

# Utjecaj sastava bioplina na troškove kogeneracije

---

**Nadarević, Mato**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2021**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:*

**Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Agrobiotechnical Sciences Osijek /  
Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Fakultet agrobiotehničkih znanosti Osijek**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:151:568591>

*Rights / Prava:* [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-20**



Sveučilište Josipa Jurja  
Strossmayera u Osijeku

**Fakultet  
agrobiotehničkih  
znanosti Osijek**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Agrobiotechnical  
Sciences Osijek - Repository of the Faculty of  
Agrobiotechnical Sciences Osijek](#)



**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU**  
**FAKULTET AGROBIOTEHNIČKIH ZNANOSTI OSIJEK**

Mato Nadarević

Diplomski sveučilišni studij Mehanizacija

**UTJECAJ SASTAVA BIOPLINA NA TROŠKOVE**  
**KOGENERACIJE**

**Diplomski rad**

**Osijek, 2021.**

**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU**  
**FAKULTET AGROBIOTEHNIČKIH ZNANOSTI OSIJEK**

Mato Nadarević

Diplomski sveučilišni studij Mehanizacija

**UTJECAJ SASTAVA BIOPLINA NA TROŠKOVE**  
**KOGENERACIJE**

**Diplomski rad**

Povjerenstvo za ocjenu i obranu diplomskog rada:

1. izv.prof.dr.sc. Ivan Plaščak, predsjednik
2. prof.dr.sc. Davor Kralik, mentor
3. prof.dr.sc. Goran Heffer, član

**Osijek, 2021.**

# SADRŽAJ

|  |     |
|--|-----|
| 1. UVOD .....  | 1.  |
| 1.1. Predmet i ciljevi istraživanja .....                                      | 3.  |
| 2. PREGLED LITERATURE .....  | 4.  |
| 2.1. Anerobna digestija .....  | 4.  |
| 2.1.1. Povijest anaerobne digestije .....                                      | 5.  |
| 2.2. Faze anaerobne digestije .....  | 7.  |
| 2.2.1. Hidroliza .....   | 9.  |
| 2.2.2. Acidogeneza .....   | 9.  |
| 2.2.3. Acetogeneza .....   | 10. |
| 2.2.4. Metanogeneza .....  | 10. |
| 2.3. Bioplin .....   | 11. |
| 3. MATERIJAL I METODE .....  | 14. |
| 3.1. Bioplinsko postrojenje .....  | 14. |
| 3.1.1. Pribvatna jedinica .....  | 17. |
| 3.1.2. Sustav punjenja .....   | 18. |
| 3.1.3. Fermentor .....   | 18. |
| 3.1.4. Spremnik za plin .....  | 22. |
| 3.1.5. Motor .....   | 23. |
| 3.2. Energija Gradec d.o.o. bioplinska postrojenja „Mitrovac“ i „Popovac“ .... | 23. |
| 3.3. Supstrati .....   | 27. |
| 3.3.1. Predtretman ulazne sirovine .....                                       | 30. |
| 3.4. Čišćenje i podizanje kvalitete bioplina .....                             | 31. |
| 3.4.1. Sušenje bioplina .....  | 37. |

|  |     |
|--|-----|
| 3.4.2. Uklanjanje sumporovodika .....  | 37. |
| 4. REZULTATI .....                     | 41. |
| 5. RASPRAVA .....                      | 47. |
| 6. ZAKLJUČAK .....                     | 49. |
| 7. POPIS LITERATURE .....              | 51. |
| 8. SAŽETAK .....                       | 54. |
| 9. SUMMARY .....                       | 55. |
| 10. POPIS TABLICA .....                | 56. |
| 11. POPIS SLIKA .....                  | 57. |
| 12. POPIS GRAFIKONA .....              | 59. |
| TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA ..... | 60. |
| BASIC DOCUMENTATION CARD .....         | 61. |

## 1. UVOD

Čovjekovim višestoljetnim neodgovornim iskorištavanjem Zemljinih resursa došlo je do ugroze ekosustava te kontinuiranog naglog rasta emisije stakleničkih plinova. Promatrajući to zaključuje se da je potrebno pronaći adekvatno rješenje za zaštitu i očuvanje ekosustava i što je moguće bolji oporavak prirodnih resursa. Obnovljivi izvori energije su jedno od mogućih rješenja postojeće eko krize i alternativna zamjena za sve manje dostupne neobnovljive prirodne izvore energije.

Razvoj obnovljivih izvora energije važan je iz nekoliko razloga: važna uloga u smanjenju emisije ugljičnog dioksida CO<sub>2</sub> u atmosferu; obveza RH u zamjeni konvencionalne energije s obnovljivim izvorima energije te na taj način povećanje energetske održivosti sustava; pomaže u poboljšavanju sigurnosti dostave energije na način da smanjuje ovisnost o uvozu energetskih sirovina i električne energije. (Brdarić i sur., 2009.)



Slika 1. Zagađivanje rafinerije nafte

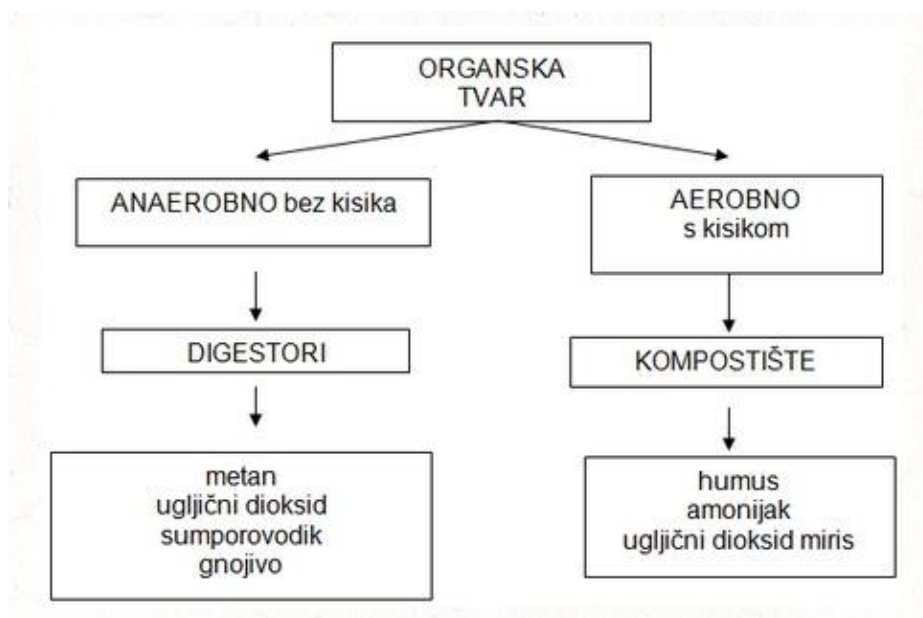
Izvor: <https://www.fiuman.hr/rafinerija-nafte-rijeka-upozorava-na-mogucnost-pojacane-buke-i-dimljenja-sve-do-uskrsa/>

Proizvodnja i korištenje bioplina iz anaerobne digestije AD ima pozitivan učinak na okoliš i društveno-gospodarske koristi za društvo u cjelini kao i za uključene poljoprivrednike. Iskorištavanje unutarnjeg vrijednosnog lanca bioplina poboljšava lokalne gospodarske uvjete i osigurava radna mjesta u ruralnim područjima te povećava kupovnu moć u regiji. Samim time poboljšava životni standard i doprinosi ekonomskom i socijalnom razvoju. (Al Seadi i sur., 2009.)

Uranjek i sur. (2007.) navode kao je pravilnim gospodarenjem organskog gnoja moguće smanjiti zagađenja okoliša, a istovremeno proizvesti energiju i ostvariti dobit. Smanjivanje potrošnje energenata fosilnog porijekla, za koje se smatra da su najveći izvori zagađenja okoliša, moglo bi se postići većim korištenjem energije iz obnovljivih izvora. U stočarskoj proizvodnji veliki, a neiskorišteni potencijal za proizvodnju energije akumulirani su u stajskom gnoju i poljoprivrednoj biomasi.

Bioplin kao alternativni izvor energije ima veliki potencijalni izvor energije. Dobiveni bioplin se najčešće koristi kao izvor za dobivanje toplinske ili električne energije koja se dobiva izgaranjem u plinskim motorima, kotlovima i turbinama, te zbog svoje velike energetske vrijednosti može biti adekvatna zamijena za fosilna goriva. (Majkovčan, 2012.)

Bioplin je mješavina plinova metana, ugljikovog dioksida, dušika, vodika i vodikovog sulfida. Nastaje procesom anaerobne digestije u kojem raznovrsni anaerobni mikroorganizmi u anaerobnim uvjetima (bez prisutnosti kisika) razlažu kompleksne organske spojeve do jednostavnijih elemenata. Završni proizvodi anaerobne digestije su bioplin - obnovljivi izvor energije koji ima široku lepezu mogućih primjena, te se može pretvoriti u električnu, toplinsku, mehaničku i elektromagnetsku energiju, te digestat - ostatak iz bioplinске proizvodnje koji se koristi kao gnojivo. (Špicnagel, 2014.)



Slika 2. Razlika u procesu razlaganja

Izvor: <https://www.obnovljivi.com/energija-bioplina/588-ovo-sve-morate-znati-bioplin>

## **1.1. Predmet i ciljevi istraživanja**

Cilj ovog diplomskog rada je analizirati promjene troškova održavanja s obzirom na vrstu supstrata i dobivene kvalitete bioplina iz tih supstrata. Analiza se temelji na statističkim podacima doziranja sirovine i mjerene količine i sastava bioplina u vremenskom roku dvije godine na bioplinskim postrojenjima Mitrovac i Popovac.

Predmet istraživanja je također otkrivanje uzroka mogućih zastoja i kvarova na postrojenju, te vrste kvarova koji se pojavljuju. Nadalje, utvrdit će se djelotvorne metode i postupci s ciljem sprječavanja ili smanjivanja troškova kogeneracije.

U ovom radu navode se metode i značaj čišćenja i podizanje kvalitete bioplina, odnosno čišćenja sirovog bioplina za dobivanje kvalitetnog bioplina propisanog optimalnog sastava kako bi se izbjegli dodatni troškovi i poštivali jamstveni okviri proizvođača elemenata postrojenja, posebice dijelova plinskih motora.

Posebno je obrađen utjecaj sumporovodika koji u spoju s vodenom parom djeluje toksično i korozivno, te metode njegovog uklanjanja. Uspoređuju se različiti modeli „hranjenja“ na bioplinskim postrojenjima Mitrovac i Popovac, te količina i sastav dobivenog bioplina.



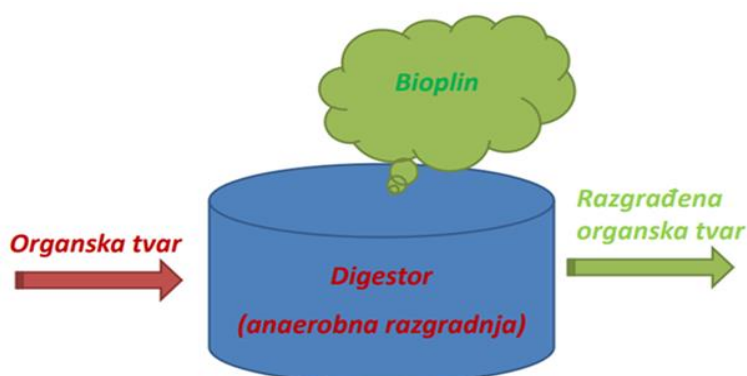
## 2. PREGLED LITERATURE

### 2.1. Anerobna digestija

Anaerobna fermentacija je biokemijski proces u kojem određene vrste bakterija razgrađuju biomasu u anaerobnim uvjetima. Velik broj bakterija, koje djeluju zajednički, u nekoliko stupnjeva prevode biološki materijal u bioplin. Anaerobne bakterije jedne su od najstarijih živih organizama na zemlji. Izuzev drveta, koji sadrži neprobavljive sastojke poput lignina, ove bakterije mogu razgraditi gotovo sav biološki materijal. (Krička i sur., 2009.)

Omerdić (2020.) navodi prednosti anaerobne digestije:

- odsutnost mirisa (farme ne moraju biti dislocirane);
- dobivanje visokokvalitetnog gnojiva (smanjeno korištenje umjetnih gnojiva);
- dobivanje bioplina (struja, grijanje);
- čista voda (vraćanje u proces digestije).



Slika 3. Shema anaerobne razgradnje

Izvor: Schauperl (2013.)

Anaerobna digestija je proces u kojem se organska materija razgrađuje mehanički i kemijski. Kako bi postigli da se taj proces što bolje odvija trebamo biomasu što bolje usitniti te ju sterilizirati i pasterizirati kako bi se uništili svi mikroorganizmi koji nisu poželjni u procesu proizvodnje bioplina. Kemijskim putem supstrat koji služi za dobivanje bioplina razlaže se na sve jednostavnije spojeve, te u svakom od procesa sudjeluju različite vrste mikroorganizama. Sve to se odvija u velikim spremnicima koji se još nazivaju digestori. Razgradnja koja se odvija u digestorima uglavnom traje oko 20-ak dana, ako se

temperatura u digestoru održava u rasponu od 40-55 °C. Kako bi postigli što bolje uvjete za proizvodnju plina bitno je redovito miješanje smjese, te atmosfera bez prisustva kisika. U suprotnom nema razvitka metanskih bakterija.

Procesom anaerobne digestije stvara se obnovljivi izvor energije čime se postiže dvostruki pozitivni učinak na smanjivanje emisije stakleničkih plinova. Zbog upotrebe bioplina smanjuje se upotreba fosilnih goriva i time se reducira emisija stakleničkih plinova nastala njihovim izgaranjem. Te hvatanjem nekontroliranih emisija metana i dušikova oksida u digestoru smanjuje se njihova emisija u atmosferu. Procjenjuje se da bi se anaerobnom digestijom metana moglo smanjiti njegova emisija za 13,24 milijuna t / god., a upotrebom bioplina umjesto fosilnih goriva i drva za ogrjev smanjila bi se emisija CO<sub>2</sub> za dodatnih 90 milijuna t / god. pa ukupno smanjenje stakleničkih plinova zbog upotrebe bioplina iznosi 420 milijuna t / god. CO<sub>2</sub> ekvivalenta. (<http://www.gtz.de/de/dokumente/en-biogas-volume3.pdf>)

#### 2.1.1. Povijest anaerobne digestije

Neki zapisi pokazuju da se proizvod anaerobne digestije organske mase - bioplin, koristio još u Asiriji u 10. st. prije n. e., i u Perziji u 16. st. prije n. e. Jan Baptista van Helmont je još u 17. st. prvi ustvrdio i dokumentirao da se bioplin može dobiti prilikom procesa raspadanja organske mase. Alessandro Volta je 1776. utvrdio odnos između količine raspadnute mase i količine bioplina. Konačno 1808. Humphry Davy utvrđuje potrebu anaerobnog raspadanja organske mase za dobivanje bioplina. (Emić, 2011.)



Slika 4. Ilustracija povijesnog korištenja anaerobne digestije

Izvor: Schaperl (2013.)

Milić (2012.) navodi kako je u XVIII stoljeću bilo je poznato da se anaerobnom fermentacijom može dobiti plin sa visokim sadržajem metana i značajkama sličnim zemnom plinu. Za proces dobivanja bioplina zaslužni su mikroorganizmi - metanogene bakterije rodova: *Clostridium*, *Methanobacterium* i *Methanosarcina*.

Prvo dokumentirano postrojenje za proizvodnju bioplina izgrađeno u koloniji leproznih bolesnika u Bombaju, Indija 1859. godine. Istraživanja na usavršavanju procesa AD (anaerobne digestije) se nastavljaju i godine 1895. u Exeteru Engleska, pale se prve plinske svjetiljke koje koriste bioplin. Buswell i drugi tokom 1930. istražuju anaerobne organizme i uvjete u kojima oni razvijaju bioplin. U Europi osobito se razvijala AD tehnologija i sustavi tijekom II. svjetskog rata kada je vladala nestašica energenata. Kasnije je taj vid energije malo zapostavljen radi relativno jeftinih fosilnih goriva, a nakon 70-tih ponovno raste interes za bioplinske sustave. (Emić, 2011.)



Slika 5. Preteća bioplinskog postrojenja Indija

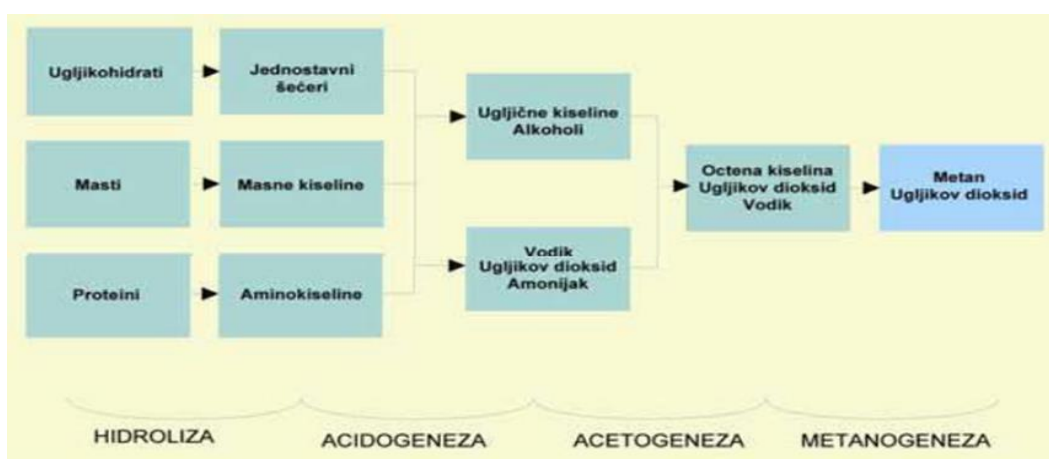
Izvor: [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

## 2.2. Faze anaerobne digestije

Omerđić (2020.) navodi kako se proces anaerobne digestije može podijeliti na pet koraka: Prvi je aerobno, jedan dio kisika ulazi u anaerobnu digestiju dodavanjem sirovine koja se podvrgnula fermentaciji. Dakle, prvo aerobne bakterije na ulazu potroše kisik, proizvedu ugljični dioksid i malo topline. To je ujedno i sva toplina koju razvije anaerobna digestija. Drugi korak su enzimi. U toj fazi anaerobne bakterije oslobađaju enzime koji razlažu složene organske molekule u jednostavnije molekule. Treći korak je kisela faza. Bakterije apsorbiraju „pojeđu“ još uvijek relativno velike i kompleksne molekule.

