i/ili toplinske energije čini bioplinsku energanu (slika 6.1).



Slika 6.1 Glavni dijelovi bioplinske energane

Proizvodnja električne i toplinske energije iz bioplina može se izračunati uzevši u obzir da se prosječno iz 1 m^3 bioplina može proizvesti 1,9 kWh električne energije ili 3,8 kWh toplinske energije. Pri izračunu je korištena donja ogrjevna vrijednost bioplina od 23 MJ kg^{-1}.[185] Kod izrade tehno-ekonomske analize proizvodnje i iskorištavanja bioplina u obzir je potrebno uzeti troškove investicije, troškove proizvodnje i održavanja te prihode koji se mogu ostvariti prodajom proizvedene električne i/ili toplinske energije i digestata. Dostupnost i dovoljne količine supstrata za anaerobnu razgradnju, koji je jeftin, također je jedan od preduvjeta efikasnosti bioplinskog postrojenja. Uz navedeno, potrebno je osigurati dovoljne količine zemljišta na koje će se rasprostirati proizvedeni digestat. Navedeni preduvjeti definiraju veličinu, odnosno instalirani kapacitet bioplinskog postrojenja. Investicijski troškovi postrojenja mogu biti različiti, ovisno o instaliranom kapacitetu postrojenja, a kreću se između 2.500 i 7.500 € za svaki kW instalirane snage ili između 250 i 700 € za svaki m^3 digestora.[185] S ciljem utvrđivanja profitabilnosti bioplinskog postrojenja izrađuje se ekonomski tok projekta bioplinskog postrojenja pri čemu se mogu koristiti razne metode, kao što su metoda neto sadašnje vrijednosti projekta, metoda interne stope profitabilnosti projekta ili metoda razdoblja povrata investicijskih ulaganja.[185,196,197]

Tehno-ekonomska analiza procesa kodigestije goveđe gnojovke i različitih vrsta agro-industrijskog otpada izrađena je pomoću modela koji u sebi uključuje bilance tvari, bilance energije, kinetičke modele, korištenje bioplina za proizvodnju električne i/ili toplinske energije, troškove investicije te procjenu profitabilnosti postrojenja.[198] Među brojnim scenarijima koji uključuju različite izvedbe digestora, različiti sastav reakcijske smjese te različito hidrauličko vrijeme zadržavanja supstrata u reaktoru, veća učinkovitost postrojenja postiže se u procesima kodigestije nego u procesu digestije goveđe gnojovke. Neka istraživanja pokazuju da se procesom kodigestije reakcijske smjese koja sadrži 50 % sirutke i 50 % goveđe gnojovke, uz brzinu unosa organske tvari u reaktor u iznosu od 2,65 g hlapive tvari dm^{-3} d^{-1}, uz proizvodnju metana od 343,43 dm^3 kg^{-1} hlapive tvari ostvaruju energetski učinci usporedivi s učincima procesa kodigestije goveđe gnojovke i energetskih usjeva.[199]

Za proračun potencijala smanjenja emisija stakleničkih plinova (izraženog u kt CO_2-eq) koristi se metodologija predložena u smjernicama *2006 IPCC Guidelines*.[5] Korištenjem bioplina proizvedenog anaerobnom razgradnjom sirutke i goveđe gnojovke može se ostvariti smanjenje emisija stakleničkih plinova na sljedeći način:

- smanjenje emisije ugljikovog dioksida koji nastaje kao produkt izgaranja fosilnih goriva - korištenjem bioplina umjesto fosilnih goriva direktno se utječe na smanjenje emisije ugljikovog dioksida jer je bioplin neutralno gorivo s obzirom na ugljikov dioksid;

- smanjenje emisije metana koji nastaje anaerobnom razgradnjom biorazgradivog organskog otpada na odlagalištima - korištenjem biorazgradivog organskog otpada za proizvodnju bioplina smanjuje se količina tog otpada koji se odlaže na odlagališta, što je u skladu sa zahtjevima EU direktive 99/31/EC. Kako je stakleнički potencijal metana 21 puta veći od stakleničkog potencijala ugljikovog dioksida (za 100-godišnji vremenski horizont), smanjenje emisije je značajno.

Postignutim smanjenjem emisija stakleničkih plinova doprinijet će se ostvarivanju nacionalnih ciljeva smanjenja emisija stakleničkih plinova. Republika Hrvatska je ratifikacijom Kyoto protokola (travanj 2007. godine) preuzela obvezu smanjenja emisija stakleničkih plinova za 5 % u odnosu na baznu 1990. godinu, u razdoblju 2008. - 2012. godine.[166] Korištenje biorazgradivog organskog otpada za proizvodnju bioplina te njegovo iskorištavanje u proizvodnji električne i/ili toplinske energije, kao jedna od mjera/tehnologija za smanjenje emisija stakleničkih plinova uključena je u scenarije smanjenja emisija stakleničkih plinova. Razlika troškova referentnog scenarija (bez mjera) i troškova scenarija s mjerama za smanjenje emisija stakleničkih plinova iskazuje se preko graničnih troškova koji uključuju sve investicijske troškove, troškove proizvodnje i održavanja te prihode koji se ostvaruju primjenom određene tehnologije. Zbog međusobne usporedivosti svi troškovi se iskazuju kao ekvivalentni godišnji troškovi, kojima se sve investicije diskontiraju na godišnje troškove u vremenskom razdoblju vijeka trajanja opreme i pribrajaju godišnjim troškovima pogona i održavanja. U proračunu se primjenjuje diskontna stopa od 6 do 8 %. Izračunom graničnih troškova utvrđuje se koliki su troškovi primjene pojedinih tehnologija u odnosu na potencijal smanjenja emisija, a konačni rezultat proračuna je trošak iskazan u monetarnoj jedinici po jednoj toni smanjene emisije CO_2-eq (€ t^{-1} CO_2-eq).[200] Učinkovitost procesa kodigestije te korištenje proizvedene energije utječu na ostvareni potencijal smanjenja emisija stakleničkih plinova te na granične troškove, koji su u rasponu od 95 do 378 € t^{-1} CO_2-eq za proizvodnju električne i/ili toplinske energije iz bioplina.[201] Ovisno o vrsti, sastavu i cijeni supstrata, ali i ostvarenim prihodima od prodaje električne energije i digestata, granični troškovi razlikuju se od navedenih vrijednosti.

7. ZAKLJUČCI

U radu je provedeno optimiranje procesa kodigestije sirutke i goveđe gnojovke u cilju ostvarivanja maksimalne proizvodnje bioplina u kotlastom reaktoru. Istražen je utjecaj početnih volumnih udjela i pH-vrijednosti sirutke te temperature i kapaciteta pufera na proizvodnju i sastav bioplina.

Optimalni uvjeti za maksimalnu proizvodnju bioplina i metana u kotlastom reaktoru su: temperatura 55 ºC, početni volumni udio sirutke 10 %, uz dodatak 5 g dm^{-3} pufera $NaHCO_3$.

Pokusi kod optimiranih uvjeta početnog volumnog udjela sirutke, temperature i pH-vrijednosti provedeni su tijekom 48 sati i 45 dana, u svrhu ispitivanja utjecaja ovih uvjeta na učinkovitost procesa kodigestije sirutke i goveđe gnojovke s termofilnim bakterijama u kotlastom reaktoru pri 55 ºC.

Povećanje volumena proizvedenog bioplina iz smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % goveđe gnojovke, u odnosu na goveđu gnojovku, nakon 45 dana kodigestije u kotlastom reaktoru pri 55 ºC iznosi 11,91 %.

Učinkovitost procesa kodigestije očituje se preko volumnog udjela metana u proizvedenom bioplinu. Najveći volumni udio metana dobiven kodigestijom smjese koja sadrži 10 % sirutke i 90 % goveđe gnojovke u kotlastom reaktoru pri 55 ºC iznosi 78,73 %.