Prema Milić (2012.) biokemijski proces anaerobne fermentacije odvija se u četiri stupnja:

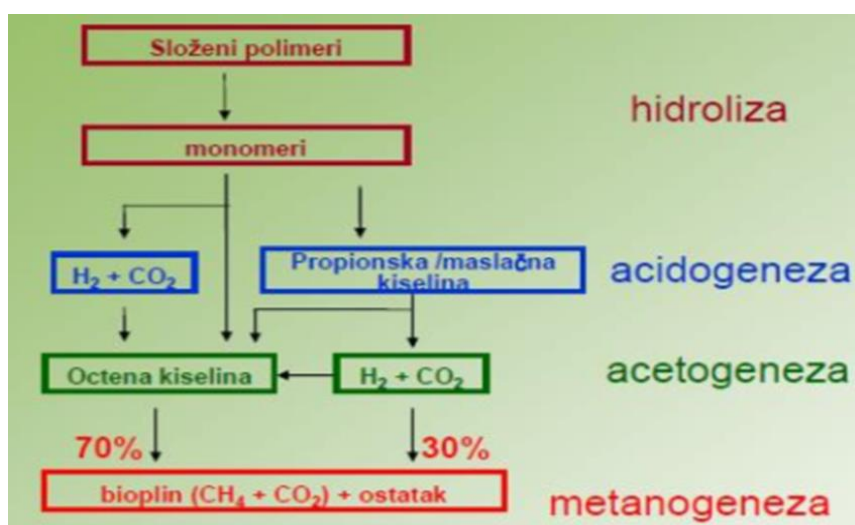
- 1.) Hidroliza se odvija pomoću hidrolitičkih i fermentativnih bakterija koje ugljikohidrate, bjelančevine i masti razgrađuju do šećera, aminokiselina i masnih kiselina;
- 2.) Acidogeneza je razgradnja šećera, aminokiselina, i masne kiseline pomoću acidogenih bakterija do hlapivih masnih kiselina, alkohola, vodika ( $H_2$ ), amonijaka ( $NH_3$ ) i ugljikovog dioksida ( $CO_2$ );
- 3.) Acetogeneza - produkti acidogeneze razgrađuju se u octenu kiselinu, vodik i ugljikov dioksid, pomoću acetogenih bakterija;
- 4.) Metanogeneza - metanogene bakterija razgrađju nastale produkte u metan i ugljikov dioksid, tj. nastaje bioplin.



Slika 6. Glavne faze u procesu nastanka bioplina

Izvor: Ivić i sur. (2018.)

Na proces anaerobne fermentacije utječe niz parametra koji svojim djelovanjem mogu dovesti do zaustavljanja procesa i nemogućnosti stvaranja metana. Parametri mogu djelovati inhibicijski - smanjena je biološka funkcija (primjer je akumulacija hlapljivih masnih kiselina) i toksično (primjer su teški metali). Prvi i osnovni korak pri proizvodnji je analiza sirovina koje će se koristiti. Osnovni čimbenici su sljedeći: pH, temperatura, vrsta i sastav sirovina, raspoloživost hranjivih tvari, brzina unosa organske tvari u reaktor, miješanje inhibirajuće komponente odnosno prisustvo toksičnih tvari. (www.consultare.com)



Slika 7. Proces anaerobne digestije

Izvor: Al Seadi i sur. (2009.)

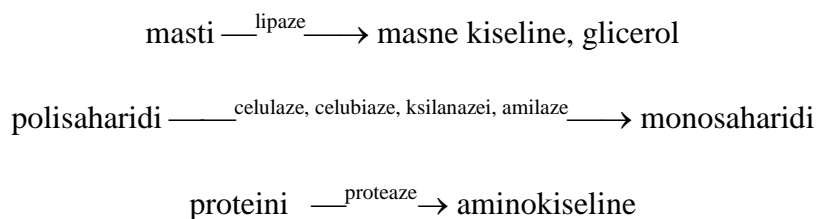
Ivić i sur. (2018.) navode parametre procesa anaerobne digestije:

- Temperatura: - psihofilni režim (<20 °C),
  - mezofilni režim (30-42 °C),
  - termofilni režim (43-55 °C);
- pH vrijednost: 5,5 - 8,5 (optimum 7-8);
- Amonijak - previsoka razina može dovesti do zaustavljanja procesa (glavni izvor u AD su bjelančevine);
- Elementi u tragovima: željezo, nikal, kobalt, selen, molibden, volfram (važni za rast i preživljavanje anaerobnih bakterija).

Proces još može zaustaviti prevelika koncentracija amonijaka unutar digestora, a to dolazi kao nusproizvod razgradnje bjelančevina, te za uspješnu anaerobnu digestiju razinu amonijaka potrebno je držati ispod kritične razine. Anaerobne bakterije su odgovorne za razgradnju supstrata. Fermentatori su bakterije rodova: *Clostridium*, *Methanobacterium* i *Methanosarcina*. Na rast i aktivnost bakterija snažno utječu količina kisika, temperatura, pH vrijednost, hranjive tvari, miješanje i dr. Metanogene bakterije su isključivo anaerobne i zbog toga se mora spriječiti dotok kisika u digestor.

### 2.2.1. Hidroliza

Joshua i sur. (2012.) navode kako hidroliza predstavlja prvu fazu procesa anaerobne digestije tijekom koje se polimeri razlažu na manje kemijske jedinice monomere i oligomere. Bjelančevine, masti i ugljikohidrati se pod utjecajem hidrolitičkih bakterija razlažu na monomere poput glukoze, glicerola, purina i sl. Bakterije luče hidrolitičke enzime koji ubrzavaju proces transformacije biopolimera u jednostavnije spojeve:



Opisani lančani procesi odvijaju se istodobno unutar fermentatora. Brzina cjelokupnog procesa razgradnje određena je brzinom odvijanja najsporije reakcije u lancu. U procesu hidrolize sudjeluje široki spektar bakterija koje izlučuju egzoenzime, koji razgrađuju čestice supstrata. Produkti hidrolize dalje razgrađuju (probavljaju) prisutne bakterije, koje ujedno koriste ove spojeve za vlastite metaboličke procese. (Al Seadi i sur., 2009.)

### 2.2.2. Acidogeneza

Monomeri i oligomeri nastali u fazi hidrolize se u sljedećoj fazi acidogeneze se razlažu na metanogene spojeve. Acidogene bakterije razgrađuju spojeve nastale hidrolizom na acetat, ugljikov dioksid i vodik (oko 70 %) te hlapljive masne kiseline i alkohole (oko 30 %).

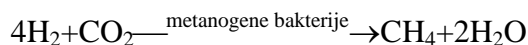
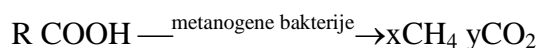
Acidogene bakterije razgrađuju ugljikove spojeve s jednim ugljikovim atomom (CO<sub>2</sub> i HCOOH) ili hidroliziraju spojeve s više ugljikovih atoma. U ovu grupu uvrstavaju se *Acetobacter spp.*, *Clostridium spp.*, *Lactobacillus spp.*, *Enterobacter spp* i *Bifidobacterium spp.* (Majkovčan, 2012. )

### 2.2.3. Acetogeneza

Tijekom acetogeneze se proizvodi fermentacije koji se ne mogu metanogenim bakterijama direktno transformirati u metan pretvaraju u metanogene spojeve. HMK i alkoholi oksidiraju u acetat, vodik i ugljikov dioksid. HMK koje imaju lance ugljika duže od dvije jedinice i alkohol s više od jedne molekule ugljika oksidiraju u acetate i vodik. Nastanak vodika povećava parcijalni tlak vodika u digestoru, što se može smatrati otpadnim proizvodom acetogeneze, jer inhibira metabolizam acetogenih bakterija. Tijekom metanogeneze vodik se transformira u metan. Procesi acetogeneze i metanogeneze uglavnom se odvijaju paralelno kao simbiotsko djelovanje dvije grupe organizama. (Al Seadi i sur., 2009.)

### 2.2.4. Metanogeneza

Završna faza procesa anaerobne digestije je metanogeneza u kojoj se acetati, vodik i ugljični dioksid pretvaraju u metan. Metanogeneza se odvija paralelno sa procesom acetogeneze, a predstavlja ključni korak u procesu anaerobne digestije. Većina metana nastaje iz acetata (70 %), a preostali dio sintezom vodika i ugljičnog dioksida prema jednadžbama (Omerdić, 2020.):

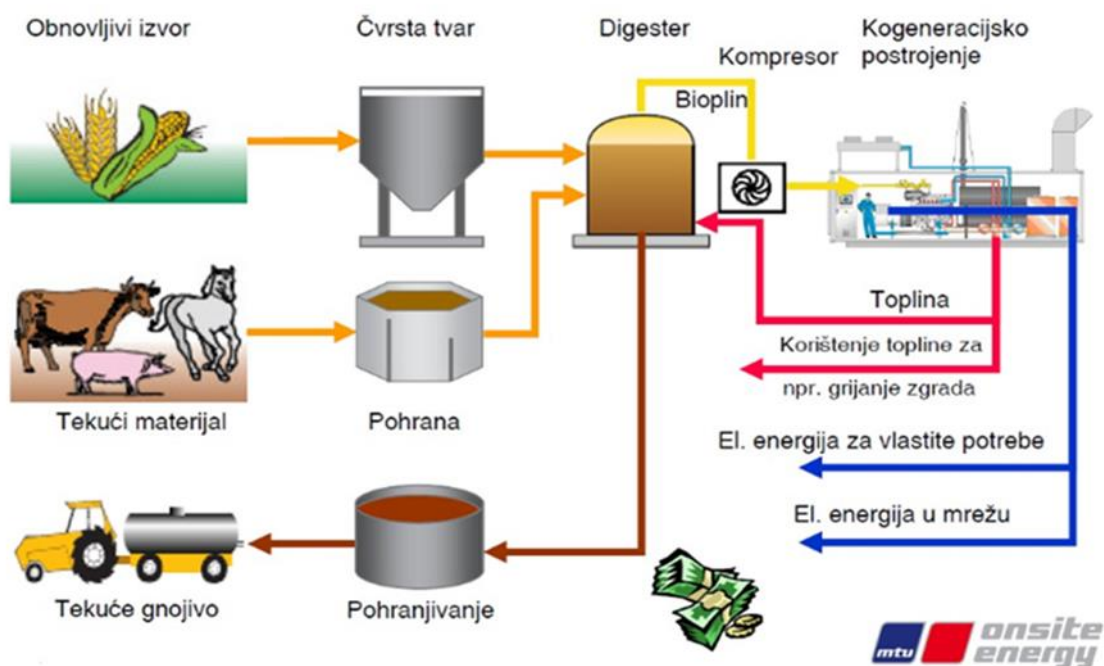


Metanogeneza je najsporija biokemijska reakcija u proizvodnji bioplina. Uvelike ovisi o uvjetima rada, odnosno uvjetima medija. Na uspješnost metanogeneze utječe niz čimbenika kao što su sastav sirovine, stupanj dopune digestora, temperatura i pH vrijednost supstrata. Pretrpavanje digestora, promjena temperature i povećani dotok kisika obično rezultiraju zaustavljanjem proizvodnje metana. (Al Seadi i sur., 2009.)

### 2.3. Bioplin

Po definiciji bioplina, kao biogoriva (Direktiva 2003/30EC-članak 2), bioplin je plinsko gorivo koje se proizvodi od biomase i/ili od biorazgradivog dijela otpada, koji se mogu pročistiti do kvalitete prirodnog plina, da bi se koristili kao biogorivo ili generatorski plin. (Milić, 2012.)

Bioplin je zapaljivi plin proizveden biološkim procesima, odnosno procesom anaerobne razgradnje ili fermentacije na niskim temperaturama bez prisustva zraka. Bioplin sadrži 55 - 80 % metana ( $\text{CH}_4$ ), 20 – 40 % ugljikovog dioksida ( $\text{CO}_2$ ), u tragovima sumporovodik ( $\text{H}_2\text{S}$ ) i ostale primjese. Anaerobna fermentacija ili razgradnja je od iznimne važnosti, jer dolazi do proizvodnje bioplina iz biomase, koji može biti iskorišten u proizvodnji električne i toplinske energije uz manje emisije stakleničkih plinova i amonijaka  $\text{NH}_3$ . (Brdarić i sur., 2009.)



Slika 8. Shema kogeneracijskog postrojenja

Izvor: Al Seadi i sur. (2009.)

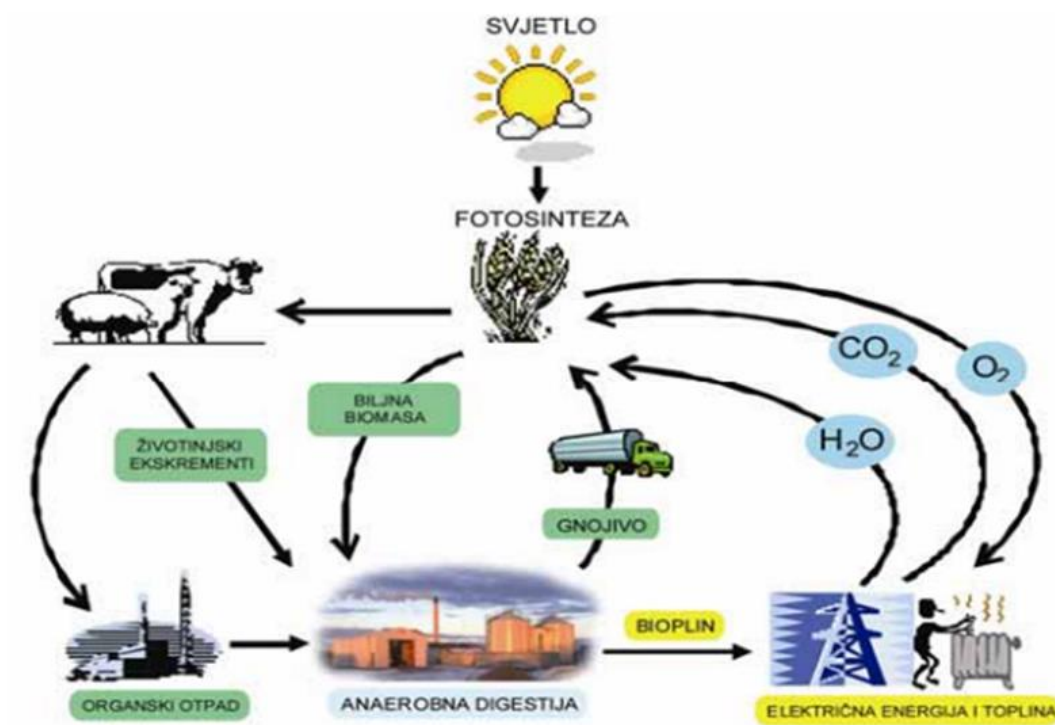
Špicnagel (2014.) zaključuje kako je najvažniji i u najvećoj mjeri zastupljen plin metan ( $\text{CH}_4$ ) koji ujedno daje i energetska vrijednost bioplinu. Sastav bioplina (Tablica 1.) je u velikoj mjeri određen sastavom supstrata, tijekom fermentacijske reakcije, operativnim parametrima i različitim tehničkim preduvjetima bioplinskog postrojenja.



Tablica 1. Kemijski sastav bioplina

| Spoj             | Kemijski simbol | Udio (Vol. - %)   |
|------------------|-----------------|-------------------|
| Metan            | $CH_4$          | 50-75             |
| Ugljikov dioksid | $CO_2$          | 25-45             |
| Vodena para      | $H_2O$          | 2(20 °C)-7(40 °C) |
| Kisik            | $O_2$           | <2                |
| Dušik            | $N_2$           | <2                |
| Amonijak         | $NH_3$          | <1                |
| Vodik            | $H_2$           | <1                |
| Sumporovodik     | $H_2S$          | <1                |

(Izvor: Al Seadi, 2009.)



Slika 9. Održivi ciklus proizvodnje bioplina

Izvor: Al Seadi i sur. (2009.)

Proces proizvodnje bioplina od proizvodnje supstrata do korištenja digestata kao gnojiva čini zatvoreni ciklus hranjivih tvari. Ugljikovi spojevi se reduciraju postupkom digestije, metan se koristi kao gorivo, a  $CO_2$  se ispušta u atmosferu i biva ponovo vezan u biljke putem fotosinteze. (Al Seadi i sur., 2009.)

Tablica 2. Energetska učinkovitost primjene bioplina

| <b>Primjena</b> | <b>1m<sup>3</sup> bioplina</b>   |
|-----------------|----------------------------------|
| Rasvjeta        | Žarulja 60W - 6 sati             |
| Kuhanje         | 3 obroka za šesteročlanu obitelj |
| Gorivo          | 0,71 benzina                     |

(Izvor: Glavaš i Ivanović, 2018.)

Puno različitih vrste mikroorganizama moraju djelovati zajednički kako bi došlo do proizvodnja bioplina. Poremećaj u ovom timskom radu rezultira smanjenjem proizvodnje bioplina i u najgorem slučaju, prestanak procesa proizvodnje bioplina. Kontrola procesa proizvodnje bioplina na efikasan način zahtijeva poznavanje mikrobiologije koja se krije iza samog procesa bioplina i načina kako mikroorganizmi funkcioniraju. Da bi funkcionirali i rasli, mikroorganizmima treba pristupiti na odgovarajući način za njihovo razmnožavanje odnosno, potrebno im je osigurati adekvatne uvjete rasta i razvoja. (www.consultare.com)

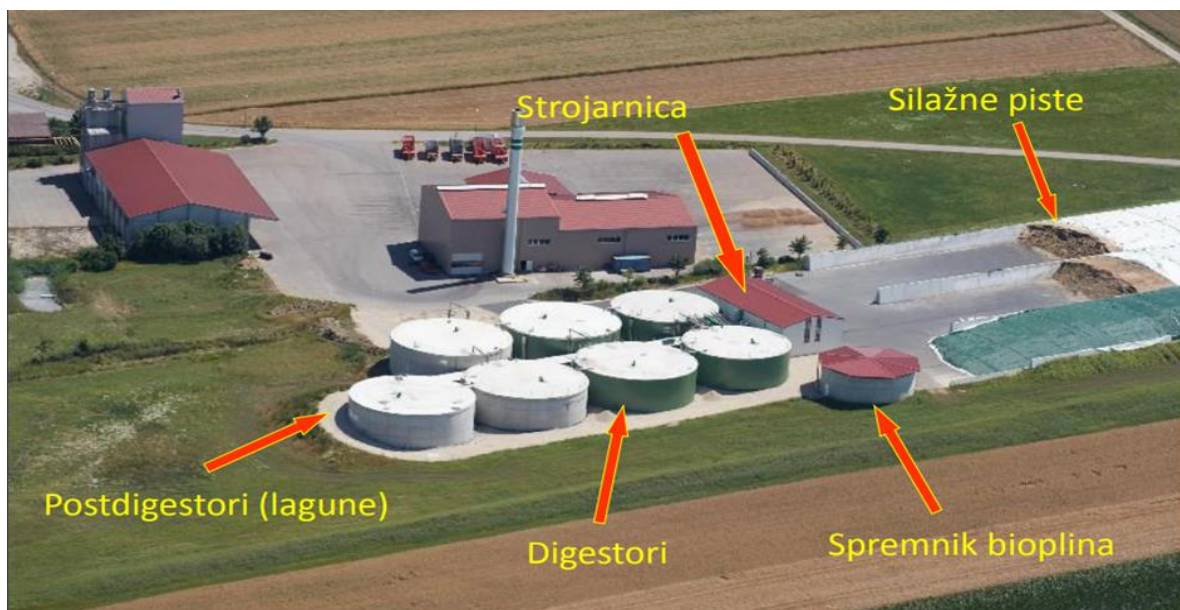
Faze anaerobne digestije odvijaju se istovremeno u fermentatoru. Brzina stvaranja bioplina ovisi o brzini najsporijeg procesa anaerobne digestije. Kod supstrata koji sadrže celulozu, hemi-celulozu i lignin, hidroliza predstavlja najsporiju fazu cijelog procesa pa duljina njenog trajanja determinira i duljinu ukupnog procesa. Pored smanjivanja emisije stakleničkih plinova, upotrebom bioplina povoljno se djeluje na okoliš i smanjenjem količine otpada i njegovim pretvaranjem u visokovrijedno organsko gnojivo. Time se smanjuje ne samo količina otpada već i veličina odlagališta i cijena zbrinjavanja otpada. Za proizvodnju bioplina koristi se najmanja količina vode u odnosu na ostala biogoriva, tako da se njegovom primjenom smanjuje potrošnja vode. Bioplin kao obnovljiv izvor energije donosi i prednost dodatnog zapošljavanja, kako lokalnog stanovništva na održavanju postrojenja i opreme, tako i povećanju zaposlenosti u cijeloj državi na poslovima proizvodnje opreme i projektiranja postrojenja. (Al Seadi i sur., 2009.)

Bioplin se može koristiti za proizvodnju toplinske energije s direktnim izgaranjem, za proizvodnju električne energije putem energetskih ćelija ili mikro turbinama, te za proizvodnju topline i električne energije u kogeneracijskim postrojenjima ili kao gorivo za automobile.

### 3. MATERIJAL I METODE

#### 3.1. Bioplinsko postrojenje

Bioplinsko postrojenje je sustav u kojem se unutar prirodnog, zatvorenog, hranjivog kružnog toka daju integrirati sljedeći zadaci: odstranjivanje otpada, recikliranje, higijenzacija, opskrba energijom, opskrba gnojivom i proizvodnja humusa. (Krička i sur., 2009.)



Slika 10. Elementi bioplinskog postrojenja

Izvor: Schauerl (2013.)

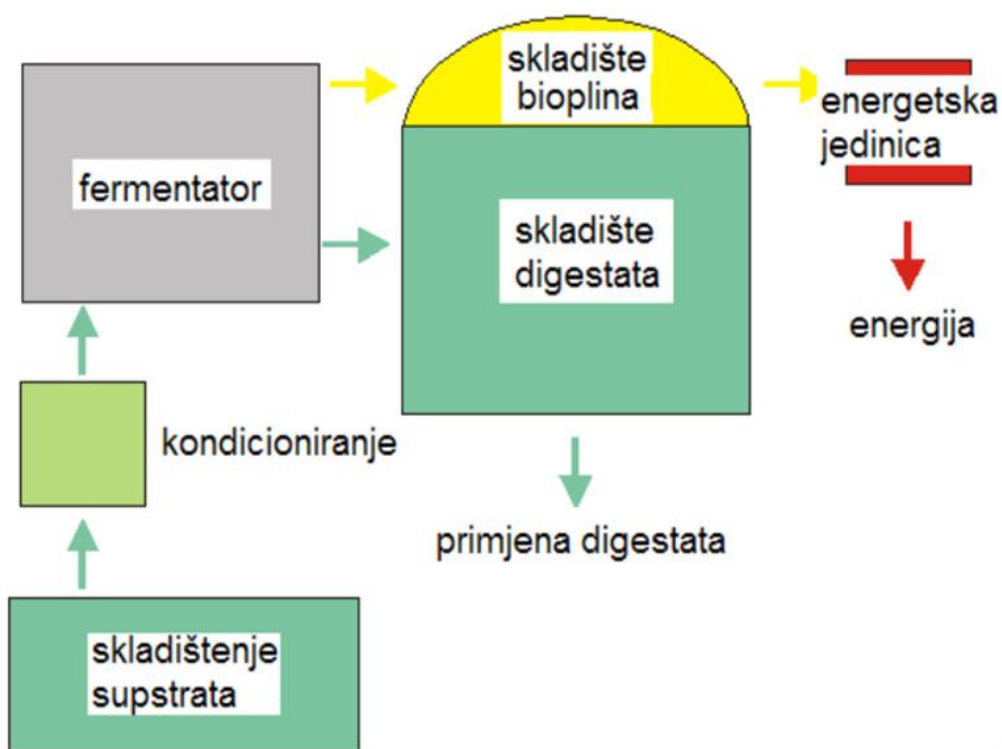
Bioplinska postrojenja su kompleksna instalacija koja se sastoji od velikog broja elemenata koji međusobno surađuju kako bi se proizvelo što više bioplina. Organizacija i konstrukcija postrojenja ovisi o vrsti sirovina na proizvodnju bioplina i količina sirovina koja je dostupna za proizvodnju. Ovisno o obliku sirovine primjenjuju se različite tehnike i tehnologije, te prilagođene konstrukcije fermentora kako bi se postigla što bolja prerada sirovine.

Prema relativnoj veličini, funkciji i lokaciji, postoje tri glavne kategorije poljoprivrednih bioplinskih postrojenja: Bioplinska postrojenja za obiteljska gospodarstva (mala postrojenja), bioplinska postrojenja za farme (srednje velika postrojenja), te centralizirana bioplinska postrojenja sa zajedničkom kodigestijom (velika postrojenja). (Al Seadi i sur., 2009.)

Bioplinsko postrojenje proizvodi električnu energiju koju je moguće uz poticajnu cijenu prodavati lokalnoj elektroprivredi i tako ostvarivati dodatni prihod. Osim električne energije kogeneracijsko postrojenje na bioplin proizvodi i toplinsku energiju koja također može biti izvor dodatnog prihoda ukoliko se prodaje, ili se ona može koristiti za potrebe sušenja žita, u staklenicima ili za potrebe grijanja farme. . (Al Seadi i sur., 2009.)

Proces proizvodnje bioplina u poljoprivrednim bioplinskim postrojenjima obično se odvija u četiri faze:

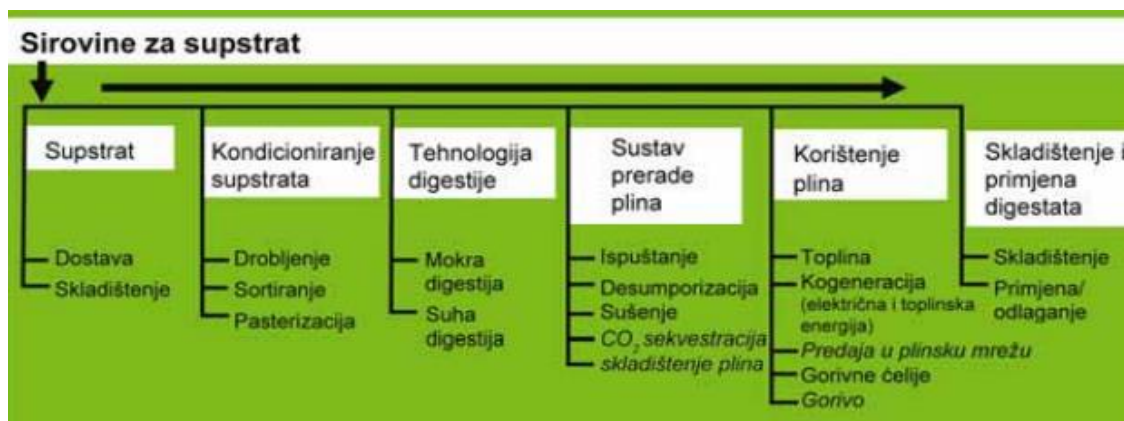
- 1.) Transport, isporuka, skladištenje i prethodna obrada sirovine;
- 2.) Proizvodnja bioplina (AD);
- 3.) Skladištenje digestata, eventualno kondicioniranje i primjena;
- 4.) Skladištenje bioplina, kondicioniranje i korištenje. (Al Seadi i sur., 2009.)



Slika 11. Glavni dijelovi bioplinskog postrojenja

Izvor: Ivić i sur. (2018.)

Sigurno vođenje procesa na bioplinskom postrojenju podrazumjeva praćenje niza parametara putem mjerenja instrumentima ili fizikalno-kemijskim analizama medija fermentora i sirovina. Ovako prikupljeni podaci daju uvid u stanje biološko-kemijskih procesa u postrojenju, odnosno stabilnu proizvodnju bioplina za kogeneraciju. Zanemarivanje metoda i procedura monitoringa vodi u nesigurnost procesa sa velikim šansama za usporavanje ili potpuni prestanak metanogeneze, što posljedično ima tragične financijske gubitke. (www.consultare.com)



Slika 12. Procesni koraci u tehnologiji proizvodnje bioplina

Izvor: Al Seadi i sur. (2009.)

Najisplativije korištenje bioplina kao goriva izvodi se u kogeneracijskim postrojenjima za istodobnu proizvodnju električne i toplinske energije. Ovaj princip osigurava najučinkovitije iskorištavanje goriva – troši se 30 % manje goriva nego u dovojenoj proizvodnji. (Krička i sur., 2009.)

Postrojenje za proizvodnju bioplina ne proizvodi samo energiju, te se proizvodnja bioplina može dobro integrirati u konvencionalnu i ekološku poljoprivredu, gdje digestat zamjenjuje mineralna (umjetna) gnojiva, proizvedena uz veliki utrošak fosilnih goriva. Biomasa preostala nakon anaerobne razgradnje organske tvari predstavlja vrijedno gnojivo, bogato dušikom, fosforom, kalijem i mikro-nutrijentima. Za rasprostiranje po poljoprivrednoj površini može se koristiti ista mehanizacija koja se koristi za svježi stajski gnoj i gnojnicu. U usporedbi sa svježim stajskim gnojem, digestat ima znatno bolja gnojidbena svojstva zahvaljujući homogenosti i većoj hranidbenoj vrijednosti, boljem omjeru ugljika i dušika te gotovo potpunom nedostatku neugodnog mirisa. (Al Seadi i sur., 2009.)

### 3.1.1. Prihvatna jedinica

Transport sirovine i njezina dostava ima važnu ulogu u radnom procesu bioplinskog postrojenja. Važno je osigurati stabilnu i kontinuiranu opskrbu sirovine odgovarajuće kvalitete i količine. Dostavljena sirovina se važe i bilježe se svi podaci o njoj (dostavljač, datum, količina, vrsta sirovine, procesi porijekla i kvaliteta). (Al Seadi i sur., 2009.)



Slika 13. Bunker silos

Izvor: <http://www.vusz.hr/novosti-najave-i-sluzbene-obavijesti/prvo-bioplinsko-postrojenje-za-proizvodnju-elektricne-energije-u-vukovarsko-srijemskoj-zup>

Skladišta se uglavnom mogu klasificirati kao bunker silosi za čvrstu sirovinu (primjerice kukuruzna silaža) i spremnici ili posude za skladištenje (tankovi) za tekuću sirovinu (primjerice stajnjak). Bunker silosi obično imaju kapacitet za skladištenje sirovine na period duži od godine dana, a u spremnicima se tekuća sirovina skladišti na nekoliko dana. (Al Seadi i sur., 2009.)

Skladištenje sirovine obuhvaća: sortiranje, sanitaciju, usitnjavanje, miješanje i homogenizaciju.

### 3.1.2. Sustav punjenja

Nakon skladištenja i pripremljenih tretmana, sirovina se puni u fermentator za AD. Tehnika punjenja ili unošenja ovisi o vrsti supstrata i njegovoj pogodnosti za pumpanje. Krute sirovine koje se ne mogu pumpati (vlaknasti materijali, trava, kukuruzna silaža, gnojivo s visokim udjelom slame) mogu se dodavati u malim količinama putem punilice u sustav punjenja nakon čega se stavljaju u fermentator (primjerice, preko sustava spiralne cijevi). Transport tekućeg supstrata iz spremnika za skladištenje u fermentator se odvija putem crpki. Obično se koriste dva osnovna tipa crpki: centrifugalne i volumetričke crpke. Punjenje sirovine u fermentator mora se odvijati u hermetičnim uvjetima i ne smije se dozvoliti istjecanje bioplina. (Al Seadi i sur., 2009.)



Slika 14. Pužni transporter

Izvor: Ivić i sur. (2018.)

### 3.1.3. Fermentor

Fermentor je srce bioplinskog postrojenja, to je spremnik nepropustan za zrak, može biti različitih veličina, materijala i oblika.

Fermentor je dio sustava u koji punjenjem ulaze sirovine te nakon aerobne digestije izlaze bioplin i digestat. Fermentori moraju biti toplinski izolirani i grijani. (Omerdić, 2020.)



Slika 15. Fermentor

Izvor: <https://cz.pinterest.com/ormondeint/biogas-tank-digester-cleaning-servcies-in-europe/>

Napravljeni su od betona, čelika, cigle ili plastike. Oblikovani su poput silosa, rovova, bazena ili laguna, a mogu biti smješteni ispod ili iznad površine tla. Veličina bioplinskog postrojenja je određena veličinom fermentora, a ona može varirati od nekoliko kubičnih metara u slučaju malih kućnih instalacija do velikih komercijalnih postrojenja s više fermentora zapremine nekoliko tisuća kubičnih metara. (Al Seadi i sur., 2009.)

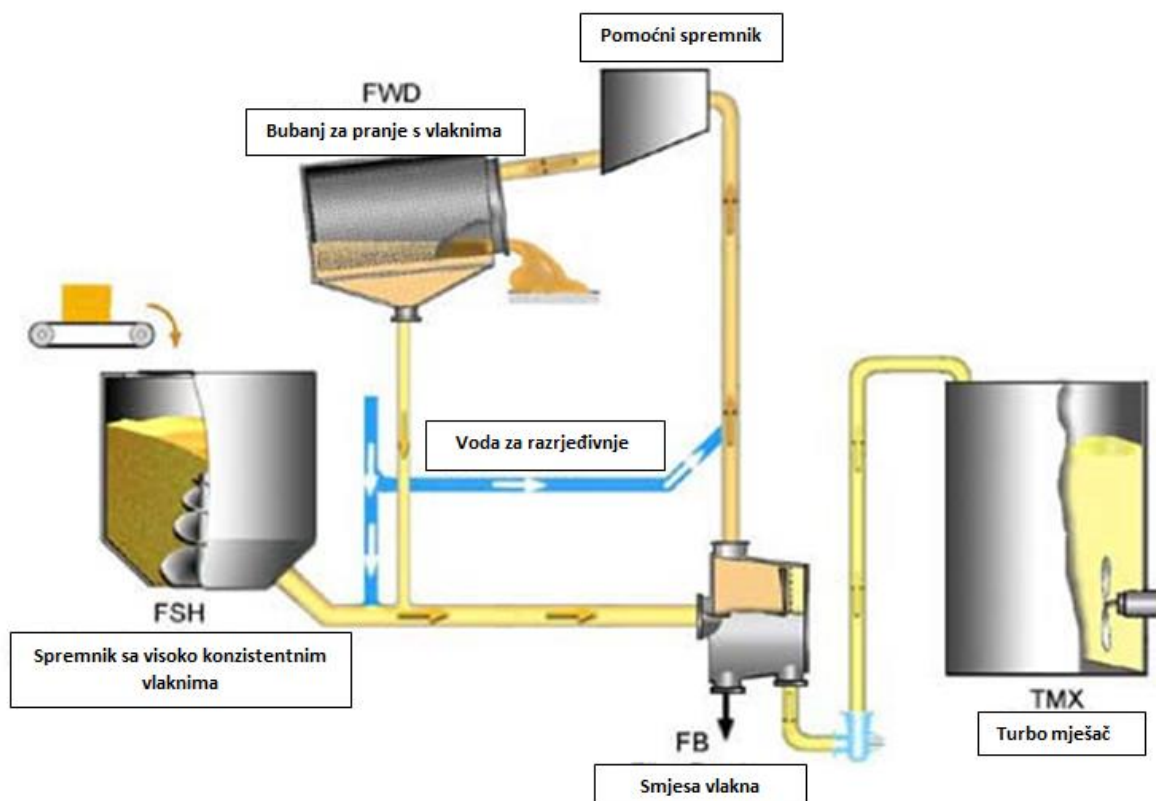
Tablica 3. Dva osnovna sustava digestije

|                           |              |         |
|---------------------------|--------------|---------|
| <b>Sadržaj suhe tvari</b> | <15 %        | >15 %   |
| <b>Sustav digestije</b>   | Mokra        | Suha    |
| <b>Tip fermentora</b>     | Kontinuirani | Obročni |

(Izvor: Ivić i sur., 2018.)

Pod mokri postupak spadaju procesi u kojima je u digestoru manje od 12 % krute suspendirane tvari. S obzirom na to da se količina krute tvari u digestoru može regulirati dodavanjem vode, koja je najčešće ona voda koja se dobiva iz procesa digestije, mokri postupak anaerobne digestije je visoko fleksibilan za različite oblike organskog otpada sa velikim spektrom udjela suhe tvari u supstratu. Prema tome, mokri postupak anaerobne digestije ne da može tretirati samo one organske ostatke s obzirom na njihov niski udio vlage i slabu strukturu nego i one ostatke koji imaju udio suhe tvari veoma visok kao npr. stajski gnoj ili komunalni otpad. (<http://wtert.eu/default.asp?Menue=13&ShowDok=43>)





Slika 16. Pulper sustav

Izvor: <http://www.myviet-idi.com/wp-content/uploads/2014/05/pulper-systems2.jpg>

Postupak suhe digestije za razliku od mokre konstruiran je za proizvodnju bioplina iz suhe tvari (otpada), koji sadrži štetne tvari. Postupak suhe digestije je dobar za organsku frakciju komunalnog otpada, odvojeno sakupljeni organski otpad te zeleni otpad ili suhi dio poljoprivrednih proizvoda. (<http://wtert.eu/default.asp?Menue=13&ShowDok=42>)

Krička i sur. (2009.) navode kako je u fermentorima je moguće odvijanje dva tipa procesa:

- 1.) mezofilna razgradnja – spremnici se griju na temperaturu oko 35 °C, a sadržak ostaje u spremniku oko 40 dana. Ova je reakcija manje osjetljiva na promjene uvjeta u fermentoru u odnosu na termofilnu razgradnju, ali je generiranje bioplina sporije i potrebni su veći spremnici;
- 2.) termofilna razgradnja – temperatura u spremnicima je oko 55 °C i vrijeme razgradnje je do 14 dana. Ovaj proces omogućuje bolji prinos metana, brži protok sadržaja kroz spremnike, bolje uništavanje patogenih bakterija i virusa, ali zahtjeva skuplju tehnologiju, veći unos energije te kompliciranije održavanje i rukovanje postrojenjem.

Omjer miješanja sirovina/voda u digestoru je 1/10, a pH je lagano lužnat. Vrijeme zadržavanja sirovine je 40 - 60 dana. Važno je dodavanje sirovine u digestor u jednakim razmacima barem dva puta dnevno. Ugrijanom vodom sustava za hlađenje motora grije se sadržaj digestora. Ocjedna voda se vraća natrag u proces (da ne bi digestor postao veliki potrošač vode). Pad kod horizontalni digestora je 3-5 % ulaz – izlaz, a odnos dužina/promjer digestora je 5/1. Čišćenje digestora obavlja se jednom godišnje. (Omerdić, 2020.)



Slika 17. Raspored slojeva u fermentoru

Izvor: [www.obnovljivi.com](http://www.obnovljivi.com)

Najvišnji sloj u fermentoru je naravno bioplin, zatim ide kora, pa aktivni mulj. Aktivni mulj je izvor hrane za metanske bakterije. U donjem dijelu je prerađeni mulj, zatim talog. Sva nečist mineralnog porijekla koja je dospjela u digestor nalazi se ovdje. Što je ima više češće se čistiti fermentor. ([www.obnovljivi.com](http://www.obnovljivi.com))

Korozija u bioplinskim postrojenjima jedan je od najvažnijih razloga za direktna oštećenja postrojenja, što značajno utječe na troškove održavanja, također je često uzrok zastoja, pa čak i havarija. Šteta uzrokovana visokom razinom kemijskog i fizičkog naprezanja postaje vidljiva tek nakon duljeg razdoblja rada bioplinskih postrojenja i prisiljava na proračun s većim troškovima na početku izgradnje, zbog odabira kvalitetnijih materijala i troškova održavanja. Sva dijelovi postrojenja za proizvodnju bioplina koji su u kontaktu s radnim medijem (digestat, biomasa, bioplin) izloženi su ograničenom vijeku trajanja ovisno o ugrađenim materijalima i ugrađenoj antikorozivnoj zaštiti. Očekivani vijek trajanja opreme

ovisi o izloženosti i agresivnosti medija na sve optočne površine opreme. Kemijsko djelovanje, erozija i korozija redovno su prisutne pojave na postrojenjima za proizvodnju bioplina. (Andrade, 2016.)