Ostvareno smanjenje ukupnog organskog opterećenja izraženog preko vrijednosti KPK u iznosu od 54,95 % potvrđuje učinkovitost procesa kodigestije sirutke i goveđe gnojovke nakon 45 dana provedbe procesa u kotlastom reaktoru pri 55 ºC.

Iako se odvajanje faza hidrolize i acidogeneze te acetogeneze i metanogeneze u dvostupnjevitim procesima koristi za povećanje učinkovitosti proizvodnje metana, ovim radom je dokazano da se proces kodigestije sirutke i goveđe gnojovke može učinkovito provesti u jednostupnjevitom procesu u kotlastom reaktoru pri 55 ºC.

Razvijen je matematički model kodigestije sirutke i goveđe gnojovke pomoću kojeg se može opisati proizvodnja metana u ovom procesu, u kratkoročnom i dugoročnom vremenskom razdoblju. Model uzima u obzir specifičan sastav supstrata, koji se sastoji od ugljikohidrata, proteina i lipida. U model je uključeno šest bioloških procesa: hidroliza celuloze, proteina i lipida; acidogeneza (fermentacija) šećera i aminokiselina; acetogeneza (anaerobna oksidacija) dugolančanih masnih kiselina; acetogeneza hlapivih masnih kiselina; metanogeneza octene kiseline i metanogeneza vodika. Model pretpostavlja da se metan proizvodi kao rezultat simultanog provođenja svih faza anaerobne razgradnje te uključuje razne inhibicijske učinke. Zbog toga je korelacija između rezultata pokusa i rezultata simulacija postignuta tek u fazi metanogeneze. Kako tijekom hidrolize i

acidogeneze ne dolazi do proizvodnje metana, model precjenjuje proizvodnju metana za te dvije početne faze anaerobne razgradnje.

Primjenjivost modela utvrđena je s obzirom na predviđanje proizvodnje metana pri različitim početnim volumnim udjelima supstrata.

Učinkovita proizvodnja bioplina i metana koji se može iskoristiti u energetske svrhe definira osnovnu prednost kodigestije sirutke i goveđe gnojovke u kotlastom reaktoru pri 55 ºC u odnosu na ostale postupke obrade ovih supstrata.

8. LITERATURA

1. A.J. Ward, P.J. Hobbs, P.J. Holliman, D.L. Jones: Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresource Technol.* **99** (2008) 7928-7940.

2. B. Kavacik, B. Topaloglu: Biogas production from co-digestion of a mixture of cheese whey and dairy manure. *Biomass Bioenerg.* **34** (2010) 1321-1329.

3. R. Kothari, V.V. Tyagi, A. Pathak: Waste-to-energy: A way from renewable energy sources to sustainable development. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **14** (2010) 3164-3170.

4. A. Saddoud, I. Hassaïri, S.Sayadi: Anaerobic membrane reactor with phase separation for the treatment of cheese whey. *Bioresource Technol.* **98** (2007) 2102-2108.

5. IPCC 2006, 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, Prepared by the National Greenhouse Gas Inventories Programme. In: H.S. Eggleston, L. Buendia, K. Miwa, T. Ngara and K. Tanabe (Ed.), Published: IGES, Japan, 2006.

6. J.A. Álvarez, L. Otero, J.M. Lema: A methodology for optimising feed composition for anaerobic co-digestion of agro-industrial wastes. *Bioresource Technol.* **101** (2010) 1153-1158.

7. Y. Chen, J.J. Cheng, K.S. Creamer: Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technol.* **99** (2008) 4044-4064.

8. E. Comino, M. Rosso, V. Riggio: Investigation of increasing organic loading rate in the co-digestion of energy crops and cow manure mix. *Bioresource Technol.* **101** (2010) 3013-3019.

9. J. Mata-Alvarez, S. Macé, P. Llabrés: Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technol.* **74** (2000) 3-16.

10. A. Mshandete, A. Kivaisi, M. Rubindamayugi, B. Mattiasson: Anaerobic digestion of sisal pulp and fish wastes. *Bioresource Technology*, **95** (2004) 19-24.

11. H.-W. Yen, D.E. Brune: Anaerobic co-digestion of algal sludge and waste paper to produce methane. *Bioresource Technol.* **98** (2007) 130-134.

12. M.A. Dareioti, S. N. Dokianakis, K. Stamatelatou, C. Zafiri, M. Kornaros: Exploitation of olive mill wastewater and liquid cow manure for biogas production. *Waste Manage.* **30** (2010) 1841-1848.

13. H. Gannoun, E. Khelifi, H. Bouallagui, Y. Touhami, M. Hamdi: Ecological clarification of cheese whey prior to anaerobic digestion in upflow anaerobic filter. *Bioresource Technol.* **99** (2008) 6105-6111.

14. G. Mockaitis, S.M. Ratusznei, J.A.D. Rodrigues, M. Zaiat, E. Foresti: Anaerobic whey treatment by a stirred sequencing batch reactor (ASBR): effect of organic loading and supplemented alkalinity. *J. Environ. Manage.* **79** (2006) 198-206.

15. F. Omil, J.M. Garrido, B. Arrojo, R. Méndez: Anaerobic filter reactor performance for the treatment of complex dairy wastewater at industrial scale. *Water Res.* **37** (2003) 4099–4108.

16. B. Demirel, O. Yenigun, T.T. Onay: Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review. *Process Biochem.* **40** (2005) 2583-2595.

17. A. Vasala, J. Panula, P. Neubauer: Efficient lactic acid production from high salt containing dairy by-products by *Lactobacillus salivarius ssp. salicinius* with pre-treatment by proteolytic microorganisms. *J. Biotechnol.* **117** (2005) 421-431.

18. M.S.A. Tango, A.E. Ghaly: Effect of temperature on lactic acid production from cheese whey using *Lactobacillus helveticus* under batch conditions. *Biomass Bioenerg.* **16** (1999) 61-78.

19. J. Galegenis, D. Georgakakis, I. Angelidaki, V. Mavris: Optimization of biogas production by co-digesting whey with diluted poultry manure. *Renew. Energ.* **32** (2007) 2147-2160.

20. A.J. Mawson: Bioconversion for whey utilization and waste abatement. *Bioresource Technol.* **47** (1994) 195-203.

21. T.H. Ergüder, U. Tezel, E. Güven, G.N. Damirer: Anaerobic biotransformation and methane generation potential of cheese whey in batch and UASB reactors. *Waste Manage.* **21** (2001) 643-650.

22. F. Malaspina, C.M. Cellamare, L. Stante, A. Tilche: Anaerobic treatment of cheese whey with a downflow-upflow hybrid reactor. *Bioresource Technol.* **55** (1996) 131-139.

23. S.M. Ratusznei, J.A. Rodrigues, M. Zaiat: Operating feasibility of anaerobic whey treatment in a stirred sequencing batch reactor containing immobilized biomass. *Water Sci. Technol.* **48** (2003) 179-186.

24. K. Yang, Y. Yu, S. Hwang: Selective optimization in thermophilic acidogenesis of cheese-whey wastewater to acetic and butyric acids: partial acidification and methanation. *Water Res.* **37** (2003) 2467-2477.

25. J.-C. Frigon, J. Breton, T. Bruneau, R. Moletta, S.R. Guiot: The treatment of cheese whey wastewater by sequential anaerobic and aerobic steps in a single digester at pilot scale. *Bioresource Technol.* **100** (2009) 4156-4163.

26. S.V. Kalyuzhnyi, E. Perez Martinez, J. Rodriguez Martinez: Anaerobic treatment of high strength cheese whey wastewaters in laboratory and pilot UASB reactors. *Bioresource Technol.* **60** (1997) 59-65.

27. Sz. Göblös, P. Portörő, D. Bordás, M. Kálmán, I. Kiss: Comparison of the effectivities of two-phase and single-phase anaerobic sequencing batch reactors during dairy wastewater treatment. *Renew Energ.* **33** (2008) 960-965.

28. F. Garcia-Ochoa, V.E. Santos, L. Naval, E. Guardiola, B. López: Kinetic model for anaerobic digestion of livestock manure. *Enzyme Microb. Tech.* **25** (1999) 55-60.