Slika 18. Kavitacijska korozija rotora Biomix crpke

Izvor: autor, 2019.

#### 3.1.4. Spremnik za plin

Spremnik za bioplin nadoknađuje promjene u proizvodnji bioplina, najčešća su skladišta s niskim tlakom.

Količina proizvodnje bioplina tijekom dana varira, osim toga nužno je povremeno isključiti kogeneracijsko postrojenje iz pogona u svrhu redovnog tehničkog održavanja, stoga je nužno imati spremnik za bioplin. (Krička i sur., 2009.)

Skladište za bioplin može biti postavljeno na vrhu fermentatora korištenjem posebne membrane koja ujedno ima i ulogu pokrivala fermentatora. Za veća bioplinska postrojenja obično se radi odvojeno skladište za bioplin, ili kao samostojeći objekt, ili je uključen u skladišne zgrade. (Al Seadi i sur., 2009.)



Slika 19. Spremnik bioplina

Izvor: Ivić i sur. (2009.)

### 3.1.5. Motor

Kogeneracijska postrojenja na bioplin su najčešće termoelektrane blokovskog tipa (BTE) s motorima na izgaranje koji su povezani s generatorom. Motor generatora može biti plinski-otto motor, plinski-dizel motor ili plinski-dizel motor s pilot paljenjem. Plinski - otto i plinski - dizel motor rade na Otto principu, dakle bez samozapaljenja goriva, a razlikuju se jedino u stupnju kompresije. (Al Seadi i sur., 2009.)

Kogeneracijska proizvodnja toplinske i električne energije smatra se vrlo učinkovitim načinom korištenja bioplina. Prije korištenja u kogeneracijskim postrojenjima bioplin se suši i kondicionira. Većina plinskih motora ima ograničenja s obzirom na sadržaj sumporovodika, halogenih ugljikohidrata i siloksana koji se nalaze u neobrađenom bioplinu. Stupanj iskoristivosti modernih kogeneracijskih generatora je do 90 %, pri čemu proizvodnja električne energije iznosi 35, a toplinske 65 %. (Al Seadi i sur., 2009.)



Slika 20. Plinski motor

Izvor: Ivić i sur. (2009.)

### 3.2. Energija Gradec d.o.o. bioplinska postrojenja „Mitrovac“ i „Popovac“

Tvrtka Energija Gradec d.o.o. osnovana je 2011. godine, a od 2020. godine je u vlasništvu grupacije A.N.P. Energija. Energija Gradec d.o.o. bavi se proizvodnjom, distribucijom i trgovinom električne energije iz obnovljivih izvora energije u pet bioplinskih postrojenja u Slavoniji i središnjoj Hrvatskoj (Gradec, Mitrovac, Popovac, Ovčara i Vinka) s instaliranim kapacitetom ukupne snage 10 MW. (<https://oie.hr/fortenova-grupa-okrupnila-proizvodnju-energije-iz-biomase/>)

Poslovanje svojih postrojenja temelje na ekološkom pristupu zbrinjavanju nusproizvoda i otpadnih tvari iz poljoprivredne proizvodnje, prerađivačkih, prehrambenih i skladišnih kapaciteta te maloprodaje i veleprodaje uz poštivanje najviših standarda u očuvanju okoliša. Proces proizvodnje električne energije obavlja se iz obnovljivih izvora energije, pri čemu istovremeno nastaje i toplinska energija i organsko gnojivo.

Početakom 2014. godine završen je jedan od najvećih Agrokorovih investicijskih projekata u domaću poljoprivredu, vrijedan 220 milijuna kuna, kompleks Belja na lokaciji Mitrovac u Baranji. Kompleks Mitrovac primjer je uspješne sinergije ekološki napredne stočarske proizvodnje, obnovljivih izvora energije i proizvodnje povrća jer se sastoji se od farme mliječnih krava kapaciteta 2.000 krava, bioplinske elektrane Agrokor energije od dva megavata i staklenika za proizvodnju grapolo rajčice površine 4,5 hektara. (<https://www.agrokor.hr>)



Slika 21. Bioplinsko postrojenje Mitrovac

Izvor: <https://www.consultare.hr/hr/projekti/bpp-mitrovac-knezevi-vinogradi>

Dva kogeneracijska modula čine kogeneracijsko postrojenje 2 x 1 190 kW električne snage. Svaki od njih sadrži plinski motor, generator električne energije i transformator 0,4/10 (20) kV. Motori su od proizvođača GE Jenbacher, svaki snage 1.189 kW. (Romac, 2014.)

Tehnički podaci bioplinskog postrojenja Mitrovac:

1.) Dozirne jame (jame za miješanje) (2 kom): Armiranobetonski spremnici unutarnjeg promjera 11 m i svijetle visine 4,5 m (korisnog volumena  $\approx 330 \text{ m}^3$ );

2.) Fermentori (2 kom): Fermentor je izgrađen od armiranog betona debljine 250 cm, izoliran s vanjske strane i obložen trapeznim limom (debljina izolacije 10 cm). Unutarnji promjer fermentora je 26 m, a svjetla visina iznosi 8 m. Ukopan je u zemlju 1 m, a na vrhu se nalazi spremnik bioplina s dvostrukom membranom. U fermentoru su instalirane 4 miješalice. Pri dnu fermentora, po obodu, instalirane su toplovodne cijevi za grijanje supstrata;

3.) Postfermentor: vodo i zračno nepropusni spremnik, izgrađen od armiranog betona debljine 25 cm, izoliran s vanjske strane i obložen trapeznim limom (debljina izolacije 10 cm). Unutarnji promjer postfermentora je 28 m, a svjetla visina iznosi 8 m. Postfermentor je ukopan u zemlju 1 m, a na vrhu se nalazi spremnik bioplina s dvostrukom membranom. U postfermentoru su instalirane 4 miješalice;

4.) Post-postfermentor: Identičan je postfermentoru. Raspadnuti supstrat se drži u postpostfermentatoru još oko 16 dana, pružajući dovoljno vremena da se sve reakcije završe;

5.) Pumpna (crpna) stanica: Glavni elementi crpne stanice su tri rotacijske crpke za tekućine, svaka kapaciteta do  $45 \text{ m}^3/\text{h}$ , električne snage 11 kW s regulacijom protoka. Sustavom cjevovoda i armatura cjevovoda povezane su sve tri crpke sa svim važnim objektima postrojenja. Osim glavnih crpki postrojenja u crpnoj stanici se još nalaze i kompresori zraka: kompresor za desumporizaciju bioplina u fermentorima, kompresor za instrumentacijski zrak, koji ujedno služi za propuhivanje preljevni cijevi između fermentora, dva kompresora koji su sastavni dio membranskih spremnika bioplina;

6.) Kogeneracijski modul: Instalirana su dva istovjetna kogeneracijska modula, a svaki od njih sadrži plinski motor, generator električne energije i transformator 0,4/10 (20) kV. Iskoristiva toplinska snaga kogeneracijskog postrojenja iznosi  $2 \times 1100 \text{ kW}$ , što znači da se dnevno može proizvesti  $2 \times 26400 \text{ kWh}$  toplinske energije, a godišnje  $2 \times 9451200 \text{ kWh}$ , odnosno  $2 \times 9,451 \text{ GWh}$ . Dio toplinske energije (oko  $2 \times 250 \text{ kW}$ ) troši se za potrebe procesa nastajanja bioplina i grijanje objekata postrojenja, dok se ostatak toplinske energije trošiti za grijanje budućeg plastenika na susjednoj

parceli. ([https://mingor.gov.hr/UserDocsImages/Okoli%C5%A1na%20dozvola/ODpostoje%C4%87e/strucna\\_podloga\\_zahlteva\\_za\\_izdavanje\\_okolisne\\_dozvole\\_\(mitrovac\).pdf](https://mingor.gov.hr/UserDocsImages/Okoli%C5%A1na%20dozvola/ODpostoje%C4%87e/strucna_podloga_zahlteva_za_izdavanje_okolisne_dozvole_(mitrovac).pdf))



Slika 22. Komplex Mitrovac

Izvor: <https://www.agrokor.hr/hr/vijesti/dovrsen-komplex-mitrovac-investicija-vrijedna-220-milijuna-kuna/>

U pogon je početkom 2015. godine ušlo još jedno, drugo po redu bioplinsko postrojenje pod nazivom Popovac koje je u vlasništvu tvrtke Energija Gradec d.o.o. Snaga Popovca je 1,8 MW. Krug farme zauzima 232.470 m<sup>2</sup>, lokacija je Osječko-baranjska županija, Općina Popovac, kilometar udaljena od sela Popovac, a trinaest kilometara udaljena od grada Belog Manastira. (<https://www.obnovljivi.com>)



Slika 23. Bioplinsko postrojenje Popovac

Izvor: <https://www.consultare.hr/hr/projekti/bpp-popovac-beli-manastir>

Energija Gradec kao povlašteni proizvođač proizvedenu električnu energiju prodaje u sustav po povlaštenoj tarifi s poticajima što je specificirano u Tarifnom sustavu za proizvodnju električne energije iz obnovljivih izvora energije i kogeneracije.

Tablica 4. Tarifne stavke i visine tarifnih stavki za isporučenu električnu energiju

| Tip postrojenja  | do 5 MW (cijena u kn/kWh) |
|--|---------------------------|
| Elektrane na bioplin iz poljoprivrednih kultura te organskih ostataka i otpada biljnog i životinjskog podrijetla |                           |
| < 300 kW   | 1,34                      |
| 300kW – 2 MW   | 1,26                      |
| > 2 MW   | 1,18                      |

(Izvor: Narodne novine, 2013.)

### 3.3. Supstrati

Biomasa predstavljaju svi tipovi životinjskog i biljnog materijala koji se mogu pretvoriti u energiju. Većina organskih tvari ima zadovoljavajući C:N odnos, pa mogu biti podvrgnute anaerobnoj fermentaciji radi proizvodnje bioplina. (Uranjek i sur., 2007.)

Za proizvodnju bioplina mogu se koristiti različite sirovine: stajski gnoj, gnojovka i gnojnica, žetveni ostatak, organski otpad iz mliječne industrije, organski otpad iz prehrambeno - prerađivačke industrije, organska frakcija mulja nastala pročišćavanjem otpadnih voda, organski otpad iz kućanstava i ugostiteljske djelatnosti, biljke proizvedene kao energetske nasadi i ostalo. (Al Seadi i sur. 2009.)



Slika 24. Silazni kukuruz

Izvor: <https://calendula.com.hr/silazni-kukuruz/>



Al Seadi i sur. (2009.) navode kako se bioplin može prikupljati i s odlagališta otpada. Jedna od glavnih prednosti proizvodnje bioplina je mogućnost korištenja tzv. mokre biomase kao sirovine. Primjeri mokre biomase su otpadni mulj od pročišćavanja otpadnih voda, muljeviti ostaci iz mljekarskih i svinjogojskih farmi ili flotacijski mulj iz prehrambene industrije u kojem je udio vlage veći od 60 – 70 %. U zadnje se vrijeme naveliko koriste brojni energetske usjevi (pšenica, kukuruz, uljana repica i ostalo) kao sirovina za proizvodnju bioplina. Osim ovih sirovina, sve vrste poljoprivrednih ostataka - usjeva koji su zbog nekog razloga neprihvatljivi za prehranu ljudi i životinja (primjerice, propali usjevi uslijed vremenskih nepogoda) - mogu biti korišteni za proizvodnju bioplina i gnojiva. Brojni životinjski nusproizvodi koji nisu prihvatljivi za prehranu ljudi, također, mogu biti procesirani u bioplinskom postrojenju.

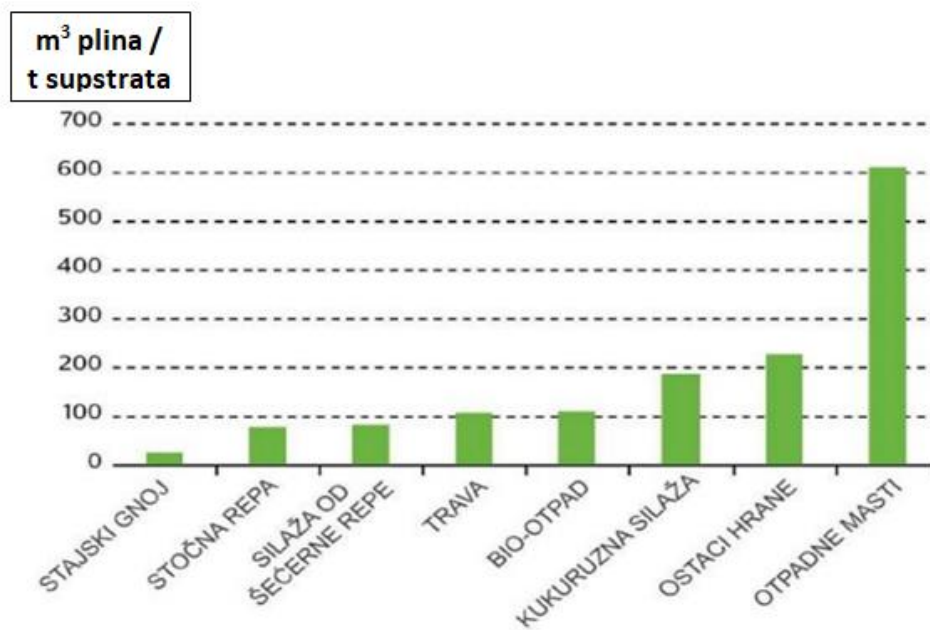
Tablica 5. Specifična iskoristivost i sastav plina pri razgradnji ugljikohidrata, masti i proteina

| <b>Supstrat</b> | <b>Količina bioplina<br/>(L/kg Ž.O.)</b> | <b>Udio metana<br/>(%)</b> | <b>Udio ugljikohidrata<br/>(%)</b> | <b>Bruto energija<br/>(kWh/kg Ž.O.)</b> |
|-----------------|--|----------------------------|------------------------------------|---|
| ugljikohidrati  | 790                                      | 50                         | 50                                 | 4,0                                     |
| masti           | 1250                                     | 68                         | 32                                 | 4,9                                     |
| proteini        | 700                                      | 71                         | 29                                 | 8,0                                     |

(Izvor: Krička i sur., 2009.)

Najveći energetske potencijal imaju supstrati koji sadrže masti i ulja. Vrijednost supstrata ocjenjuje se prema potencijalu za proizvodnju metana, brzini razgradnje i potencijalnom riziku s obzirom na štetne tvari, odnosno prisutnost patogenih organizama. (Krička i sur., 2009.)

Kao sirovina se najčešće uzima gnoj ili gnojovka u kombinaciji s drugom sirovinom biljnog porijekla (bogate škrobom, šećerom, uljima, itd.) ili životinjskog porijekla (bogate proteinima i mastima). Nerazgradiva sirovina je lignin (drvo), a teško razgradljivo celuloza i hemiceluloza. (Ivić i sur., 2018.)



Grafikon 1. Proizvodnja bioplina ovisno o vrsti supstrata

Izvor: Ivić i sur. (2018.)

Al Seadi i sur. (2009.) navode kako je prosječna toplinska vrijednost bioplina oko 21 MJ/Nm<sup>3</sup>, prosječna gustoća iznosi 1,22 kg/Nm<sup>3</sup> (s 50 % udjela metana), a težina je slična zraku (1,29 kg/Nm<sup>3</sup>).

Supstrati povoljni za proces anaerobne razgradnje klasificiraju se na razne načine, a prema Al Seadi i sur. (2010.) najčešće prema sadržaju suhe tvari:

- supstrat sadržaja do 20 % suhe tvari koristi se za tzv. mokru fermentaciju. U ovu kategoriju supstrata svrstavaju se stajski gnoj, gnojnica i gnojovka kao i organski otpad iz prehrambene industrije visokoga sadržaja vode;
- supstrat sadržaja 20–35 % suhe tvari ili više predstavlja tzv. suhu fermentaciju, a tipičan je za anaerobnu razgradnju energetskih usjeva i silažu.

U poljoprivrednim bioplinskim postrojenjima, koja rade isključivo po principu tekuće fermentacije (manje od 12 % suhe tvari), kao osnovni supstrat najčešće se koristi tekući stajnjak. Naime, zbog svog sastava, tekući stajnjak stabilizira proces fermentacije i s aspekta kakvoće ujednačava odstupanja u fermentaciji. Kako bi se dobila što veća količina bioplina po 1 m<sup>3</sup> fermentora, osnovnom supstratu dodaju se drugi organski materijali kao kosupstrat. (Krička i sur., 2009.)

### 3.3.1. Predtretman ulazne sirovine

Cilj primjene predtretmana je poboljšanje rukovanja s biomasom i osiguranje lakše razgradnje biomase bakterijama u fermentoru. Nadalje, cilj predtretmana može biti i toplinska obrada sirovine ili higijenzacija biomase kako bi ista zadovoljila specifične zahtjeve. Za energetske usjeve i ostale krute sirovine kao predtretman primjenjuje se mehaničko usitnjavanje. Tretman povišenim tlakom omogućuje i korištenje opasnog otpada, poput nusproizvoda životinjskog podrijetla II. kategorije. Tijekom ovog predtretmana materijal se usitnjava i sterilizira sukladno propisima. (Krička i sur., 2009.)

Supstrati koji imaju visok sadržaj lignina, celuloze i hemiceluloze, primjerice drvo, također se mogu koristiti u kodigestiji, ali, kao što je već bilo rečeno, moraju proći predtretman kako bi se povećala mogućnost digestije. (Al Seadi i sur., 2009.)

Milić (2012.) navodi kako svemu prethodi mehaničko sitnjenje i miješanje. Potom se, kao predtretman, poduzima alkalna hidroliza tj. proces u kojem se kompleksne molekule hidroliziraju na osnovne komponente, dodatkom vode pri pH većem od 7. Ovaj proces, koji je odobren od Europske komisije Regulativom 92/2005/EC, smatra se vrlo važnim prilikom razaranja velikih proteinskih lanaca. Također kao predtretman, provodi se pasterizacija tj. proces uništavanja vegetativnih formi mikroorganizama uz istovremenu inaktivaciju enzima u materijalu koji se pasterizira. Definira se kao primjena relativno kratkog izlaganja materijala srednje visokoj temperaturi radi redukcije broja živih mikroorganizama i uklanjanja ljudskih patogena. Pasterizacija se uobičajeno provodi na temperaturi od 63 °C tijekom 30 minuta ili zagrijavanjem na 71 °C tijekom 15 sekundi, nakon čega slijedi naglo hlađenje do temperature skladištenja od 10 °C.

Sterilizacija kao predtretman, provodi se postupak uklanjanja ili uništavanja bilo kojeg oblika života, s različitih materijala, objekata ili sredine. Sterilizacija se provodi u autoklavu pri temperaturi od 121 °C i tlaku od 103 kPa. Čvrsti materijali se učinkovito steriliziraju na 121 °C tijekom najmanje 15 minuta ili na temperaturi od 134 °C tijekom 3 minute. Pravilno autoklaviranje inaktivirat će sve gljivice, bakterije, viruse, kao i spore bakterija, koje mogu biti vrlo otporne. (Milić, 2012.)