29. C. Rico, H. García, J.L. Rico: Physical-anaerobic-chemical process for treatment of dairy cattle manure. *Bioresource Technol.* **102** (2011) 2143-2150.

30. R.A. Labatut, L.T. Angenent, N.R. Scott: Biochemical methane potential and biodegradability of complex organic substrates. *Bioresource Technol.* **102** (2011) 2255-2264.

31. J.A. Ogejo, L. Li: Enhancing biomethane production from flush dairy manure with turkey processing wastewater. *Appl. Energ.* **87** (2010) 3171-3177.

32. T. Al Seadi: *Good practice in quality management of AD residues from biogas production*. IEA Bioenergy. Task 24 Energy from Biological Conversion of Organic Waste, 2001.

33. T. Amon, B. Amon, V. Kryvoruchko, W. Zollitsch, K. Mayer, L. Gruber: Biogas production from maize and dairy cattle manure - Influence of biomass composition on the methane yield. *Agr. Ecosyst. Environ.* **118** (2007) 173-182.

34. H. Hartmann, B.K. Ahring: Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: Influence of co-digestion with manure. *Water Res.* **39** (2005) 1543-1552.

35. K. Karim, K.T. Klasson, R. Hoffmann, S.R. Drescher, D.W. DePaoli, M.H. Al-Dahhan: Anaerobic digestion of animal waste: Effect of mixing. *Bioresource Technol.* **96** (2005) 1607-1612.

36. I. Angelidaki, L. Ellegaard, B.K. Ahring: A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: focusing on ammonia inhibition. *Biotechnol. Bioeng.* **42** (1993) 159-166.

37. I. Angelidaki, W. Sanders: Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **3** (2004) 117-129.

38. R.E. Speece: Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol.* **17** (1983) 416A-427A.

39. V.A. Vavilin, B. Fernandez, J. Palatsi, X. Flotats: Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview. *Waste Manage.* **28** (2008) 939-951.

40. G. Lyberatos, I.V. Skiadas: Modelling of anaerobic digestion – a review. *Global Nest J.* **2** (1999) 63-76.

41. D.J. Batstone, J. Keller, I. Angelidaki, S.V. Kalyuzhnyi, S.G. Pavlostathis, A. Rozzi, W.T.M. Sanders, H. Siegrist, V.A. Vavilin: The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). *Water Sci. Technol.* **45** (2002) 65-73.

42. W.J. Parker: Application of the ADM1 model to advanced anaerobic digestion. *Bioresource Technol.* **96** (2005) 1832-1842.

43. K. Derbal, M. Bencheikh-lehocine, F. Cecchi, A.-H. Meniai, P. Pavan: Application of the IWA ADM1 model to simulate anaerobic co-digestion of organic waste with waste activated sludge in mesophilic condition. *Bioresource Technol.* **100** (2009) 1539-1543.

44. P. Weiland: Biogas production: current state and perspectives. *Appl. Microbiol. Biot.* **85** (2010) 849-860.

45. M. Handajani: *Degradation of Whey in an Anaerobic Fixed Bed (AnFB) Reactor*. Dissertation, UniversitätKarlsruhe (TH), Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften, Karlsruhe, 2004.

46. Yadvika, Santosh, T.R. Sreekrishnan, S. Kohli, V. Rana: Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques – a review. *Bioresource Technol.* **95** (2004) 1-10.

47. A.C. Wilkie, H.F. Castro, K.R. Cubinski, J.M. Owens, S.C. Yan: Fixed-film Anaerobic Digestion of Flushed Dairy Manure After Primary Treatment: Wastewater Production and Characterisation. *Biosyst. Eng.* **89** (2004) 457-471.

48. C. Lee, J. Kim, K. Hwang, V. O'Flaherty, S. Hwang: Quantitative analysis of methanogenic community dynamics in trhee anaerobic batch digesters treating different wastewaters. *Water Res.* **43** (2009) 157-165.

49. M. Tabatabaei, R.A. Rahim, N. Abdullah, A-D.G. Wright, Y. Shirai, K. Sakai, A. Sulaiman, M.A. Hassan: Importance of the methanogenic archaea populations in anaerobic wastewater treatments. *Process Biochem.* **45** (2010) 1214-1225.

50. Y. Yu, J. Kim, S. Hwang: Use of Real-Time PCR for Group Specific Quantification of Aceticlastic Methanogens in Anaerobic Processes: Population Dynamics and Community Structures. *Biotechnol. Bioeng.* **93** (2006) 424–433.

51. A.S. Fernandez, S.A. Hashsham, S.L. Dollhopf, L. Raskin, O. Glagoleva, F.B. Dazzo, R.F. Hickey, C.S. Criddle, J.M. Tiedje: Flexible community structure correlates with stable community function in methanogenic bioreactor communities perturbed by glucose. *Appl. Environ. Microb.* **66** (2000) 4058–4067.

52. N. Noykova, T.G. Müller, M. Gyllenberg, J. Timmer: Quantitative Analysis of Anaerobic Wastewater Treatment Processes: Identifiability and Parameter Estimation. *Biotechnol. Bioeng.* **78** (2002) 89-103.

53. S.G. Pavlostathis, E. Giraldo-Gomez: Kinetics of Anaerobic Treatment: A Critical Review. *Crit. Rev. Env. Contr.* **21** (1991) 411-490.

54. W. Gujer, A.J.B. Zehnder: Conversion processes in anaerobic digestion. *Water Sci. Technol.* **15** (1983) 127-167.

55. J.M. Lema, F. Omil: Anaerobic treatment: a key technology for sustainable management of wastes in Europe. *Water Sci. Technol.* **44** (2001) 133-140.

56. H. Bouallagui, Y. Touhami, R.B. Cheikh, M. Hamdi: Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes. *Process Biochem.* **40** (2005) 989-995.

57. D.J. Batstone, J. Keller, R.B. Newell, M. Newland: Modelling anaerobic degradation of complex wastewater. I: model development. *Bioresource Technol.* **75** (2000) 67-74.

58. W. Parawira, M. Murto, J.S. Read, B. Mattiasson: Profile of hydrolases and biogas production during two-stage mesophilic anaerobic digestion of solid potato waste. *Process Biochem.* **40** (2005) 2945-2952.

59. K. Boe: *Online monitoring and control of the biogas process.* Ph.D. Thesis, Institute of Environment & Resources, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark, 2006.

60. V.A. Vavilin, S.V. Rytov, L.Ya. Lokshina: A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. *Bioresource Technol.* **56** (1996) 229-237.

61. V.A. Vavilin, L.Ya. Lokshina, S.V. Rytov, O.R. Kotsyurbenko, A.N Nozhevnikova, S.N. Parshina: Modelling methanogenisis during anaerobic conversion of complex organic matter at low temperatures. *Water Sci. Technol.* **36** (1997) 531-538.

62. V.N. Gunaseelan: Anaerobic digestion of biomass for methane production: A review. *Biomass Bioenerg.* **13** (1997) 83-114.

63. J. Rodriguez, R. Kleerebezem, J.M. Lema, M.C. van Loosdrecht: Modeling product formation in anaerobic mixed culture fermentations. *Biotechnol. Bioeng.* **93** (2006) 592-606.

64. M.H. Hwang, N.J. Jang, S.H. Hyum, I.S. Kim: Anaerobic bio-hydrogen production from ethanol fermentation: the role of pH. *J. Biotechnol.* **111** (2004) 297-309.

65. W. Parawira: *Anaerobic Treatment of Agricultural Residues and Wastewater, Application of High-Rate Reactors.* PhD Thesis, Department of Biotechnology, Lund University, Lund, Sweden, 2004.

66. B. Schink: Energetics of Syntrophic Cooperation in Methanogenic Degradation. *Microbiol. Mol. Biol. R.* **61** (1997) 262-280.

67. S. Kato, K. Watanabe: Ecological and Evolutionary Interactions in Syntrophic Methanogenic Consortia. *Microb. Environ.* **25** (2010) 145–151.

68. A. Fey, R. Conrad: Effect of Temperature on Carbon and Electron Flow and on the Archaeal Community in Methanogenic Rice Field Soil. *Appl. Environ. Microb.* **66** (2000) 4790-4797.

69. S. McHugh, M. Carton, T. Mahony, V. O'Flaherty: Methanogenic population structure in a variety of anaerobic bioreactors. *FEMS Microbiol. Lett.* **219** (2003) 297-304.

70. O.R. Kotsyurbenko: Trophic interactions in the methanogenic microbial community of low-temperature terrestrial ecosystems. *FEMS Microbiol. Ecol.* **53** (2005) 3-13.

71. O.R. Kotsyurbenko, M.V. Glagolev, A.N. Nozhevnikova, R. Conrad: Competition between homoacetogenic bacteria and methanogenic archaea for hydrogen at low temperature. *FEMS Microbiol. Ecol.* **38** (2001) 153-159.

72. P. Ryan, C. Forbes, S. McHugh, C. O'Reilly, G.T.A. Fleming, E. Colleran: Enrichment of acetogenic bacteria in high rate anaerobic reactors under mesophilic and thermophilic conditions. *Water Res.* **44** (2010) 4261-4269.

73. R. Borja, E. Sánchez, P. Weiland: Influence of ammonia concentration on thermophilic anaerobic digestion of cattle manure in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Process Biochem.* **31** (1996) 477-483.

74. S. Sung, T. Liu: Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion. *Chemosphere* **53** (2003) 43-52.

75. S.P. Petersen, B.K. Ahring: Acetate oxidation in thermophilic anaerobic sewage sluge digester: the importance of non-aceticlastic methanogenesis of acetate. *FEMS Microbiol. Lett.* **86** (1991) 149-158.

76. C.Lee, J. Kim. S.G. Shin, S. Hwang: Monitoring bacterial and archaeal community shifts in a mesophilic anaerobic batch reactor treating a high-strength organic wastewater. *FEMS Microbiol. Ecol.* **65** (2008) 544-554.

77. M. Schön: *Numerical modeling of anaerobic digestion processes in agricultural biogas plants*. Dissertation, Leopold Franzens Universität Innsbruck, Fakultät für Bauingenieurwissenschaften, Innsbruck, 2009.

78. H.B. Møller, S.G. Sommer, B. K. Ahring: Methane productivity of manure, straw and solid fractions of manure. *Biomass Bioenerg.* **26** (2004) 485-495.

79. M. Kayhanian, D. Rich: Pilot-scale high solids thermophilic anaerobic digestion of municipal solid waste with an emphasis on nutrient requirements. *Biomass Bioenerg.* **8** (1995) 433-444.

80. M. Ferchichi, E. Crabbe, G.-H. Gil, W. Hintz, A. Almadidy, Influence of initial pH on hydrogen production from cheese whey. *J. Biotechnol.* **120** (2005) 402–409.

81. M.I. González Siso: The biotechnological utilization of cheese whey: A review. *Bioresource Technol.* **57** (1996) 1-11.

82. P.S. Panesar, J.F. Kennedy, D.N. Gandhi, K. Bunko: Bioutilisation of whey for lactic acid production. *Food Chem.* **105** (2007) 1–14.

83. B. Farizoglu, B. Keskinler, E. Yildiz, A. Nuhoglu: Cheese whey treatment performance of an aerobic jet loop membrane bioreactor. *Process Biochem.* **39** (2004) 2283–2291.

84. E.L. Wust: *Single-phase and two-phase cheese wastewater treatment by anaerobic SBRs*. MSc Thesis, Faculty of the Graduate School, Marquette University, Milwaukee, Wisconsin, USA, 2003.

85. D.R. Kashyap, K.S Dadhich,. S.K. Sharma: Biomethanation under psychrophilic conditions: a review. *Bioresource Technol.* **87** (2003) 147-153.

86. R.K. Dhaked, P. Singh, L. Singh: Biomethanation under psychrophilic conditions. *Waste Manage.* **30** (2010) 2490-2496.

87. A. Boušková, M. Dohányos, J.E Schmidt, I. Angelidaki: Strategies for changing temperature from mesophilic to thermophilic conditions in anaerobic CSTR reactors treating sewage sludge. *Water Res.* **39** (2005) 1481-1488.

88. P. Vindis, B. Mursec, M. Janzekovic, F. Cus**:** The impact of mesophilic and thermophilic anaerobic digestion on biogas production. *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.* **36** (2009) 192-198.

89. Y.-g. Liang, Z. Zheng, X.-z. Lou, F.-h. Gou, L.-m. Wang, J.-b. Zhang: Effect of mesophilic and thermophilic conditions on changes of physicochemical characteristics of smooth cordgrass via dry digestion process. *Chem. Eng. J.* **168** (2011) 544-552.

90. R. Lepistä, J. Rintala: The effect of extreme temperatures (70-80^{o}C) on the effluent quality and sludge characteristics of UASB reactors. *Water Sci. Technol.* **36** (1997) 325-332.

91. J.B. van Lier, S. Rebac, G. Lettinga: High-rate anaerobic wastewater treatment under psychrophilic and thermophilic conditions. *Water Sci. Technol.* **35** (1997) 199-206.

92. H.B. Nielsen: *Control parameters for understanding and preventing process imbalances in biogas plants: Emphasis on VFA dynamics*. Ph.D. Thesis, BioCentrum-DTU, Technical University of Denmark, Denmark, 2006.

93. H.B. Nielsen, H. Uellendahl, B.K. Ahring: Regulation and optimization of the biogas process: Propionate as a key parameter. *Biomass Bioenerg.* **31** (2007) 820-830.

94. J. Templer, J.A. Lalman, N. Jing, P.M. Ndegwa: Influence of C18 long chain fatty acids on hydrogen metabolism. *Biotechnol. Progr.* **22** (2006) 199-207.

95. K.H. Hansen, I. Angelidaki, B.K. Ahring: Anaerobic digestion of swine manure: Inhibition by ammonia. *Water Res.* **32** (1998) 5-12.

96. A.J.M. Stams, C.M. Plugge, F.A.M. de Bok, B.H.G.W. van Houten, P. Lens, H. Dijkman, J. Weijma: Metabolic interactions in methanogenic and sulfate-reducing bioreactors. *Water Sci. Technol.* **52** (2005) 13-20.

97. V.A. Vavilin, I. Angelidaki: Anaerobic degradation of solid material: importance of initiation centers for methanogenesis, mixing intensity, and 2D distributed model. *Biotechnol. Bioeng.* **89** (2005) 113-122.

98. P. Kaparaju, I. Buendia, L. Ellegaard, I. Angelidakia: Effects of mixing on methane production during thermophilic anaerobic digestion of manure: Lab-scale and pilot-scale studies. *Bioresource Technol.* **99** (2008) 4919-4928.

99. C. Cimatoribus: *Simulation and nonlinear control of anaerobic digestion.* Dissertation, Fakultät Bau- und Umweltingenieurwissenschaften, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart, Stuttgart, Germany, 2009.

100. B. Demirel, O. Yeningün: Two phase anaerobic digestion processes: a review. *J. Chem. Technol. Biot.* **77** (2002) 743-755.

101. S. Ke, Z. Shi, H.H.P. Fang: Applications of two-phase anaerobic degradation in industrial wastewater treatment. *Int. J. Environ. Pollut.* **23** (2005) 65–80.

102. M. Madsen, J.B. Holm-Nielsen, K.H. Esbensen: Monitoring of anaerobic digestion processes: A review perspective. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **15** (2011) 3141-3155.

103. J. Mata-Alvarez: *Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes*. IWA Publishing; London, UK, 2003.

104. R. Kizilkaya, B. Bayrakli: Effects of N-enriched sewage sludge on soil enzyme activities. *Applied Soil Ecol.* **30** (2005) 192–202.

105. J.M. Woodly, M.D. Lilly: Biotransformation reactor selection and operation. In: J.M.S. Cabral et al. (Ed.): *Applied Biocatalysis*. Harwood Academic Publishers, Singapore, 1994.