Kako bi se postigla što veća proizvodnja i kvaliteta bioplina potrebno je znati na koji način vanjski i tehnološki čimbenici utječu na sam proces. Čimbenici su podijeljeni u tri grupe: - fizikalni tehnološki čimbenici: temperatura, tlak, usitnjenost i vrsta supstrata, vrijeme

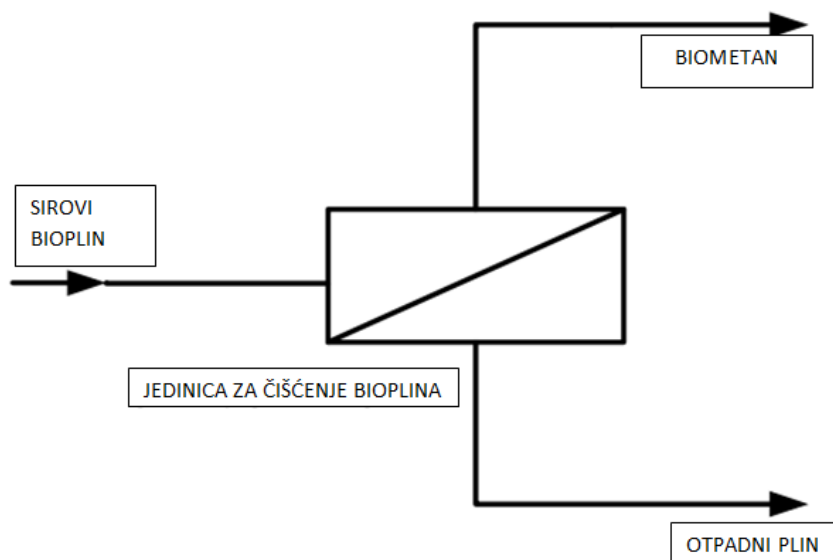
zadržavanja u fermentatoru, miješanje, otklanjanje kore sa površine supstrata; - kemijski tehnološki čimbenici: pH, inhibitori, anaerobnost, odnos C:N, odnos suhe tvari i vode; - biološki tehnološki čimbenici: hranjive tvari, kvaliteta metanskih bakterija. Odnos vode i organske suhe tvari važan je u svim fazama anaerobne razgradnje. Količina vode posebice je važna u fazi hidrolize, jer je u nedostatku vode usporen rad bakterija. Ukoliko je vode previše, tada osim što je usporen rad bakterija razgradnja se ne može obaviti u predviđenom obimu pa supstrat izlazi iz fermentatora gotovo nerazgrađen. (Brdarić i sur., 2009.)

Kondicioniranje sirovine utječe na tijek i učinkovitost AD procesa. Sirovina se kondicionira radi ispunjenja preduvjeta sanacije, ali i radi poboljšanja razgradivosti. Kondicioniranje sirovine daje mogućnost optimizacije procesa, povećava stopu razgradnje i prinos bioplina. Postoji nekoliko mogućnosti za kondicioniranje sirovine i optimiziranje organskog punjena postrojenja poput mehaničkog usitnjavanja, procesa dezintegracije (primjenjuje se kod tretiranja otpadnih voda), hidrolize, itd. (Milić, 2012.)

### **3.4. Čišćenje i podizanje kvalitete bioplina**

Sastav bioplina ovisi o početnoj sirovini. Nakon nastanka bioplina, potrebno ga je obraditi i ukloniti nečistoće poput ugljičnog dioksida  $CO_2$ , amonijaka  $NH_3$ , kisika  $O_2$ , dušika  $N_2$  i sumporovodika  $H_2S$ . Uz uklanjanje nečistoća, sirovi se bioplin suši i komprimira do pritiska potrebnog za korištenje. (Babu i sur., 2013.)

Koncentracija nečistoća ovisi o supstratu koji je korišten za dobivanje bioplina. U tehnologijama poboljšanja plina se uz ugljikov dioksid  $CO_2$  uklanjaju i još neki neželjeni kemijski elementi. Međutim da bi se spriječila korozija i mehaničko trošenje komponenata potrebnih za poboljšavanje plina potrebno je prije poboljšavanja plin očistiti od nečistoća.



Slika 25. Osnovna shema procesa pročišćavanja bioplina

Izvor:

[http://www.eihp.hr/stari/hrvatski/projekti/bio\\_methane/pdf/WP3\\_1\\_1\\_BiogasUpgradingTechnologyReview\\_CROATIAN.pdf](http://www.eihp.hr/stari/hrvatski/projekti/bio_methane/pdf/WP3_1_1_BiogasUpgradingTechnologyReview_CROATIAN.pdf)

Čestice nečistoća mogu biti prisutne u bioplenu te mogu uzrokovati mehanička oštećenja u plinskim motorima i plinskim turbinama. Nepoželjne čestice koje su prisutne u bioplenu se izdvajaju pomoću mehaničkih filtera.

Silikati su spojevi koji se sastoje od spoja kisika  $O_2$  i silicija Si. Oni se koriste u proizvodima kao što su parfemi i šamponi te kao takvi mogu biti nađeni u bioplenu dobivenom iz kanalizacijskog mulja ili dobivenog iz odlagališta otpada. Kada silikati izgaraju, stvara se bijeli prah koji može stvoriti probleme u plinskom motoru. Silikati mogu biti uklonjeni hlađenjem plina, adsorpcijom na aktivnom ugljenu, aktivnom aluminijskom oksidom ili silika gelu. Silikati mogu biti uklonjeni i dok se odvaja sumporovodik. (Persson i Wellinger, 2006.)



Slika 26. Naslage silicija na klipno – cilindarskom sklopu

Izvor: <https://www.donau-carbon.com/getattachment/696b7765-9920-4c6b-905e-d814dec47f82/biogas.aspx>

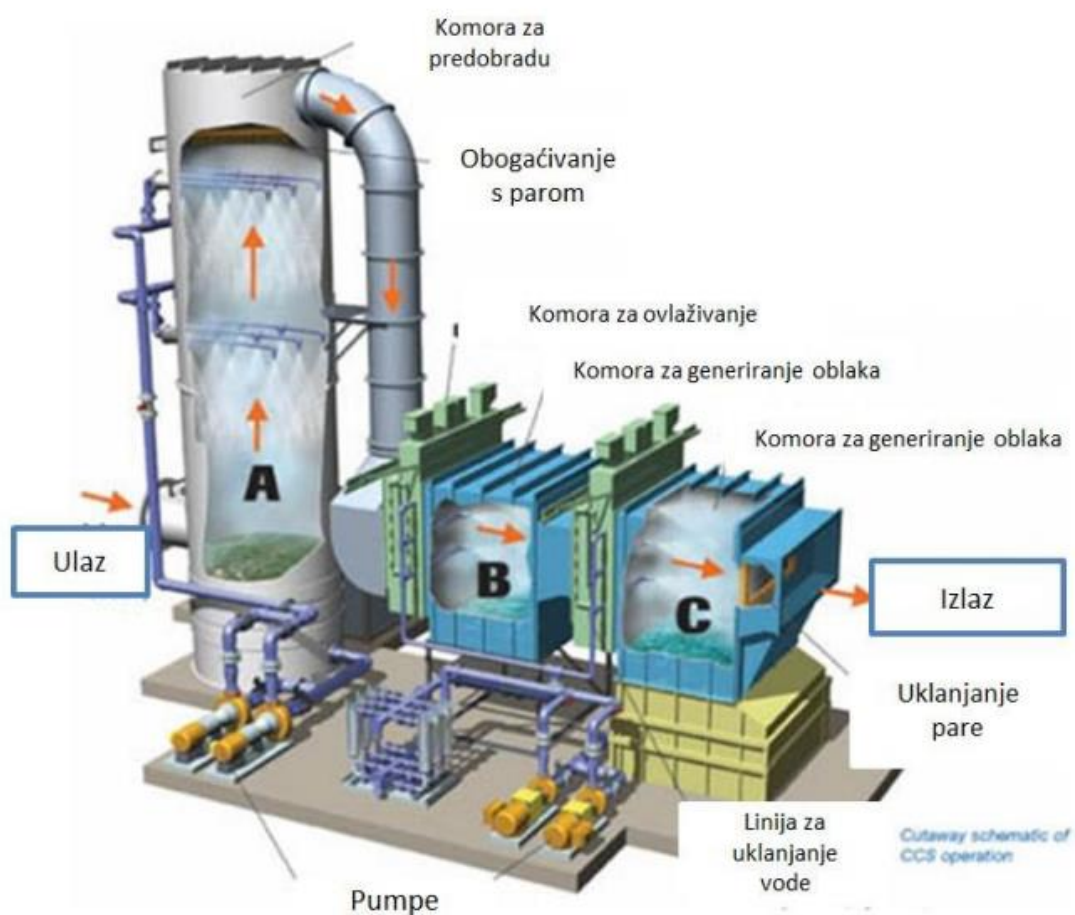
Kada se bioplin plasira u sustav distribucijske plinske mreže ili kada se koristi kao pogonsko gorivo za vozila, potrebno ga je dodatno obraditi i prilagoditi. Prilagodba bioplina podrazumijeva uklanjanje iz njega ugljikovog dioksida i sumpora. Koncentracija metana u bioplinu uobičajeno iznosi između 50-75 %. Da bi bioplin bio pogodan za plasman u distribucijski sustav plina koncentracija metana mora biti najmanje 95 %. Ovaj postupak naziva se dorada (pročišćavanje) bioplina u biometan. (Al Seadi i sur., 2009.)

Tablica 6. Potrebni uvjeti za izgaranje bioplina s relativnim udjelom kisika od 5%

|   |           |                                    |
|---|-----------|------------------------------------|
| Donja ogrjevna vrijednost                             | $H_d$     | $>4 \text{ kWh/m}^3$               |
| Sadržaj sumpora                                       | S         | $<2.2 \text{ mg/m}^3 \text{ CH}_4$ |
| Sadržaj sumporne kiseline                             | $H_2S$    | $<0.15 \text{ Vol } \%$            |
| Sadržaj klora   | Cl        | $<100 \text{ mg/m}^3 \text{ CH}_4$ |
| Sadržaj fluora  | F         | $<50 \text{ mg/m}^3 \text{ CH}_4$  |
| Prašina (3...10 $\mu\text{m}$ )                       |           | $<10 \text{ mg/m}^3 \text{ CH}_4$  |
| Relativna vlažnost (pri najnižoj ulaznoj temp. zraka) | $\varphi$ | $<90 \%$                           |
| Temperatura plina                                     | $\theta$  | $<0.4 \text{ mg/m}^3 \text{ CH}_4$ |
| Ugljikovodici   |           | $<0.4 \text{ mg/m}^3 \text{ CH}_4$ |
| Silicij   | Si        | $<10 \text{ mg/m}^3 \text{ CH}_4$  |

(Izvor: Ivić i sur., 2018.)

Biometan služi kao osnova za podizanje kvalitete bioplina. Bioplin se može nadograditi u razna visokokvalitetna goriva poput stlačenog biometana (CBM), ukapljenog biometana (LBM), vodika i metanola. Proces poboljšanja svojstava bioplina naziva se i zaslađivanjem, u kojem se uklanja većina  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  i drugih nečistoća. Postoji razlika između pojmova čišćenje i poboljšanje bioplina. Čišćenje bioplina odnosi se na uklanjanje  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ , čvrstih čestica itd. Dok se poboljšanje bioplina općenito odnosi na uklanjanje  $\text{CO}_2$ . Za poboljšanje bioplina uglavnom se koriste visokotlačni postupci s obzirom da bioplin mora biti pod tlakom za primjenu kao gorivo.



Slika 27. Shema uređaja za postupak ispiranja s vodom

Izvor: [http://www.tri-mer.com/wet\\_scrubber.html](http://www.tri-mer.com/wet_scrubber.html)

Proizvodnja bioplina anaeroban je proces, ali svejedno se kisik javlja u obliku onečišćenja. Bitno je napomenuti da ga ima vrlo malo te se može ukloniti adsorpcijom s aktivnim ugljenom. Dušika kao inertnog plina nema u bioplinu dobivenog iz biomase sa farme ali je

prisutan u biomasi sa odlagališta otpada. Njegovo uklanjanje je prilično teško i skupo stoga se njegova prisutnost ograničava pri ulasku u sam proces. (Babu i sur., 2013.)



Slika 28. Rezervoar za sirovi bioplin (srijeda lijevo), x2 filter od aktivnog ugljena (sredina desno), spremnik za skladištenje biometana (otraga lijevo)

Izvor:

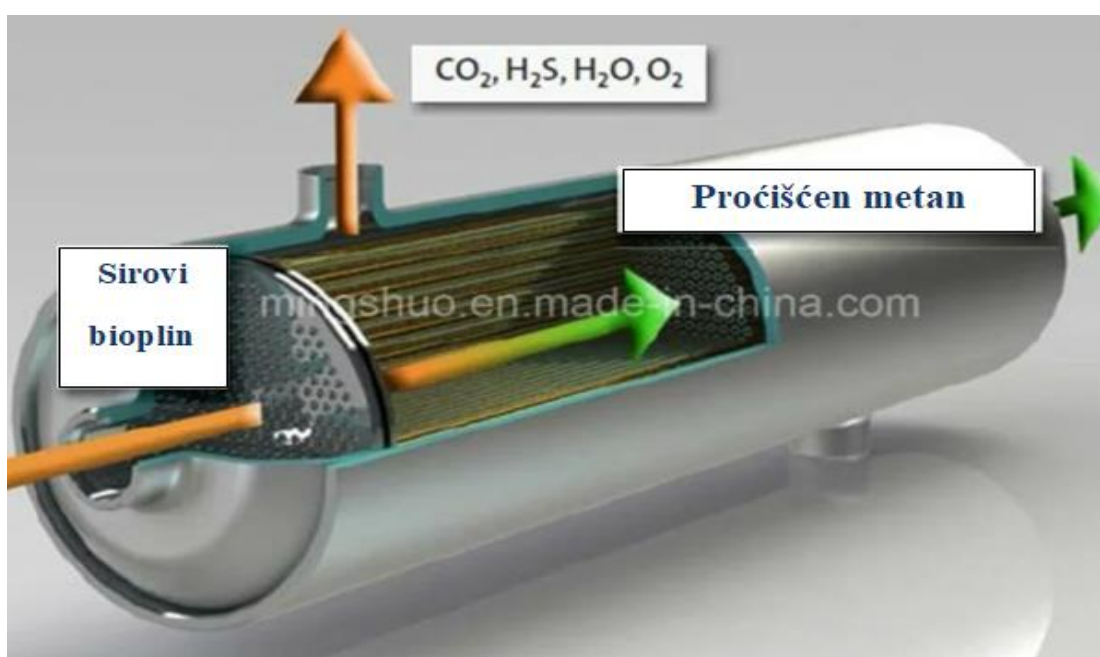
[http://www.eihp.hr/stari/hrvatski/projekti/bio\\_methane/pdf/Primjeri%20dobre%20prakse.pdf](http://www.eihp.hr/stari/hrvatski/projekti/bio_methane/pdf/Primjeri%20dobre%20prakse.pdf)

Bioplin nastaje anaerobnom digestijom otpadnih tvari. Razgradnjom bjelančevina u aminokiseline te njihovom daljnjom razgradnjom dolazi do stvaranja amonijaka. Amonijak se uklanja zbog svoje korozivne prirode, mirisa i zapaljivih proizvoda. Uklanja se tijekom sušenja bioplina ili pročišćavanjem bioplina kroz mlaz vode. (Babu i sur., 2013.)

Uklanjanje CO<sub>2</sub>: ugljikov dioksid se može ukloniti pomoću vode. Sirovi bioplin nailazi na protok vode u koloni. Voda će na izlazu iz kolone imati više CO<sub>2</sub>, dok će plin koji napušta kolonu imati veći udio metana. Metoda je jednostavna i jeftina ali joj je glavni nedostatak što se biometan nakon ovakvog postupka mora sušiti. Ugljikov dioksid se također može odvojiti pod povišenim tlakom uz različite adsorbente ili pomoću membrane sa specifičnim veličinama pora. (Babu i sur., 2013.)



Al Seadi i sur. (2009.) navode kako se uklanjanje ugljikovog dioksida mora provesti do razine Wobbeovog indeksa plina. Uklanjanjem ugljikovog dioksida uklanja se i manji dio metana. Budući da je staklenički potencijal metana 25 puta veći od potencijala ugljikovog dioksida, iz ekoloških i ekonomskih razloga je važno smanjiti maksimalno gubitke metana. Za uklanjanje ugljikovog dioksida koristi se nekoliko različitih metoda od kojih su najčešće apsorpcijski proces (otapanje u vodi i otapanje pomoću organskih otapala) i adsorpcijski proces (adsorpcija pod tlakom – PSA pressure swing adsorption). Ostale metode, koje nisu tako uobičajene su metoda separacije kroz membranu te kriogena separacija.



Slika 29. Metoda separacije CO<sub>2</sub> pomoću membrane

Izvor: <https://mingshuo.en.made-in-china.com/productimage/oBamZtdCIUO-2f1j00rNKQJDRPCygL/China-CO2-Removal-From-Biogas-by-Membrane-Method.html>

Ukupni trošak dorade bioplina sastoji se od troškova ulaganja te troškova rada i održavanja postrojenja. Troškovi ulaganja u postrojenje za doradu bioplina u transportno gorivo ovisi o nekoliko čimbenika, pri čemu je najvažniji veličina postrojenja. Investicijski troškovi rastu s povećanjem kapaciteta postrojenja, no troškovi po jedinici kapaciteta su manji za velika postrojenja u odnosu na mala postrojenja. Postupak dorade bioplina u transportno gorivo vrlo je složen i skup postupak, a najkompleksniji njegov dio je kompletno uklanjanje ugljikovog dioksida. (Al Seadi i sur., 2009.)

### 3.4.1. Sušenje bioplina

Pri izlasku iz spremnika za anaerobnu digestiju bioplin je zasićen vodenom parom i ta voda u reakciji sa sumporovodikom ili ugljikovim dioksidom uzrokuje koroziju. Većina uređaja za iskorištavanje bioplina radi na suhi plin te je uklanjanje vodene pare preduvjet za daljnju upotrebu. Vodena para se uklanja hlađenjem, stlačivanjem ili adsorpcijom. (Babu i sur., 2013.)

Količina vode koju bioplin može apsorbirati ovisi o temperaturi. Relativna vlaga bioplina unutar fermentatora iznosi 100 % što znači da je plin zasićen vodenom parom. Kako bi se oprema za konverziju energije zaštitila od trošenja i eventualnog oštećenja, mora se iz proizvedenog bioplina ukloniti voda. Preduvjet za učinkovito hlađenje plina u cjevovodima je dovoljna dužina cijevi. Ukoliko su plinske cijevi smještene ispod zemlje, učinak hlađenja je veći. (Al Seadi i sur., 2009.)

Dio vodene pare može se kondenzirati hlađenjem plina. To se redovito događa u plinovodima koji transportiraju plin iz fermentatora u jedinicu za kogeneraciju. Voda se kondenzira na stjenkama nagnutih cijevi i može se sakupiti u kondenzacijskom separatoru (posudi) na najnižoj točki cjevovoda. Druga mogućnost za sušenje bioplina je hlađenje plina u električnim hladnjacima za plin na temperaturama ispod 10 °C koje omogućuju odstranjivanje dosta vlage. Kako bi se minimizirala relativna vlažnost, ali ne i apsolutna vlažnost, plin se može zagrijati nakon hlađenja radi sprječavanja kondenzacije zaostale vlage u plinu duž plinovoda. (Al Seadi i sur., 2009.)