106. B. Zelić: *Study of the Process Development for Escherichia coli Based Pyruvate Production*. Dissertation, Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Zagreb, 2003.

107. D.P. Chynoweth, J.M. Owens, R. Legrand: Renewable methane from anaerobic digestion of biomass. *Renew. Energ.* **22** (2001) 1-8.

108. A. Elias, A. Barona, J. Ormazabal, G. Ibarra, J. Caamano: Anaerobic treatment of acidified and non-acidified substrata in UASB reactors. *J. Chem. Technol. Biot.* **74** (1999) 949-956.

109. Y. Öktem, N. Tüfekçi: Treatment of brewery wastewater by pilot scale upflow anaerobic sludge blanket reactor in mesophilic temperature. *J. Sci. Ind. Res.* **65** (2006) 248-251.

110. J.B. van Lier, F.P. van der Zee, N.C. Tan, S. Rebac, R. Kleerebezem: Advances in high rate anaerobic treatment: staging of reactor systems. *Water Sci. Technol.* **44** (2001) 15-25.

111. K.V. Rajeshwari, M. Balakrishnan, A. Kansal, Kusum Lata, V.V.N. Kishore: State of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **4** (2000) 135-156.

112. A.M. Mshandete, L. Björnsson, A. Kajumulo Kivaisi, M.S.T. Rubindamayugi, B. Mattiasson: Performance of biofilm carriers in anaerobic digestion of sisal leaf waste leachate. *Electron. J. Biotechnol.* **11** (2008) 1-9.

113. J. Andersson, L. Björnsson: Evaluation of straw as a biofilm carrier in the methanogenic stage of two-stage anaerobic digestion of crop residues. *Bioresource Technol.* **85**(2002) 51-56.

114. W. Parawira, J.S. Read, B. Mattiasson, J. Björnson: Energy production from agricultural residues: High methane yields in pilot-scale two-stage anaerobic digestion. *Biomass Bioeng.* **32** (2008) 44-50.

115. G. Lissens, P. Vandevivere, L. De Baere, E.M. Biey, W. Verstrae: Solid waste digesters: process performance and practice for municipal solid waste digestion. *Water Sci. Technol.* **44** (2001) 91-102.

116. G. Zeeman, W. Saunders: Potential of anaerobic digestion of complex waste(water)s. *Water Sci. Technol.* **44** (2001) 115-122.

117. H.W. Yu, Z. Samani, A. Hanson, G. Smith: Energy recovery from grass using two phase anaerobic digestion. *Waste Manage.* **22** (2002) 1-5.

118. P. Kaparaju, L. Ellegaard, I. Angelidaki: Optimisation of biogas production from manure through serial digestion: Lab-scale and pilot-scale studies. *Bioresource Technol.* **100** (2009) 701-709.

119. V.A. Vavilin, S.V. Rytov, L.Y. Lokshina, J.A. Rintalaand, G. Lyberatos: Simplified hydrolysis models for the optimal design of two-stage anaerobic digestion. *Water Res.* **35** (2001) 4247- 4251.

120. Y. Ueno, M. Tatara, H. Fukui, T. Makiuchi, M. Goto, K. Sode: Production of hydrogen and methane from organic solids wastes by phase-separation of anaerobic process. *Bioresource Technol.* **98** (2007) 1861-1865.

121. C. Feng, S. Shimada, Z. Zhang, T. Maekawa: A pilot plant two-phase anaerobic digestion system for bioenergy recovery from swine wastes and garbage. *Waste Manage.* **28** (2008) 1827-1834.

122. W. Parawira, M. Murto, J.S. Read, B. Mattiasson: A study of two-stage anaerobic digestion of solid potato waste using reactors under mesophilic and thermophilic conditions. *Environ. Technol.* **28** (2007) 120-1216.

123. R.M. Dinsdale, F.R. Hawkes, D.L. Hawkes: Comparison of mesophilic and thermophilic upflow anaerobic sludge blanket reactors treating instant coffee production wastewater. *Water Res.* **31** (1997) 163 -169.

124. O. Ince: Performance of a two-phase anaerobic digestion system when treating dairy wastewater. *Water Res.* **32** (1998) 2707-2713.

125. F.X. Wildenauer, J. Winter: Anaerobic digestion of high strength acidic whey in a pH-controlled up-flow fixed-film loop reactor. *Appl. Microbiol. Biot.* **22** (1985) 367 - 372.

126. J. De Haast, T.J. Britz, J.C. Novello, E.W. Verwey: Anaerobic digestion of deproteinated cheese whey. *J. Dairy Res.* **52** (1985) 457-467.

127. P.H. Boening, V.F. Larsen: Anaerobic fluidized bed whey treatment. *Biotechnology and Bioengineering*, **14** (1982) 2539- 2556.

128. M. Denac, I.J. Dunn: Packed and fluidized-bed biofilm reactor performance for anaerobic wastewater treatment. *Biotechnol. Bioeng.* **32** (1988)159-173.

129. M.S. Switzenbaum, S.C. Danskin: Anaerobic expanded bed treatment of whey. *Agr. Wastes* **4** (1982) 411-426.

130. J.P. Barford, R.G. Cail, I.J. Callander, E.J. Floyd: Anaerobic digestion of high-strength cheese whey utilizing semicontinuous digesters and chemical flocculant addition. *Biotechnol. Bioeng.* **28** (1986) 1601-1607.

131. E.W. Schröder, J. De Haast: Anaerobic digestion of deproteinated cheese whey in an up-flow sludge blanket reactor. *J. Dairy Res.* **56** (1989)129-139.

132. J.Q. Yan, K.V. Lo, P.H. Liao: Anaerobic digestion of cheese whey using upflow anaerobic sludge blanket reactor: III. Sludge and substrate profiles. *Biomass* **21** (1990) 257-271.

133. F. Malaspina, L. Stante, C.M. Cellamare, A. Tilche: Cheese whey and cheese factory wastewater treatment with a biological anaerobic-aerobic process. *Water Sci. Technol.* **32** (1995) 59-72.

134. Đ. Vasić-Rački: Razvoj kemijskog (biokemijskog) procesa. Inženjerski pristup u kemijskoj i farmaceutskoj industrijskoj praksi, Pliva, Zagreb, 1995.

135. J.E. Bailey, D.F. Ollis: The kinetics of enzyme-catalyzed reactions. *Biochemical Engineering Fundamentals*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1977, 78-154.

136. P.D. Fullbrook: Practical limits and prospects (kinetics). In: T. Godfrey, S. West (Ed.): *Industrial Enzymology*. Macmillan Press Ltd, London, 1996, 505-540.

137. Z. Gomzi: Kinetička analiza i eksperimentalne metode. H. Zrnčić (ur.): *Kemijski reaktori, drugo izdanje*, Hinus, Zagreb, 2009, 95-155.

138. A. Husain: Mathematical models of the kinetics of anaerobic digestion – a selected review. *Biomass Bioenerg.* **14** (1998) 561-571.

139. R.M. Jones: *Dynamic Modelling for Control of High Rate Anaerobic Wastewater Treatment Processes*. PhD thesis, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada, 1992.

140. D.J. Batstone: Mathematical Modelling of Anaerobic Reactors Treating Domestic Wastewater: Rational Criteria for Model Use. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **5** (2006) 57-71.

141. J.M.S. Cabral, J. Tramper: Bioreactor design. In: A.J.J. Straathof, P. Adlercreutz (Ed.): *Applied Biocatalysis*. Harwood Academic Publishers, Amsterdam, 2000.

142. S.P. Graef, J.F. Andrews: Stability and control of anaerobic digestion. *J. Water Pollut. Control Fed.* **46** (1974) 666-683.

143. L. Appels, J. Baeyens, J. Degrève, R. Dewil: Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Prog. Energ. Combust. Sci.* **34** (2008) 755-781.

144. C. Kleinstreuer, T. Poweigha: Dynamic simulator for anaerobic digestion process. *Biotechnol. Bioeng.* **24** (1982) 1941–1951.

145. R. Moletta, D. Verrier, G. Albagnac. Dynamic modelling of anaerobic digestion. *Water Res.* **20** (1986) 427-434.

146. P.H. Smith, F.M. Bordeaux, M. Goto, A. Shiralipour, A. Wilkie, J.F. Andrews, S. Ide, M.W. Bernett: Biological production of methane from biomass. In: W.H. Smith, J.R. Frank (Ed.) *Methane from Biomass: a System Approach*. Elsevier Applied Science, London, 1988, 291-334.

147. J.D. Bryers: Structured modeling of the anaerobic digestion of biomass particulates. *Biotechnol. Bioeng.* **27** (1985) 638-649.

148. H. Siegrist, D. Renggli, W. Gujer: Mathematical Modelling of Anaerobic Mesophilic Sewage Sludge Treatment. *Water Sci. Technol.* **27** (1993) 25-36.

149. F.E. Mosey: Mathematical Modelling of the Anaerobic Digestion Process: Regulatory Mechanisms for the Formation of Short-Chain Volatile Acids from Glucose. *Water Sci. Technol.* **15** (1983) 209-232.

150. D.J. Costello, P.F. Greenfield, P.L. Lee: Dynamic modelling of a single-stage high-rate anaerobic reactor – I. Model derivation. *Water Res.* **25** (1991) 847-858.

151. G. Kiely, G. Tayfur, C. Dolan, K. Tanji: Physical and mathematical modelling of anaerobic digestion of organic wastes. *Water Res.* **31** (1997) 534-540.

152. L.Ya. Lokshina, V.A. Vavilin: Kinetic analysis of the key stages of low temperature methanogenesis. *Ecol. Model.* **117** (1999) 285-303.

153. A. Nopharatana, P.C. Pullammanappallil, W.P. Clarke: Kinetics and dynamic modelling of batch anaerobic digestion of municipal solid waste in a stirred reactor. *Waste Manage.* **27** (2007) 595–603.

154. R.F.F. Pontes, J.M. Pinto: Analysis of integrated kinetic and flow models for anaerobic digesters. *Chem. Eng. J.* **122** (2006) 65–80.

155. H. Siegrist, D. Vogt, J.L. Garcia-Heras, W. Gujer: Mathematical Model for Meso- and Thermophilic Anaerobic Sewage Sludge Digestion. *Environ. Sci. Technol.* **36** (2002) 1113–1123.

156. S.W. Sötemann, N.E. Ristow, M.C. Wentzel, G.A. Ekama: A steady state model for anaerobic digestion of sewage sludges. *Water SA* **31** (2005) 511–528.

157. IEE, The State of Renewable Energies in Europe, 11th EurObserv'ER Report, Paris, France, 2011.

158. IEA, World Energy Outlook 2010, International Energy Agency, Paris, France, 2010.

159. http://www.hera.hr

160. The Sixth Environment Action Programme of the European Community 2002-2012, European Commission, http://ec.europa.eu/environment/newprg/strategies_en.htm

161. Directive on the promotion of the use of energy from renewable sources (2009/28/EC)

162. Strategija energetskog razvoja Republike Hrvatske (NN 130/09), Hrvatski sabor, Zagreb, 2009.

163. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives

164. Strategija gospodarenja otpadom Republike Hrvatske (NN 130/05), Hrvatski sabor, Zagreb, 2005.

165. IPCC, 2007: Summary for Policymakers. Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. In: B. Metz, O.R. Davidson, P.R. Bosch, R. Dave, L.A. Meyer (Ed.), Cambridge, University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007.

166. Odluka o prihvaćanju Petog nacionalnog izvješća Republike Hrvatske prema Okvirnoj konvenciji Ujedinjenih naroda o promjeni klime (NN 24/10), Vlada Republike Hrvatske, Zagreb, 2010.

167. APHA (American Public Health Association): Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (20th ed.), Washington DC, USA, 1998.

168. ISO 14235: Soil quality - Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation, 1998.

169. J.T. O'Rourke: *Kinetics of Anaerobic Treatment at Reduced Temperatures*. PhD Thesis, Department of Civil Engineering, Stanford University, Stanford, 1968.

170. S.V. Kalyuzhnyi, V.V. Fedorovich: Mathematical modelling of competition between sulphate reaction and methanogenesis in anaerobic reactor. *Bioresource Technol.* **65** (1998) 227-242.

171. N.E Ristow, G.S. Hansford: Modelling of a falling sludge bed reactor using AQUASIM. *Water SA* **27** (2001) 445-454.

172. SCIENTISTS handbook, (Micromath®), Salt Lake City, 1986-1995.

173. N. Venetsaneas, G. Antonopoulou, K. Stamatelatou, M. Kornaros, G. Lyberatos: Using cheese whey for hydrogen and methane generation in a two-stage continuous process with alternative pH controlling approaches. *Bioresource Technol.* **100** (2009) 3713-3717.

174. J. Biswas, R. Chowdhury, P. Bhattacharya: Kinetic studies of biogas generation using municipal waste as feed stock. *Enzyme Microb. Tech.* **38** (2006) 493-503.

175. G-L. Tang, J. Huang, Z-J. Sun, Q-q. Tang, C-h. Yan, G-q. Liu: Biohydrogen production from Cattle Wastewater by Enriched Anaerobic Mixed Consortia: Influence of Fermentation Temperature and pH. *J. Biosci. Bioeng.* **106** (2008) 80-87.

176. G.N. Demirer, S. Chen: Two-phase anaerobic digestion of unscreened dairy manure. *Process Biochem.* **40** (2005) 3542-3549.

177. Budiyono, I.N. Widiasa, S. Johari, Sunarso: The Kinetic of Biogas Production Rate from Cattle Manure in Batch Mode. *Int. J. Chem. Biol. Eng.* **3** (2010) 39-44.

178. L. Neves, R. Oliveira, M.M. Alves: Co-digestion of cow manure, food waste and intermittent input of fat. *Bioresource Technol.* **100** (2009) 1957-1962.

179. J.A. Siles, J. Brekelmans, M.A. Martín, A.F. Chica, A. Martín: Impact of ammonia and sulphate concentration on thermophilic anaerobic digestion. *Bioresource Technol.* **101** (2010) 9040-9048.

180. J. Palatsi, M. Laureni, M.V. Andrés, X. Flotats, H.B. Nielsen, I. Angelidaki: Strategies for recovering inhibition caused by long chain fatty acids on anaerobic thermophilic biogas reactors. *Bioresource Technol.* **100** (2009) 4588-4596.

181. M. Kim, C.Y. Gomec, Y. Ahn, R.E. Speece: Hydrolysis and acidogenesis of particulate organic material in mesophilic and thermophilic anaerobic digestion. *Environ. Technol.* **24** (2003) 1183-1190.

182. D. Bolzonella, C. Cavinato, F. Fatone, P. Pavan, F. Cecchi: High rate mesophilic, thermophilic, and temperature phased anaerobic digestion of waste activated sludge: A pilot scale study. *Waste Manage.* **32** (2012) 1196-1201.

183. L. Kardos, Á. Juhász, Gy. Palkó, J. Oláh, K. Barkács, Gy. Záray: Comparing of mesophilic and thermophilic anaerobic fermented sewage sludge based on chemical and biochemical tests. *Appl. Ecol. Env. Res.* **9** (2011) 293-302.

184. S.P. Singh, P. Prerna: Review of recent advances in anaerobic packed-bed biogas reactors. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **13** (2009) 1569-1575.

185. C. Tricase, M Lombardi: State of the art and prospects of Italian biogas production from animal sewage: Technical-economic cosiderations. *Renewable Energ.* **34** (2009) 477-485.

186. E. Comino, M. Rosso, V. Riggio: Development of a pilot scale anaerobic digester for biogas production from cow manure and whey mix. *Bioresource Technol.* **100** (2009) 5072-5078.