### 3.4.2. Uklanjanje sumporovodika

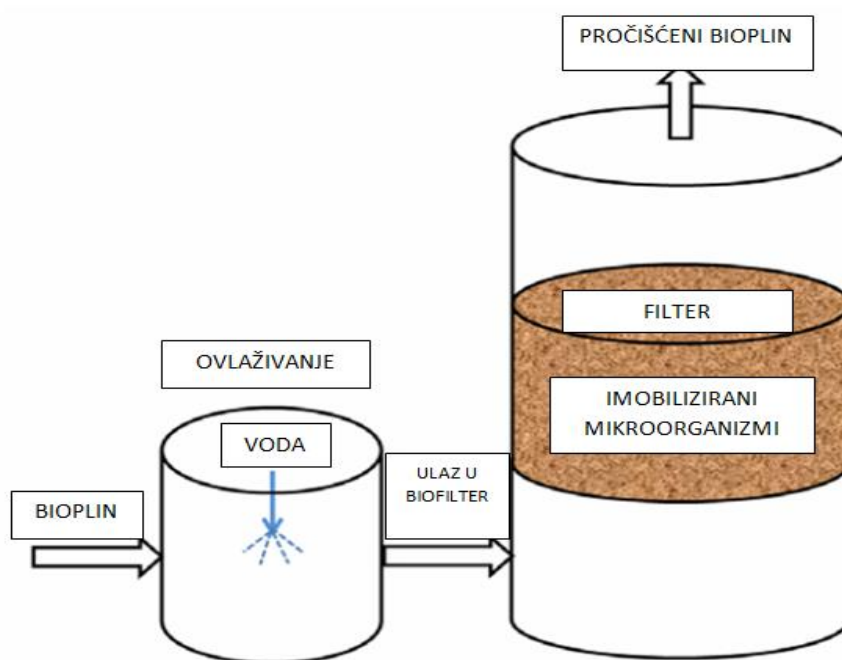
Budući da je udio sumporovodika u bioplinu od 1000 do 3000 ppm, a za većinu kogeneracijskih jedinica je dopušteni udio od 700 ppm, da bi se izbjegla korozija koja bi se pojavila u kratkom vremenskom roku potrebno je vršiti desumporizaciju. Proces odvajanja sumporovodika se može odvijati biološki ili kemijski izvan ili unutar fermentatora.

Krička i sur. (2009.) navode kako je sumpor nečistoća prisutna u plinu koja se mora ukloniti jer u suprotnom, prilikom izgaranja plina, dolazi do stvaranja sumporovog dioksida koji je komponenta kiselih kiša. Nadalje, sumpor također smanjuje učinak nekih tehnika kontrole zagađenja atmosfere. Budući da bioplin sadrži određenu količinu sumporovodika, nužno je primijeniti postupak odsmporavanja. Vodikov sulfid i ugljikov disulfid su otrovi, koji se često pojavljuju kao sastavni dio plinova. U određenim

koncentracijama oni znaju imati i izrazito intenzivan miris. S druge strane, emisije sumporovog dioksida povećavaju se prilikom izgaranja vodikovog sulfida i ugljikovog disulfida.

Isti autori navode kako proces uklanjanja sumpora, tzv. odsumporavanje podrazumijeva kemijsku reakciju pri visokoj temperaturi i tlaku kako bi se uklonili atomi sumpora te se nadomjestili vodikovim atomima. Ovaj proces doprinosi zaštiti okoliša, ali nije ekonomičan jer poskupljuje proizvodnju energije za oko 10 %.

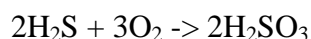
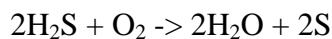
Sumporovodik u kombinaciji s vodenom parom iz bioplina stvara sumpornu kiselinu, te se uglavnom uklanja zbog neugodnog mirisa i korozivne prirode. Ukoliko se ne ukloni može doći do nagrivanja digestora, cijevi, spremnika za skladištenje i motora. zbog toga je nužno napraviti desumporizaciju i sušenje bioplina. Ukloniti se može na nekoliko načina. Jedan od njih je ubrizgavanje zraka u prikupljeni bioplin. Tada dolazi do oksidacije sumporovodika u vodik ili vodu i žute nakupine.  $H_2S$  se može ukloniti i uz pomoć filtera sa aktivnim ugljenom uz dodatak katalizatora. Uklanjanje se temelji na adsorpciji molekula sumporovodika na situ. Velika prednost je što se uz sumporovodik, na situ skupljaju i vodena para te ugljikov dioksid. (Babu i sur., 2013.)



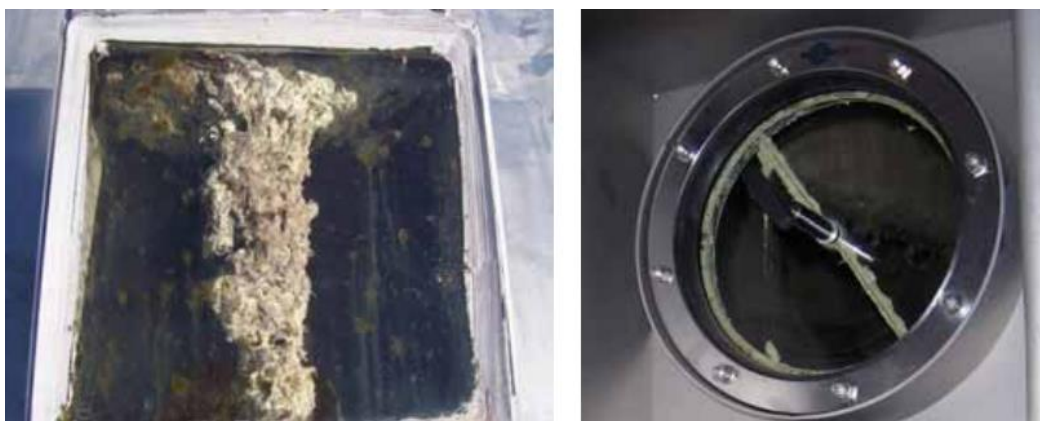
Slika 30. Shematski prikaz biofiltera za uklanjanje sumporovodika

Izvor: Dumont (2018.)

Al Seadi i sur. (2009.) navode kako se za desumporizaciju iz proizvedenog bioplina najčešće koristi biološka oksidacija koja se temelji na ubrizgavanju malih količina zraka (2-8 %) u sirovi bioplin. Time se sumporovodik biološki oksidira ili u slobodan sumpor (u krutom obliku) ili u sumpornu kiselinu (u tekućem obliku) prema sljedećim jednadžbama:



Isti autori tvrde kako se desumporizacija može napraviti i dodavanjem kemijskih tvari u sirovinsku mješavinu unutar digestora. U tom se slučaju sumpor kemijski spaja tijekom procesa AD čime se sprječava oslobađanje sumporovodika u bioplin. Time se ne gubi sumpor nego on ostaje u digestatu.



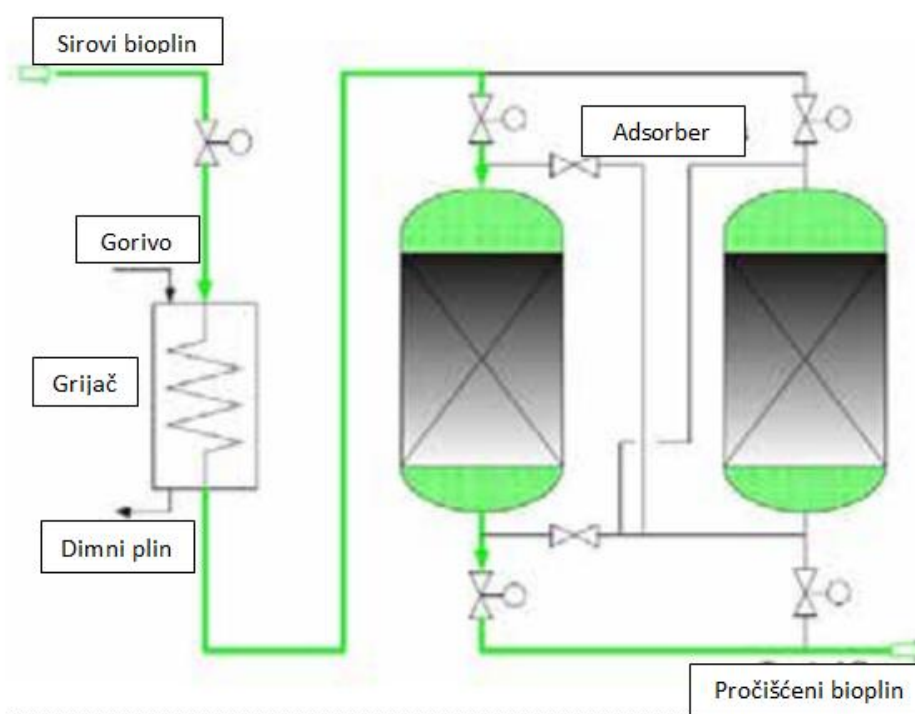
Slika 31. Elementarni sumpor, rezultat biološke desumporizacije unutar fermentatora

Izvor: Al Seadi i sur. (2009.)

Sumporovodik se može adsorbirati na površini metalnih oksida poput željezova oksida, cinkova oksida ili bakrenog oksida, ili pak na aktivnom ugljenu, te izvrsno ukloniti iz bioplina. Pri adsorpciji na metalnim oksidima, sumpor se veže kao metalni sulfid, a ispušta se vodena para. Čim je adsorpcijski materijal zasićen, uklanja se i zamjenjuje svježim materijalom. Adsorpcija sumporovodika na aktivnom ugljenu obično se izvodi uz mali dodatak kisika, kako bi adsorbirani plin oksidirao u sumpor i snažnije se vezao s površinom. Ako nije dopušteno nikakvo doziranje kisika, primjenjuje se posebno impregnirani materijal aktivnog ugljena. Ta tehnika desulfurizacije iznimno je učinkovita, a rezultat su joj koncentracije manje od 1 ppm. Premda su investicijski troškovi relativno niski, ukupni specifični troškovi ove tehnologije prilično su visoki, pa se ta metoda obično

primjenjuje samo za završne i fine poslove desulfurizacije (obično do 150 ppm sumporovodika u sirovom bioplínu). ([http://www.eihp.hr/stari/hrvatski/projekti/bio\\_methane/pdf/WP3\\_1\\_1\\_BiogasUpgradingTechnologyReview\\_CROATIAN.pdf](http://www.eihp.hr/stari/hrvatski/projekti/bio_methane/pdf/WP3_1_1_BiogasUpgradingTechnologyReview_CROATIAN.pdf))

Sumporovodik  $H_2S$  je adsorbiran na unutarnjoj strani ugljena s definiranom veličinom pora. Dodavanjem kisika  $O_2$  (u prisustvu vode) oksidira sumporovodik  $H_2S$  u čisti sumpor koji se veže na površinu. Da bi se povećala brzina reakcije i maksimalno opterećenje, aktivni ugljen je impregniran s permanganatom, kalijevim jodidom, kalijevim karbonatom ili cinkovim oksidom kao katalizatorom.



Slika 32. Dijagram toka procesa alkalno impregniranog aktivnog ugljena

Izvor: <https://www.donau-carbon.com/getattachment/696b7765-9920-4c6b-905e-d814dec47f82/biogas.aspx>

Al Seadi i sur. (2009.) zaključuju kako kod korištenja stajskog gnoja u kodigestiji s drugim supstratima, proizvedeni bioplin može biti s manje ili više udjela  $H_2S$ . Ako se bioplin koristi u plinskim motorima u kogeneraciji, udio sumporovodika mora biti ispod 700 ppm za većinu konvencionalnih plinskih motora, kako bi se izbjegla visoka korozija i prebrzo i skupo trošenje ulja za podmazivanje.

## 4. REZULTATI

Kod planiranja i proračuna prije izgradnje bioplinskog postrojenja osim početnih ulaganja u strojeve, opremu, sirovinu i ostalo, važno je predvidjeti troškove održavanja kako bi se osigurao rad kogeneracije i proizvodnja bioplina bez neočekivanih prekida. Operativni troškovi jednako su važni kao i troškovi izgradnje. U operativne troškove spadaju: vodoopskrba za čišćenje pogona postrojenja, nadzor, održavanje i popravak postrojenja (servis motora, crpki i miješalica), uklanjanje mulja, troškovi uprave, troškovi materijala za čišćenje bioplina itd.

Bioplinska postrojenja zapisuju, dokumentiraju i analiziraju svaki dan ulaznu sirovinu u fermentore, te mjere kvalitetu dobivenog bioplina. Kvaliteta bioplina ovisi o receptu i kvaliteti ulazne sirovine. Kod povećanja nečistoća u bioplinu potreban je veći utrošak rada i troškova za čišćenje, kondicioniranje i sušenje bioplina prije ulaska u kogeneraciju. Bioplin prije ulaska u motor mora biti propisane kvalitete kako bi se osigurao konstantan rad motora, odnosno proizvodnja električne energije i kako ne bi došlo do zastoja ili potencijalne havarije kogeneracijskih motora. Također, na taj način se proizvođači i serviseri motora ograđuju od preuzimanja troškova popravka zbog nedovoljne kvalitete plina.

Proces promatranja (monitoring) uključuje sakupljanje i analizu kemijskih i fizičkih parametara. Potrebni su redoviti laboratorijski testovi radi optimiranja AD procesa i izbjegavanja pada procesa proizvodnje bioplina. Minimalno bi trebalo promatrati sljedeće parametre:

- vrstu i količinu unesene sirovine (dnevno);

- temperaturu procesa (dnevno);

- pH vrijednost (dnevno);

- količinu plina i sastav (dnevno);

- sadržaj kraćih lanaca masnih kiselina;

- razinu punjenja. (Al Seadi i sur., 2009.)

Zahvaljujući monitoringu na temelju statističkih podataka sa bioplinskih postrojenja Mitrovac i Popovac u vlasništvu tvrtke Energija Gradec u vremenskom periodu od dvije godine (2015. i 2016.) utvrđena su određena pravila i varijacije kvalitete bioplina s obzirom na ulazne supstrate.

Tablica 7. Vrsta i količina korištenih supstrata u razmatranom vremenskom periodu na bioplinskim postrojenjima Mitrovac i Popovac (prvi dio)

|             | GODINA | UKUPNO     | SVINJSKA GNOJOVKA | GOVEĐA GNOJOVKA | STAJNJAK  | SILAŽA - RAŽ | SILAŽA - KUKURUZ | KRUH  | STERILI ZIRANI NŽP | SIRUTKA  |
|-------------|--------|------------|-------------------|-----------------|-----------|--------------|------------------|-------|--------------------|----------|
|             |        | [t]        | [t]               | [t]             | [t]       | [t]          | [t]              | [t]   | [t]                | [t]      |
| BP Popovac  | 2015   | 84.191,26  | 24.103,00         | 13.083,00       | 27.741,93 | 13.244,19    | 0,00             | 14,58 | 0,00               | 16,00    |
| BP Popovac  | 2016   | 80.995,76  | 5.967,34          | 31.710,34       | 17.565,99 | 13.614,83    | 160,00           | 0,00  | 38,00              | 0,00     |
| BP Mitrovac | 2015   | 127.358,39 | 17.364,00         | 71.366,00       | 19.532,91 | 0,00         | 11.633,58        | 42,37 | 3.788,0            | 349,38   |
| BP Mitrovac | 2016   | 119.736,92 | 18.248,30         | 57.435,00       | 17.563,95 | 0,00         | 15.433,57        | 8,02  | 209,62             | 5.503,39 |

(Izvor: Energija Gradec d.o.o.)

Tablica 8. Vrsta i količina korištenih supstrata u razmatranom vremenskom periodu na bioplinskim postrojenjima Mitrovac i Popovac (drugi dio)

|             | GODINA | DIGESTAT | GLICERIN | MELASA   | DŽIBRA neuparena | DŽIBRA uparena | SOJINA MELASA | MELASA RAFINAT | FeCl <sub>3</sub> |
|-------------|--------|----------|----------|----------|------------------|----------------|---------------|----------------|-------------------|
|             |        | [t]      | [t]      | [t]      | [t]              | [t]            | [t]           | [t]            | [l]               |
| BP Popovac  | 2015   | 40,00    | 0,00     | 400,42   | 352,10           | 1.638,98       | 1.506,32      | 2.050,74       | 53.775,00         |
| BP Popovac  | 2016   | 859,40   | 584,50   | 3.343,02 | 0,00             | 1.714,96       | 2.943,00      | 2.494,38       | 74.200,00         |
| BP Mitrovac | 2015   | 1.251,46 | 35,90    | 56,60    | 1.572,31         | 327,88         | 38,00         | 0,00           | 62.525,00         |
| BP Mitrovac | 2016   | 2.072,01 | 167,00   | 49,00    | 2.878,06         | 0,00           | 169,00        | 0,00           | 50.250,00         |

(Izvor: Energija Gradec d.o.o.)

Polja u tablici obojana narančastom bojom predstavljaju blago povećanje količine korištenih supstrata za do 3000 t, a polja obojana žutom bojom prikazuju drastično povećanje količine supstrata. NŽP su nusproizvodi životinjskog podrijetla.

Iz tablice 7. i tablice 8. vidljive su razlike u korištenim količinama određenih supstrata u promatranom periodu. Konkretno, na BP Popovac veće razlike u količinama korištenih supstrata u 2015. u odnosu na 2016. godinu su: 18.136 t više svinjske gnojovke, 18.627 t manje goveđe gnojovke, 10.176 t više stajnjaka, te 20.425 t manje FeCl<sub>3</sub>. Manje razlike su: 2943 t manje melase i 1.437 t manje sojine melase. Ostale ulazne sirovine su

upotrebljavane u približnim količinama, te se razlike do 1000 t ne smatraju presudnim u ovom tabličnom prikazu pa nisu posebno označavane. Ukupna količina korištenih supstrata je u 2015. godini veća za 3.196 t.

Na BP Mitrovac veće razlike u količinama korištenih supstrata u 2015. u odnosu na 2016. godinu su: 13.931 t više goveđe gnojovke, 3.800 t manje kukuruzne silaže, 3.579 t više steriliziranih nusproizvoda životinjskog podrijetla, 5.154 t manje sirutke, te 12.275 t više FeCl<sub>3</sub>. Manje presudne razlike su: 1.969 t više stajnjaka, 2.943 t manje melase, te 1.437 t manje sojine melase. Ukupna količina korištenih supstrata u 2015. godini je osjetno veća, i to za 7.622 t.

Tablica 9. Količina i svojstva dobivenog bioplina iz korištenih supstrata

|                                |                   | CH <sub>4</sub> | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> S | H <sub>2</sub> |
|--------------------------------|-------------------|-----------------|-----------------|------------------|----------------|
|                                | m <sup>3</sup> /t | %               | %               | ppm              | ppm            |
| KUKURUZ - Silaža               | 237               | 55              | 45              | -                | 107            |
| EU - KUKURUZ / RAŽ - Silaža    | 112               | 51              | 49              | -                | 649            |
| DŽIBRA - Neuparena             | 32                | 59              | 41              | 445              | 2.103          |
| DŽIBRA - Uparena               | 93                | 58              | 42              | 61               | 593            |
| GLICERIN                       | 456               | 56              | 44              | 18               | 428            |
| MELASA - Šećerna               | 502               | 53              | 47              | 6                | 773            |
| SIRUTKA                        | 12                | 53              | 47              | 34               | 130            |
| SOJA - Melasa - 55%ST          | 314               | 51              | 49              | -                | 238            |
| SOJA - Melasa - 76%ST          | 472               | 50              | 50              | 45               | 3.129          |
| SOJA - Melasa                  | 386               | 41              | 59              | 46               | 756            |
| GNOJOVKA - Goveđa              | 27                | 54              | 46              | 3                | 15             |
| GNOJOVKA - Svinjska            | 20                | 69              | 31              | 7                | 12             |
| KLAONIČKI OTPAD - Steriliziran | 213               | 64              | 36              | -                | 22             |
| STAJNJAK - Goveđi              | 54                | 62              | 38              | -                | 27             |
| DIGESTAT                       | 7                 | 53              | 47              | -                | 9              |
| KRUH                           | 347               | 58              | 42              | 78               | 54             |

(Izvor: Energija Gradec d.o.o.)