187. A. Hublin, T. Ignjatić Zokić, B. Zelić: Optimization of biogas production from co-digestion of whey and cow manure. *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 2012, prihvaćen za objavljivanje

188. J. Biswas, R. Chowdhury, P. Bhattacharya: Mathematical modeling for the prediction of biogas generation characteristics of an anaerobic digester based on food/vegetable residues. *Biomass Bioenerg.* **31** (2007) 80-86.

189. A. Hublin, B. Zelić: Modelling of the whey and cow manure co-digestion process. *Waste Mange. Res*. 2012, prihvaćen za objavljivanje

190. M.J. Cuetos, C. Fernández, X. Gómez, A. Morán: Anaerobic Co-digestion of Swine Manure with Energy Crop Residues. *Biotechnol. Bioprocess Eng.* **16** (2011) 1044-1052.

191. I. López, L. Borzacconi: Modelling of slaughterhouse solid waste anaerobic digestion: Determination of parameters and continuous reactor simulation. *Waste Manage.* **30** (2010) 1813-1821.

192. J. Palatsi, J. Illa, F.X. Prenafeta-Boldú, M. Laureni, B. Fernandez, I Angelidaki, X. Flotats: Long-chain fatty acids inhibition and adaptation process in anaerobic thermophilic digestion: Batch tests, microbial community structure and mathematical modelling. *Bioresource Technol.* **101** (2010) 2243-2251.

193. T. Hori, S. Haruta, Y. Ueno, M. Ishii, Y. Igarashi: Dynamic transition of a methanogenic population in response to the concentration of volatile fatty acids in a thermophilic anaerobic digester. *Appl. Environ. Microb.* **72** (2006) 1623–1630.

194. J. Palatsi, M. Viñas, M. Guivernau, B. Fernandez, X. Flotats: Anaerobic digestion of slaughterhouse waste: Main process limitations and microbial community interactions. *Bioresource Technol.* **102** (2011) 2219-2227.

195. K. Boe, I Angelidaki: Serial CSTR digester configuration for improving biogas production from manure. *Water Res.* **43** (2009)166-172.

196. T. Spachos, A. Stamatis: Thermal analysis and optimization of an anaerobic treatment system of whey. *Renew. Energ.* **36** (2011) 2097-2105.

197. C. Cavinato, F. Fatone, D. Bolzonella, P. Pavan: Thermophilic anaerobic co-digestion of cattle manure with agro-wastes end energy crops: Comparison of pilot and full scale experiences. *Bioresource Technol.* **101** (2010) 545-550.

198. S. Baldwin, A. Lau, M. Wang: *Development of a Calculator for the Techno-economic Assessment of Anaerobic Digestion Systems*, Final Report Submitted to BC Ministry of Agriculture and Land and BC Life Sciences, Chemical and Biological Engineering University of British Columbia, Vancouver, BC, 2009.

199. E. Comino, V.A. Riggio, M. Rosso: Biogas production by anaerobic co-digestion of cattle slurry and cheese whey. *Bioresource Technol.* **114** (2012) 46-53.

200. D.R. Schneider, M. Kirac, A. Hublin: Cost-effectiveness of GHG emission reduction measures and energy recovery from municipal waste in Croatia. *Energy* 2012, http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2012.02.008

201. L. Scholz, A. Meyer-Aurich, D. Kirschake: Greenhouse Gas Mitigation Potential and Mitigation Costs of Biogas Production in Brandenburg, Germany. *AgBioForum* **14** (2011) 133-141.

9. PRILOZI

9.1 Popis simbola i skraćenica

9.1.1 Popis simbola

A	Arrheniusova konstanta ($dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$)
C:N	omjer udjela ugljika i dušika ($g\ g^{-1}$)
c	koncentracija ($g\ dm^{-3}$)
E_a	energija aktivacije ($kJ\ mol^{-1}$)
k	konstanta brzine reakcije (h^{-1}, d^{-1})
K_i	konstanta inhibicije ($g\ dm^{-3}$)
K_S	konstanta zasićenja supstratom ($g\ dm^{-3}$)
m	kinetički parametar održavanja (h^{-1})
q_V	volumni protok ($dm^3\ h^{-1}$)
r	brzina reakcije po jedinici volumena ($g\ dm^{-3}\ h^{-1}$).
R	opća plinska konstanta ($8{,}314\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$)
t	vrijeme (h)
T	temperatura (ºC)
V	volumen tekuće faze u reaktoru (dm^3)
V'	specifični volumen ($dm^3\ dm^{-3}$)
Y	iskorištenje ($g\ g^{-1}$)
μ	specifična brzina rasta biomase (h^{-1})
μ_{MAX}	maksimalna specifična brzina rasta biomase (h^{-1})
φ	volumni udio (%)
w	maseni udio (%)

9.1.2 Popis skraćenica

A	octena kiselina
ADM1	*Anaerobic Digestion Model No1*
AK	aminokiseline
B	maslačna kiselina
C	celuloza
DMK	dugolančane masne kiseline
E	etanol

G	glukoza
H	hidroliza
HMK	hlapive masne kiseline
HT	hlapiva tvar
K	kiseline
KR	kotlasti reaktor
KRFS	kolonski reaktor s fluidiziranim slojem
KRNBR	kolonski reaktor s nepokretnim biokatalizatorom i recirkulacijom
KRPNB	kolonski reaktor s proširenim nepokretnim biokatalizatorom
L	lipidi
LAK	laktoza
LK	mliječna kiselina
MK	masne kiseline
P	produkt
P	proteini
PHR	protočni hibridni reaktor
PKR	protočni kotlasti reaktor
PKRF	polu-kontinuirani reaktor s dodatkom flokulanata
PKRM	protočni kotlasti reaktor s miješanjem
PP	propionska kiselina
PRSM	protočni reaktor sa slojem mulja
PSRNS	protočni stacionarni reaktor s nepokretnim slojem
S	supstrat
S	šećeri
ST	suha tvar
TS	toksični spojevi
U	ugljikohidrati
V	valerijanska kiselina
X	biomasa

9.2 Tehno-ekonomski aspekti proizvodnje bioplina iz agro-industrijskog otpada

U zemljama Europske unije bioplin je najzastupljenije gorivo dobiveno iz biomase. U 2005. godini primarna proizvodnja energije iz biomase iznosila je više od $205.800 \cdot 10^9$ kJ, s godišnjim porastom oko $25.200 \cdot 10^9$ kJ. Oko 64 % energije dobiveno je iskorištavanjem energetskih svojstava odlagališnog plina, 19 % razgradnjom komunalnog i industrijskog otpada, a 17 % kodigestijom agro-industrijskog otpada. Njemačka i Velika Britanija su vodeće zemlje u proizvodnji i iskorištavanju bioplina.[185] U Njemačkoj je krajem 2011. godine bilo instalirano oko 8.800 bioplinskih postrojenja, od čega oko 7.000 poljoprivrednih, prosječne snage 400 kW.

U Hrvatskoj je nekoliko bioplinskih postrojenja za kodigestiju agro-industrijskog otpada ukupne snage 5,15 MW steklo status povlaštenog proizvođača električne energije. Realizacija projekata proizvodnje i iskorištavanja bioplina investicijski je vrlo zahtjevan zadatak, čija financijska opravdanost ovisi o mogućnosti dobivanja poticajne otkupne cijene za proizvedenu energiju, kao i o mogućnosti kreditiranja izgradnje postrojenja. Postojeći tarifni sustav (NN 63/12) čini veličinu postrojenja od 300 kW najpovoljnijom za investitora. Na većini farmi pojavljuje se problem nedostatka supstrata, koji bi se mogao prevladati podizanjem centraliziranih bioplinskih postrojenja. Time bi se smanjili investicijski troškovi i raspodijelio rizik poslovanja u usporedbi s investiranjem u više malih postrojenja.

Profitabilna bioplinska postrojenja su ona u kojima se povrat investicije ostvaruje u razdoblju 4 - 7 godina, što se može ostvariti korištenjem poticajne cijene za otkup električne energije iz obnovljivih izvora.[185]

U tablici 9.1 prikazani su investicijski troškovi, pogonski troškovi i troškovi održavanja te prihodi koji se ostvaruju prodajom električne energije proizvedene u bioplinskom postrojenju srednje veličine.[197] Kodigestija goveđe gnojovke i kukuruzne siraže provodi se pri 55 ºC uz proizvodnju bioplina od 10.200 m^3 d^{-1}. Troškovi investicije procijenjeni su na 3.000.000 € (uključujući troškove investicije za dva digestora ukupnog volumena 5.000 m^3 i kogeneracijskog postrojenja snage 1 MW). Ostvarivanjem prihoda od prodaje električne energije, uz korištenje poticajne cijene za otkup električne energije (0,22 € kWh^{-1}) povrat investicije ostvaruje se u roku od 2,5 godine.

Tablica 9.1 Procjena troškova i prihoda za bioplinsko postrojenje srednje veličine[197]

Troškovi investicije	€	3.000.000
Proizvodnja bioplina	$m^3\ d^{-1}$	10.200
Proizvodnja električne energije	MWh god^{-1}	8.789
Poticajna cijena za otkup električne energije	€ kWh^{-1}	0,22
Prihodi od prodaje električne energije	€ god^{-1}	1.933.473
Troškovi održavanja kogeneracijskog postrojenja	€ kWh^{-1}	0,01
	€ god^{-1}	87.885
Troškovi osoblja	€ god^{-1}	70.000
Troškovi za dobavu i pripremu supstrata	€ god^{-1}	420.000
Troškovi za korištenu električnu energiju	€ god^{-1}	52.000
Ostali troškovi	€ god^{-1}	90.000
Ukupni pogonski troškovi i troškovi održavanja	€ god^{-1}	719.885

Tehno-ekonomskom analizom procesa kodigestije goveđe gnojovke i različitih vrsta agro-industrijskog otpada[198] koji uključuju različite izvedbe digestora, sastav reakcijske smjese te hidrauličko vrijeme zadržavanja supstrata u reaktoru, pokazalo se da je najučinkovitiji proces kodigestije postignut u protočnom kotlastom reaktoru, s reakcijskom smjesom koja sadrži 80 % goveđe gnojovke i 20 % otpadaka hrane, u digestoru volumena 1.261 m^3, uz hidrauličko vrijeme zadržavanja od 25 dana. Od ekskremenata 450 goveda dnevno se proizvodi 910 kg metana, uz prinos bioplina od 58 $dm^3\ kg^{-1}$ vlažnog supstrata. Proizvedena masa metana dovoljna je za proizvodnju 1.981.000 kWh god^{-1} toplinske energije i 1.833.000 kWh god^{-1} električne energije.

U cilju uspodredbe s procesom kodigestije smjese koja sadrži 90 % goveđe gnojovke i 10 % sirutke, pretpostavljeno je bioplinsko postrojenje instalirane snage 300 kW u kojemu će se obrađivati ekskrementi s farme 450 uvjetnih grla goveda, u kotlastom reaktoru pri 55 ºC. Iz dobivenih rezultata o prinosu bioplina u iznosu od 20,7 $dm^3\ kg^{-1}$ vlažnog supstrata i volumnog udjela metana u proizvedenom bioplinu koji iznosi 79 % (tijekom 45 dana provedbe procesa) procijenjeno je da se dnevno može proizvesti 2.500 kg metana, uz maximalnu proizvodnju od 6.670 kWh električne energije. Analizom se pokazalo da je pretpostavljeno postrojenje profitabilno, uz ostvarenu neto sadašnju vrijednost u iznosu od 773.757 € te internu stopu profitabilnosti projekta od 11,2 % (uz diskontnu stopu od 6 %). Rezultati ekonomske analize prikazani su u tablici 9.2.

Tablica 9.2 Ekonomska analiza kodigestije smjese goveđe gnojovke i otpadaka hrane[198] te smjese goveđe gnojovke i sirutke

Kodigestija smjese koja sadrži 80 % goveđe gnojovke i 20 % otpadaka hrane		
Prinos bioplina	$dm^3\ kg^{-1}$ vlažnog supstrata	57,8
Proizvodnja metana	$kg\ d^{-1}$	910
Kogeneracija		
Proizvodnja toplinske energije	$kWh\ god^{-1}$	1.981.000
Proizvodnja električne energije	$kWh\ god^{-1}$	1.833.000
Troškovi		
Investicijski troškovi	€	647.731
Pogonski troškovi i troškovi održavanja	$€\ god^{-1}$	34.978
Prihodi od prodaje električne energije	$€\ god^{-1}$	131.976
Prihodi od prodaje digestata	$€\ god^{-1}$	2.760
Pokazatelji profitabilnosti		
Neto sadašnja vrijednost projekta	€	-65.597
Interna stopa profitabilnosti projekta	%	6,5
Kodigestija smjese koja sadrži 90 % goveđe gnojovke i 10 % sirutke		
Prinos bioplina	$dm^3\ kg^{-1}$ vlažnog supstrata	20,7
Proizvodnja metana	$kg\ d^{-1}$	2.500
Proizvodnja električne energije	$kWh\ god^{-1}$	2.400.000
Troškovi		
Investicijski troškovi	€	2.250.000
Pogonski troškovi i troškovi održavanja	$€\ god^{-1}$	252.500
Prihodi od prodaje električne energije	$€\ god^{-1}$	454.400
Prihodi od prodaje digestata	$€\ god^{-1}$	33.333
Pokazatelji profitabilnosti		
Neto sadašnja vrijednost projekta	€	773.757
Interna stopa profitabilnosti projekta	%	11,2

Novčanim tokom provodi se dinamička ocjena likvidnosti i profitabilnosti projekta. Cilj ocjene profitabilnosti ili ekonomske ocjene s gledišta projekta je u tome da se procijeni da li je njegova imovina povećana ili smanjena, kad se uzme u obzir cijeli vijek projekta, bez obzira na kretanje u pojedinim godinama. U tu svrhu se u dinamičkom pristupu ocjeni koriste metoda neto sadašnje vrijednosti projekta, metoda interne stope profitabilnosti projekta ili metode razdoblja povrata investicijskih ulaganja.[196,197] Pozitivna vrijednost neto sadašnje vrijednosti te veća vrijednost interne stope profitabilnost projekta od procijenjene diskontne stope pokazatelji su profitabilnosti projekta.

ŽIVOTOPIS

Andrea Hublin rođena je 04. 07. 1969. godine u Varaždinu, Republika Hrvatska. Nakon završenog srednjoškolskog obrazovanja u Varaždinu, 1987/88. godine upisala je Tehnološki fakultet u Zagrebu, PJ Varaždin (VI stupanj) te nakon obrane diplomskog rada 1989. godine nastavila studij na VII stupnju Tehnološkog fakulteta u Zagrebu, studij Tekstilna tehnologija. Na oba studija dobila je nagradu Fakulteta kao najbolji student. Diplomirala je u studenom 1992. godine na Tekstilno-tehnološkom fakultetu u Zagrebu.

Nakon završenog fakulteta radila je 2 godine u dd VIS Varaždin. 1995. godine upisala je poslijediplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Iste godine počela je raditi na tom fakultetu, a magistarski rad "Studij enzimskog procesa razgradnje kolagenske sirovine", izrađen pod mentorstvom dr. sc. Đurđe Vasić-Rački, red. prof., obranila je 14. veljače 2000. godine.

Od 2003. godine radi u tvrtki EKONERG – Institut za energetiku i zaštitu okoliša d.o.o., a trenutno na poziciji vodećeg konzultanta obavlja poslove koordiniranja projektima iz područja zaštite atmosfere, klimatskih promjena i drugih srodnih područja u zaštiti okoliša.

Autor je tri znanstvena rada u CC časopisima, od kojih je jedan iz područja disertacije, uz još dva rada iz područja disertacije koji su prihvaćeni za objavljivanje, dva znanstvena rada u drugim časopisima, sedam znanstvenih radova u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom te deset drugih radova u zbornicima skupova s međunarodnom i domaćom recenzijom.