U tablici 9. su prikazani količina i svojstva dobivenog bioplina (udio metana i ugljičnog dioksida, te količina sumporovodika i vodika) iz korištenih supstrata u razmatranom vremenskom periodu na bioplinskim postrojenjima Mitrovac i Popovac.

Ako se koristi supstrat u kojem prevladavaju ugljikohidrati, količine razvijenog bioplina su manje i s manjim sadržajem metana, jer razgradnjom ugljikohidrata nastaje više ugljičnog dioksida. Bioplin s visokim postotkom metana ima višu energetska vrijednost i tada je iskoristiviji za energetska proizvodnju.



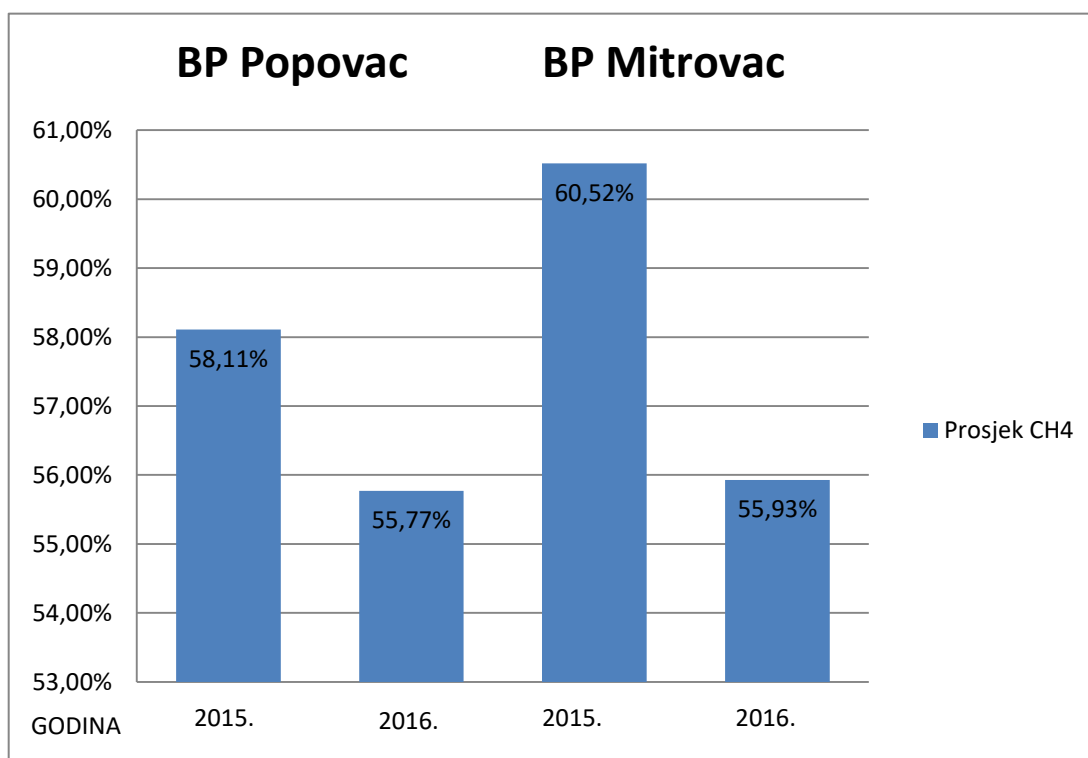
Mjerenje količine bioplina je važan alat za određivanje učinkovitosti procesa. Nepravilnosti kod proizvodnje plina mogu uputiti na smetnje u procesu i zahtjevaju poduzimanje odgovarajućih mjera za prilagodbu. Plinomjeri se obično postavljaju direktno na plinske cijevi. Izmjerene količine bioplina trebale bi se zapisivati radi određivanja trendova i sveukupnog rada postrojenja. (Al Seadi i sur., 2009.)

Mjerenje količine proizvedenog bioplina provodi se primjenom mjernih prigušnica. Mjerne prigušnice se montiraju na ravnom djelu cjevovoda tako da struja bioplina koja dolazi na mjernu prigušnicu je ne poremećena tj. sa slabim turbulencijama. Za mjerenje količine bioplina mjernom prigušnicom potrebno je poznati geometriju prigušnice i fizikalne karakteristike bioplina.

$$q_v = C \cdot A \cdot D_p; \left(\frac{m^3}{s}\right)$$

C - koeficijent protoka mjerne prigušnice, - A - poprečni presjek mjerne prigušnice, m<sup>2</sup>

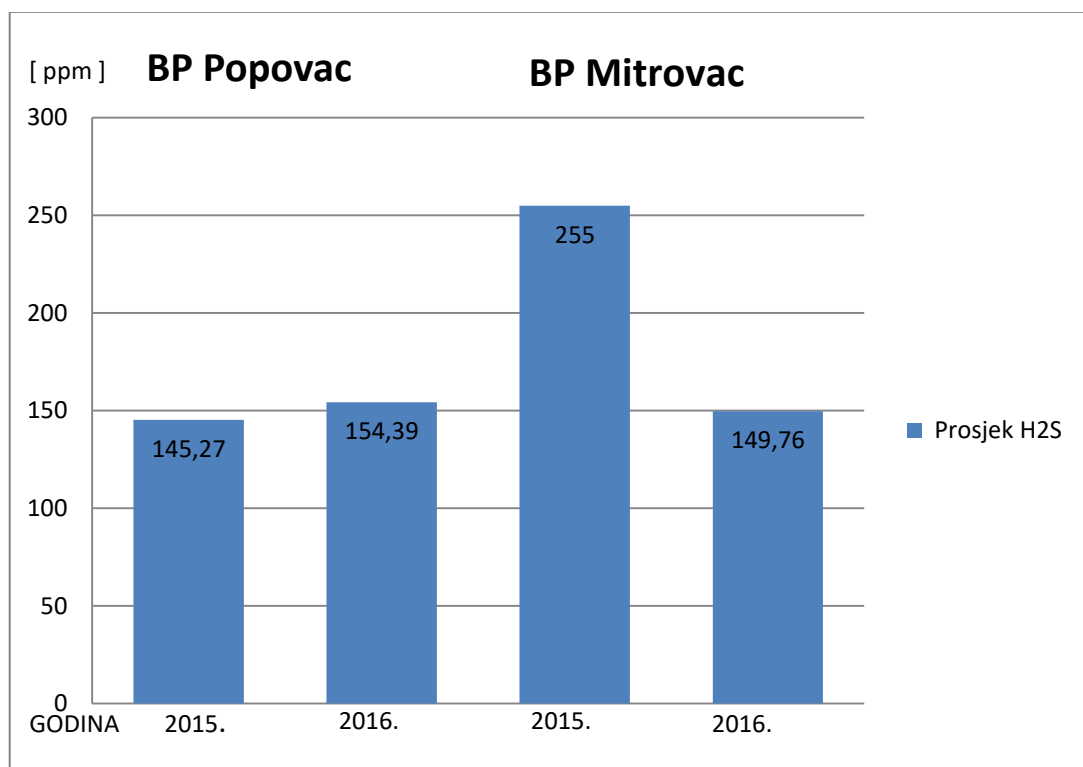
D<sub>p</sub>- pad tlaka na mjernoj prigušnici, Pa.



Grafikon 2. Prosjek udjela metana u bioplinu

Izvor: Energija Gradec d.o.o.

Zbog dobre recepture i kvalitetne ulazne sirovine bioplin je u cijelom promatranom periodu bio dostatne kvalitete. Postotak metana na BP Popovac i BP Mitrovac (Grafikon 2.) u promatranom vremenskom razdoblju se kretao 51-65 %. U 2016. godini je na BP Popovac ostvaren manji postotak metana za 2,34 %, dok je na BP Mitrovac ostvaren deficit od 4,59 % u odnosu na 2015. godinu.



Grafikon 3. Prosjek udjela sumporovodika u bioplinu

Izvor: Energija Gradec d.o.o.

Količina sumporovodika (Grafikon 3.) varira na dnevnoj bazi u zavisnosti od ulaznih supstrata. Na BP Popovac u 2015. godini oscilacije dnevne količine H<sub>2</sub>S su od 0 – 1.500 ppm, u 2016. godini 0 – 500 ppm. Na BP Mitrovac dnevna količina sumporovodika u 2015. godini se kretala 0 – 9.999 ppm, dok se u 2016. godini kretala 0 – 1.200 ppm. Iz ovog grafikona zaključujemo kako je u 2015. godini na BP Mitrovac bila najveća potrošnja željezova (III) klorida kao direktnog dodatka u fermentor za pročišćavanje bioplina prije ulaska u motor, što povećava troškove kogeneracije.

Tablica 10. Prikaz dva različita modela „hranjenja“

|                       | Ukupno | Svinjska gnojovka | Goveđa gnojovka | Silaža kukuruz | Stajnjak | Glicerin | Sojina melasa 35% ST | Sojina melasa 75% ST | Džibra - neuparena | Sterilizirani NŽP | Digestat |
|-----------------------|--------|-------------------|-----------------|----------------|----------|----------|----------------------|----------------------|--------------------|-------------------|----------|
| <b>Popovac 2016.</b>  | 243,0  | 33,6              | 98,0            | 37,3           | 3,9      | -        | -                    | 4                    | 26,2               | 10,0              | 30       |
| <b>Mitrovac 2015.</b> | 397,6  | 35,0              | 235,0           | 61,5           | -        | 33,0     | 25                   | -                    | -                  | 2,0               | -        |

(Izvor: Energija Gradec d.o.o.)

U tablici 10. su prikazani interni podaci vrste i količine doziranih supstrata na BP Popovac 20.06.2016. (model 1) i na BP Mitrovac 13.11.2015. (model 2). Vidljiva je razlika u dnevno unesenoj količini supstrata, te različiti omjeri unosa supstrata. Važno je naglasiti da je dodatak Fe<sub>3</sub>Cl na Popovcu bio 350 l, a na Mitrovcu 400 l.

Tablica 11. Postotak metana i kisika, te količina sumporovodika na dva promatrana modela

| Postrojenje        | Datum       | CH <sub>4</sub> (%) | O <sub>2</sub> (%) | H <sub>2</sub> S (ppm) |
|--------------------|-------------|---------------------|--------------------|------------------------|
| <b>BP Popovac</b>  | 20.06.2016. | 57                  | 0,7                | 133,75                 |
| <b>BP Mitrovac</b> | 13.11.2015. | 60,5                | 1                  | 7752,75                |

(Izvor: Energija Gradec)

Iz tablice 11. je vidljivo kako je postotak dobivenog metana veći za 3,5 % na drugom modelu, te je veća količina sumporovodika za 7619 ppm, uz blago veći udio kisika u bioplinau za 0,3 %. Možemo zaključiti kako su oba modela dobar recept za postotak metana, ali u drugom modelu je vidljivo naglo povećanje nečistoća u vidu sumporovodika, što je reakcija na veću količinu unešene goveđe gnojovke uz dodatak glicerina. S obzirom na prikazano možemo zaključiti kako modeliranjem možemo utvrditi djelotvornost zamjene pojedinih supstrata i kalkulacije s količinom supstrata. Svakodnevnom bilježenjem podataka o količini i vrsti ulazne sirovine, te mjerenjem količine i kvalitete (sastava) dobivenog bioplina mogu se vršiti korekcije recepture i količine ulazne sirovine, te unaprijediti proizvodnju dobivanjem kvalitetnijeg bioplina, odnosno ostvariti uštede smanjenjem potrošnje materijala za filtriranje nečistoća. Naravno, to je moguće samo ako su ispunjeni svi preduvjeti u vidu kvalitete sirovine, suvremene i efikasne kontrolne opreme i ostale infrastrukture.

## 5. RASPRAVA

Prema Majkovčan (2012.) proizvodnja bioplina ovisi o suhoj tvari, ali s posebnim naglaskom na što veći sadržaj organske tvari što je statistički dokazano Pearsonovom korelacijom. Nakon fermentacije dolazi do smanjenja suhe i organske tvari koja također utječe na proizvodnju bioplina. Stoga proizlazi da povećanjem suhe i organske tvari kao i njihovog smanjenja nastalog nakon fermentacije nastaje povećana količina bioplina. Sadržaj metana i ugljičnog dioksida ovisi o suhoj i organskoj tvari te njihovim smanjenjem nastalim nakon fermentacije što je i statistički dokazano Pearsonovom korelacijom. Povećanjem suhe i organske tvari, kao i njihovim smanjenjem nastalim nakon fermentacije, povećava se sadržaj metana i ugljičnog dioksida dok kod sadržaja dušika nema nikakve povezanosti između količine suhe i organske tvari i njihovog smanjenja. Utvrđen je negativan utjecaj koncentracije dušika na koncentraciju metana u sastavu bioplina odnosno smanjenje koncentracije dušika utječe na rast koncentracije metana. Dušik i metan su obrnuto proporcionalni i to se očituje u proizvodnji bioplina.

Sastav bioplina se može redovito promatrati kroz analize plina i upotrebu prikladnih naprava za mjerenje. Rezultati se mogu koristiti za kontroliranje AD procesa i za procese koji slijede, poput čišćenja plina. Za određivanje sastava plina koriste se senzori temeljeni na toplinskim gradijentima, prijenosu topline, apsorpciji infracrvenog zračenja, kemijskoj sorpciji ili elektrokemijskom mjerenju. Infracrveni senzori su prikladni za određivanje koncentracije metana i ugljikovog dioksida. Elektrokemijski senzori se koriste za određivanje sadržaja vodika, kisika i sumporovodika. Mjerenje sastava plina obavlja se ručno ili automatski. Ručne naprave za mjerenje pružaju informaciju o trenutnom sastavu plina, ali je podatke kasnije teško integrirati u računalnom sustavu za upravljanje postrojenjem. Iz tog se razloga radije odabiru automatska mjerenja. (Al Seadi i sur., 2009.)

Brdarić i sur. (2009.) također navode kako je udio dušika i ugljikovog dioksida viši u bioplinu proizvedenom iz svinjske gnojovke s većim udjelom suhe tvari. Količina dušika obrnuto je proporcionalna količini metana. Postotak metana raste s porastom sadržaja suhe organske tvari i udjela masti u supstratu.

Al Seadi i sur. (2009.) navode kako većina plinskih motora ima ograničenja s obzirom na sadržaj sumporovodika, halogenih ugljikohidrata i siloksana koji se nalaze u neobrađenom bioplinu. Stupanj iskoristivosti modernih kogeneracijskih generatora je do 90 %, pri čemu proizvodnja električne energije iznosi 35, a toplinske 65 %.

Sumporna kiselina korozivno djeluje na motor, generator i ostale komponente poput plinovoda i ispušnih cijevi, te je nužno napraviti desumporizaciju i sušenje bioplina. Proizvođači motora generatora imaju minimalne zahtjeve u pogledu svojstava plina kojeg će sagorijevati. Isto vrijedi i kod korištenja bioplina. Radi izbjegavanja šteta na motoru moraju se jamčiti svojstva sagorijevanja. Ako se bioplin koristi u motor generatorima, udio sumporovodika mora biti ispod 700 ppm za većinu konvencionalnih motora, kako bi se izbjegla visoka korozija i prebrzo i skupo trošenje ulja za podmazivanje. Prilikom stavljanja nove sirovine u fermentator ili tijekom miješanja može se primijetiti veća proizvodnja bioplina čime je i brzina toka bioplina veća. Iz tog razloga, ali i zbog osiguranja potpune desumporizacije, neophodno je koristiti predimenzioniranu opremu za desumporizaciju u usporedbi s prosječnom brzinom toka.

U ovom radu naglasak je na troškove čišćenja bioplina, s obzirom na različite supstrate i kvalitetu dobivenog bioplina iz njih. Zaključuje se da troškovi operativnih materijala za čišćenje bioplina ne dovode u pitanje isplativost postrojenja, ali uvijek ima prostora za napredak odabirom kvalitetne recepture i samih ulaznih supstrata, kako bi se dobio što kvalitetniji bioplin sa što manjim udjelom nečistoća, u cilju smanjenja kogeneracijskih troškova, te izbjegavanja zastoja u radu. U promatranom periodu nisu bile značajnije promjene količine i sastava bioplina, te se može reći da je proizvodnja električne energije i topline u kogeneracijskom postrojenju kontinuirana.



Slika 33. Spremnik i filter aktivnog ugljena

Izvor: [http://alterlat.com/?page\\_id=862&lang=en](http://alterlat.com/?page_id=862&lang=en)

## 6. ZAKLJUČAK

Čovjekova potreba za energijom zbog razvoja tehnologije i povećanja ljudske populacije sve je veća. Izvore energije dijelimo na neobnovljive i obnovljive izvore. Neobnovljivi izvori energije su ograničeni, te njihovo korištenje uzrokuje velike štete za okoliš. Rješenje tog problema je razvoj i iskorištavanje obnovljivih izvora energije, koji će umanjiti emisiju štetnih stakleničkih plinova (CO<sub>2</sub>), spriječiti ili barem usporiti globalno zatopljenje i klimatske promjene, te donijeti energetske stabilnost pojedinih država.

Bioplin je jedan od obnovljivih izvora energije koji se proizvodi procesom anaerobne digestije. Za njegovu proizvodnju moguće je koristiti različite sirovine kao što su organski otpad, stajski gnoj ili ostatci poslije žetve. Bioplin se najčešće koristi za proizvodnju električne energije, topline ili kao gorivo za vozila. Električna energija i topline se proizvode u kogeneracijskim postrojenjima gdje se proizvedena električna energija predaje u mrežu po cijeni iz tarifnog sustava.

Bioplinsko postrojenje je zatvoreni sustav unutar kojeg se procesom anaerobne digestije energetski bogata biomasa razlaže stvarajući bioplin koji služi kao pogonsko gorivo za velike motore na bioplinskim postrojenjima koji su spojeni s generatorima te se tako proizvodi električna energija. Bioplin se osim za proizvodnju električne energije može iskoristiti i na druge načine, zbog velikog toplinskog, mehaničkog i elektromagnetskog potencijala. Ostatak biomase nakon proizvodnje bioplina naziva se digestat koji je iskoristiv kao visokokvalitetno organsko gnojivo za poljoprivredne površine. Zbog mogućnosti velikih šteta, pa čak i havarije značajni elementi postrojenja koji ne smiju propustiti radni medij izrađeni su od visokokvalitetnih materijala te potpomognuti odgovarajućim zaštitama, nadzorom, redovnim održavanjem i zamjenom dotrajalih dijelova osiguravaju visoku sigurnost sustava za radnike i okoliš, te vrhunske rezultate rada postrojenja s minimalnim gubicima. U sirovom bioplinu osim metana nalaze se i nečistoće poput amonijaka, ugljičnog dioksida, sumporovodika i drugih. Sumporovodik predstavlja najveći problem jer spojen s vodenom parom uzrokuje koroziju cjevovoda, klipno – cilindarskog sklopa, ispušnih grana i drugih elemenata motora.

U ovom radu obrađen je utjecaj sastava bioplina na troškove kogeneracije, u zavisnosti od različitih vrsta supstrata. Početno ulaganje u efikasnu opremu spriječit će moguće zastoje u radu, te štete nastale naglim porastima nečistoća u bioplinu uzrokovanim određenim supstratima. Isplativost postrojenja je velika, te su moguće kalkulacije s različitim

sirovinama (npr. sirovine manje energetske vrijednosti a većih prinosa ili sirovine koja nakon fermentacije daje veliku koncentraciju sumporovodika) zbog adekvatnog i kvalitetnog sustava za čišćenje bioplina. U radu se prema podacima iz promatranih godina zaključuje kako se upotrebom lošije sirovine dogodi nagli rast nečistoća u bioplinu, što se kompenzira većom potrošnjom željezova (III) klorida kao povoljnog i učinkovitog sredstva za čišćenje bioplina, a proizvodnja će biti opravdana i isplativa iako se trošak kogeneracije povećao zbog veće potrošnje  $\text{FeCl}_3$ .

## 7. POPIS LITERATURE

1. Al Seadi T., Rutz D., Prassl H., Kottner M., Finsterwalder T., Volk S., Janssen R. (2009.): Priručnik za bioplin, Energetski institut Hrvoje Požar, Zagreb.
2. Andrade D., Bischoff M., Feser R., Krebs A. B., Küver J., Lichti F., Remesch M., Wagner D., Weber A. (2016.): Korozija metalnih materijala u bioplinskim postrojenjima.
3. Babu, V., Thapliyal, A., Patel, G.K. (2013.): Biofuels production, John Wiley & Sons.
4. Brdarić D., Kralik D., Kukić S., Spajić R., Tunjić G. (2009.): Konverzija organskog gnojiva u bioplin. Izvorni znanstveni članak.
5. Dumont E. (2018.): H<sub>2</sub>S removal from biogas using bioreactors: a review, International Journal of Energy and Environment, International Energy & Environment Fondation
6. Energija Gradec društvo s ograničenom odgovornošću za proizvodnju, distribuciju i trgovinu električnom energijom
7. Glavaš H., Ivanović M. (2018.): Bioplinska postrojenja u Baranji // 7th Symposium with international participation Kopački rit past, present, future 2018, Book of abstracts / Ozimec S., Bogut I., Rožac V., Stević F., Popović Ž., Bolšec A., Vereš M. (ur.). Osijek : Javna ustanova "Park prirode Kopački rit". 36-37 (predavanje, sažetak, znanstveni).
8. Ivić I., Đurđević D., Perović M. (2018.): Obnovljivi izvori energije bioplin, Energetski institut Hrvoje Požar, Virovitica
9. Joshua O. S., Ejura G. J., Bako I. C., Gbaja I. S., Yusuf Y. I., (2014.): Fundamental Principles of Biogas Production, IJSEER, svez. II, br. 8, pp. 47-50.
10. Krička T., Voća N., Jurišić V. (2009.): Pojmovnik bioplina. Priručnik. Zagreb.
11. Krička T., Voća N., Jurišić V., Matin A., Brlek Savić T., Bilandžija N. (2009.): Proizvodnja bioplina i fermentiranog ostatka iz svinjske gnojovke, Krmiva : Časopis o hranidbi životinja, proizvodnji i tehnologiji krme, Vol. 51 No. 1, Izvorni znanstveni članak
12. Majkovčan I. (2012): Proizvodnja energije anaerobnom fermentacijom različitih konzerviranih biomasa, Specijalistički rad



13. Milić Z. (2012.): Proizvodnja bioplina i skromni rezultati u RH, Agroklub <https://www.agroklub.com/kolumna/proizvodnja-bioplina-i-skromni-rezultati-u-rh/7792/>
14. Omerdić N. (2020.): Anaerobnom digestijom do visokovrijednog organskog gnojiva, Stručni prikazi, Hrvatske vode
15. Persson M., Wellinger A. (2006.): Biogas upgrading and utilization
16. Schauperl Z. (2013.): Bioplin u RH, . pozvano predavanje, FSB, Zagreb, Hrvatska <https://www.menea.hr/wp-content/uploads/2014/04/Schauperl-Bioplin.pdf>
17. Špicnagel Ana-Marija (2014.): Potencijal bioplinskih postrojenja u hrvatskom poljoprivrednom sektoru
18. Uranjek N., Kralik D., Kanižai G., Vukušić M. (2007.): Proizvodnja bioplina iz goveđe gnojovke, Krmiva : Časopis o hranidbi životinja, proizvodnji i tehnologiji krme, 49, 4; 215-219

### **Internetske stranice**

1. Agrokor. Dovošen kompleks Mitrovac - investicija vrijedna 220 milijuna kuna 02.03.2015. <https://www.agrokor.hr/hr/vijesti/dovrsen-kompleks-mitrovac-investicija-vrijedna-220-milijuna-kuna/> (05.07.2021.)
3. ConsultAre. Mikroorganizmi u procesu proizvodnje bioplina <https://www.consultare.hr/hr/strucni-clanci-i-literatura/mikroorganizmi-u-procesu-proizvodnje-bioplina> (10.06.2021.)
4. Deutsche Gesellschaft fur Internationale Zusammenarbeit <http://www.gtz.de/de/dokumente/en-biogas-volume3.pdf> (17.08.2021.)
5. Donau Carbon. Activated Carbon for Biogas Treatment <https://www.donau-carbon.com/getattachment/696b7765-9920-4c6b-905e-d814dec47f82/biogas.aspx> (15.07.2021.)
6. Emić Ljudevit. Obnovljivi izvori energije, Ovo sve morate znati - bioplin 24.04.2011. <https://www.obnovljivi.com/energija-bioplina/588-ovo-sve-morate-znati-bioplin?showall=1> (12.06.2021.)

7. Fortenova. Agrokori - energija <https://fortenova.hr/portfelj/agrokori-energija/> (12.07.2021.)
8. Hrvatski centar za čistiju proizvodnju. Stručna podloga za ishođenje okolišne dozvole - sažetak za javnost. Srpanj 2014. [https://mingor.gov.hr/UserDocsImages/Okoli%C5%A1na%20dozvola/ODpostoje%C4%87e/strucna\\_podloga\\_zajtjeva\\_za\\_izdavanje\\_okolisne\\_dozvole\\_\(mitrovac\).pdf](https://mingor.gov.hr/UserDocsImages/Okoli%C5%A1na%20dozvola/ODpostoje%C4%87e/strucna_podloga_zajtjeva_za_izdavanje_okolisne_dozvole_(mitrovac).pdf) (05.07.2021.)
9. Jerkić Leo. Obnovljivi izvori energije, HROTE - popis povlašćenih proizvođača 25.02.2015. <https://www.obnovljivi.com/hrvatska-i-regija/3309-hrote-popis-povlastenih-proizvodaca-20-02> (17.06.2021.)
10. Narodne novine. Tarifni sustav za proizvodnju električne energije iz obnovljivih izvora energije i kogeneracije. Broj 133. 6.11.2013. [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013\\_11\\_133\\_2888.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_11_133_2888.html) (18.07.2021.)
11. Obnovljivi izvori energije Hrvatska. Fortenova grupa okrupnila proizvodnju energije iz biomase. 11.01.2021. <https://oie.hr/fortenova-grupa-okrupnila-proizvodnju-energije-iz-biomase/> (15.08.2021.)
12. Romac Goran. Stručna podloga za ishođenje okolišne dozvole AGROKOR-ENERGIJA d.o.o. – sažetak za javnost, Hrvatski centar za čistiju proizvodnju, srpanj 2014. [https://mingor.gov.hr/UserDocsImages//NASLOVNE%20FOTOGRAFIJE%20I%20KORI%C5%A0TENI%20LOGOTIPOVI/doc//strucna\\_podloga\\_zajtjeva\\_za\\_izdavanje\\_okolisne\\_dozvole\\_32.pdf](https://mingor.gov.hr/UserDocsImages//NASLOVNE%20FOTOGRAFIJE%20I%20KORI%C5%A0TENI%20LOGOTIPOVI/doc//strucna_podloga_zajtjeva_za_izdavanje_okolisne_dozvole_32.pdf) (20.06.2021.)
13. Tehnološko sveučilište u beču (austrija), Institut za kemijski inženjering, Odjel za istraživanje. Inženjering i simuliranje toplinskih procesa. Prikaz tehnologije za pročišćavanje bioplina do razine biometana, svibanj 2012. [http://www.eihp.hr/stari/hrvatski/projekti/bio\\_methane/pdf/WP3\\_1\\_1\\_BiogasUpgradingTechnologyReview\\_CROATIAN.pdf](http://www.eihp.hr/stari/hrvatski/projekti/bio_methane/pdf/WP3_1_1_BiogasUpgradingTechnologyReview_CROATIAN.pdf)
14. Tri – Mer Corporation Wet scrubbers [http://www.tri-mer.com/wet\\_scrubber.html](http://www.tri-mer.com/wet_scrubber.html) (17.08.2021.)
15. Wtert – Material and energy recovery <http://wtert.eu/default.asp?Menu=13&ShowDok=43> (16.08.2021.)

## 8. SAŽETAK

Zbog višestoljetnog neodgovornog iskorištavanja prirodnih resursa za dobivanje energije ugroženi su pojedini ekosustavi uslijed povećanja emisije stakleničkih plinova i emisije CO<sub>2</sub> u atmosferi. Jedan od obnovljivih izvora energije i potencijalno rješenje ekološke krize i alternativa dosadašnjem načinu proizvodnje energije je bioplin.

U okviru zadanog diplomskog zadatka napravljen je pregled razvoja anaerobne razgradnje, objašnjen je proces proizvodnje bioplina prema fazama razgradnje i mogućnosti njegovog korištenja, navedeni su i opisani dijelovi bioplinskog postrojenja i procesi koje se odvijaju u njima, te se navode mogući supstrati i njihovi predtretmani. U ovom radu se detaljnije govori o čišćenju i podizanju kvalitete bioplina, s naglaskom na čišćenje od sumporovodika.

Cilj rada je istražiti razlike u kvaliteti stvorenog bioplina na temelju dostupnih izvora podataka sa bioplinskih postrojenja za proizvodnju električne Mitrovac i Popovac iz različitih vrsta i količina supstrata, te se velika pažnja posvećuje utjecaju sastava bioplina na eventualno povećanje troškova kogeneracije, u svrhu unaprijeđenja procesa proizvodnje bioplina.

Statističkom obradom podataka s bioplinskih postrojenja Mitrovac i Popovac utvrđene su značajne razlike u prinosu bioplina i metana ovisno o supstratima, te je utvrđen rast sumporovodika, amonijaka, ugljičnog dioksida, dušika i kisika dodavanjem određenih sirovina.

Zaključuje se da zbog dobrih konstrukcijskih rješenja i preventivnih metoda rijetko dolazi do značajnih nepredviđenih troškova u kogeneraciji. Bioplin prije ulaska u kogeneraciju mora biti propisane čistoće i vlažnosti. Najveći trošak s obzirom na sastav bioplina u kogeneraciji predstavlja pročišćavanje bioplina, najviše zbog sumporovodika u sirovom bioplinu. Ovisno o sustavu pročišćavanja u tom pogledu javljaju se troškovi čišćenja i zamjene pročišćivača, troškovi potrošenog aktivnog ugljena ili kao u slušaju promatranih postrojenja trošak potrošnje FeCl<sub>3</sub> (željezova (III) klorida).

Ključne riječi: bioplin, bioplinsko postrojenje, anaerobna fermentacija, supstrati, održavanje

## 9. SUMMARY

Due to centuries of irresponsible use of natural resources for getting energy, certain ecosystems are endangered because of the increase of greenhouse gas and  $CO_2$  emissions into the atmosphere. One of the renewable energy sources and a potential solution to the ecological crisis and an alternative to the current way of energy production is biogas.

Within the given diploma thesis, an overview of the development of anaerobic development is made, the process of biogas production according to the stages of decomposition and the possibility of its use is explained, the parts of the biogas plant and the processes that take place in them are listed and described. This paper discusses in more detail about the cleaning and raising the quality of biogas, with an emphasis on cleaning from the hydrogen sulfide.

The purpose of this thesis is to investigate the differences in the quality of biogas based on available data sources within the biogas plants for electricity production (Mitrovac and Popovac) from different types and quantities of substrates, and much attention is paid to the impact of biogas composition on the possible cogeneration of the biogas.

Statistical analysis of data from the Mitrovac and Popovac biogas facilities revealed significant differences in the yield of biogas and methane depending on the substrates, and the growth of hydrogen sulfide, ammonia, carbon dioxide, nitrogen and oxygen was determined by adding certain raw materials.

It is concluded that due to good construction solutions and preventive methods, significant unforeseen costs in cogeneration rarely occur. Biogas before entering cogeneration must be prescribed with certain purity and humidity. The biggest cost with regard to the composition of biogas in cogeneration is the purification of biogas, mostly due to hydrogen sulfide in crude biogas. Depending on the treatment system, the costs of cleaning and replacing the purifier, the cost of consumed activated carbon or, as in this case, the observation of biogas facilities cost consumptions of  $FeCl_3$  (iron (III) chloride).

Key words: biogas, biogas plant, anaerobic fermentation, substrates, maintenance

## 10. POPIS TABLICA

|   |     |
|---|-----|
| Tablica 1. Kemijski sastav bioplina .....   | 12. |
| Tablica 2. Energetska učinkovitost primjene bioplina .....  | 13. |
| Tablica 3. Dva osnovna sustava digestije .....  | 19. |
| Tablica 4. Tarifne stavke i visine tarifnih stavki za isporučenu električnu energiju .....  | 27. |
| Tablica 5. Specifična iskoristivost i sastav plina pri razgradnji ugljikohidrata, masti i proteina .....  | 28. |
| Tablica 6. Potrebni uvjeti za izgaranje bioplina s relativnim udjelom kisika od 5% .....  | 33. |
| Tablica 7. Vrsta i količina korištenih supstrata u razmatranom vremenskom periodu na bioplinskim postrojenjima Mitrovac i Popovac (prvi dio) .....  | 42. |
| Tablica 8. Vrsta i količina korištenih supstrata u razmatranom vremenskom periodu na bioplinskim postrojenjima Mitrovac i Popovac (drugi dio) ..... | 43. |
| Tablica 9. Količina i svojstva dobivenog bioplina iz korištenih supstrata .....   | 44. |
| Tablica 10. Prikaz dva različita modela „hranjenja“ .....   | 46. |
| Tablica 11. Postotak metana i kisika, te količina sumporovodika na dva promatrana modela.....   | 47. |

## 11. POPIS SLIKA

|   |     |
|---|-----|
| Slika 1. Zagađivanje rafinerije nafte .....                         | 1.  |
| Slika 2. Razlika u procesu razlaganja .....                         | 2.  |
| Slika 3. Shema anaerobne razgradnje .....                           | 4.  |
| Slika 4. Ilustracija povjesnog korištenja anaerobne digestije ..... | 5.  |
| Slika 5. Preteća bioplinskog postrojenja Indija .....               | 6.  |
| Slika 6. Glavne faze u procesu nastanka bioplina .....              | 7.  |
| Slika 7. Proces anaerobne digestije .....                           | 8.  |
| Slika 8. Shema kogeneracijskog postrojenja .....                    | 11. |
| Slika 9. Održivi ciklus proizvodnje bioplina .....                  | 12. |
| Slika 10. Elementi bioplinskog postrojenja .....                    | 14. |
| Slika 11. Glavni dijelovi bioplinskog postrojenja .....             | 15. |
| Slika 12. Procesni koraci u tehnologiji proizvodnje bioplina .....  | 16. |
| Slika 13. Bunker silos .....  | 17. |
| Slika 14. Pužni transporter .....                                   | 18. |
| Slika 15. Fermentor .....   | 19. |
| Slika 16. Pulper sustav .....                                       | 20. |
| Slika 17. Raspored slojeva u fermentoru .....                       | 21. |
| Slika 18. Kavitacijska korozija rotora Biomix crpke .....           | 22. |
| Slika 19. Spremnik bioplina .....                                   | 22. |
| Slika 20. Plinski motor .....                                       | 23. |
| Slika 21. Bioplinsko postrojenje Mitrovac .....                     | 24. |
| Slika 22. Kompleks Mitrovac .....                                   | 26. |

|   |     |
|---|-----|
| Slika 23. Bioplinsko postrojenje Popovac .....  | 26. |
| Slika 24. Silažni kukuruz .....   | 27. |
| Slika 25. Osnovna shema procesa pročišćavanja bioplina .....                            | 32. |
| Slika 26. Naslage silicija na klipno – cilindarskom sklopu .....                        | 33. |
| Slika 27. Shema uređaja za postupak ispiranja s vodom .....                             | 34. |
| Slika 28. Rezervoar za sirovi bioplin .....   | 35. |
| Slika 29. Metoda separacije CO <sub>2</sub> pomoću membrane .....                       | 36. |
| Slika 30. Shematski prikaz biofiltera za uklanjanje sumporovodika .....                 | 38. |
| Slika 31. Elementarni sumpor, rezultat biološke desumporizacije unutar fermentora ..... | 39. |
| Slika 32. Dijagram toka procesa alkalno impregniranog aktivnog ugljena .....            | 40. |
| Slika 33. Spremnik i filter aktivnog ugljena .....                                      | 48. |

## **12. POPIS GRAFIKONA**

|   |     |
|---|-----|
| Grafikon 1. Proizvodnja bioplina ovisno o vrsti supstrata ..... | 29. |
| Grafikon 2. Prosjek udjela metana u bioplinu .....              | 45. |
| Grafikon 3. Prosjek udjela sumporovodika u bioplinu .....       | 46. |



# TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku  
Fakultet agrobiotehničkih znanosti Osijek  
Sveučilišni diplomski studij Mehanizacija

Diplomski rad

## UTJECAJ SASTAVA BIOPLINA NA TROŠKOVE KOGENERACIJE

Mato Nadarević

**Sažetak:** U okviru zadanog diplomskog zadatka napravljen je pregled razvoja anaerobne razgradnje, objašnjen je proces proizvodnje bioplina prema fazama razgradnje i mogućnosti njegovog korištenja, navedeni su i opisani dijelovi bioplinskog postrojenja i procesi koje se odvijaju u njima, te se navode mogući supstrati i njihovi predtretmani. U ovom radu se detaljnije govori o čišćenju i podizanju kvalitete bioplina, s naglaskom na čišćenje od sumporovodika. Cilj rada je istražiti razlike u kvaliteti stvorenog bioplina na temelju dostupnih izvora podataka sa bioplinskih postrojenja za proizvodnju električne Mitrovac i Popovac iz različitih vrsta i količina supstrata, te se velika pažnja posvećuje utjecaju sastava bioplina na eventualno povećanje troškova kogeneracije, u svrhu unaprijeđenja procesa proizvodnje bioplina. Statističkom obradom podataka s bioplinskih postrojenja Mitrovac i Popovac utvrđene su značajne razlike u prinosu bioplina i metana ovisno o supstratima, te je utvrđen rast sumporovodika, amonijaka, ugljičnog dioksida, dušika i kisika dodavanjem određenih sirovina. Zaključuje se da zbog dobrih konstrukcijskih rješenja i preventivnih metoda rijetko dolazi do značajnih nepredviđenih troškova u kogeneraciji. Bioplin prije ulaska u kogeneraciju mora biti propisane čistoće i vlažnosti. Najveći trošak s obzirom na sastav bioplina u kogeneraciji predstavlja pročišćavanje bioplina, najviše zbog sumporovodika u sirovom bioplinu. Ovisno o sustavu pročišćavanja u tom pogledu javljaju se troškovi čišćenja i zamjene pročišćaća, troškovi potrošenog aktivnog ugljena ili kao u slučaju promatranih postrojenja trošak potrošnje  $\text{FeCl}_3$  (željezova (III) klorida).

**Rad je izrađen pri:** Fakultet agrobiotehničkih znanosti Osijek

**Mentor:** prof.dr.sc. Davor Kralik

**Broj stranica:** 61

**Broj grafikona i slika:** 36

**Broj tablica:** 11

**Broj literaturnih navoda:** 33

**Broj priloga:**

**Jezik izvornika:** Hrvatski

**Ključne riječi:** bioplin, bioplinsko postrojenje, anaerobna fermentacija, supstrati, održavanje

**Datum obrane:**

**Stručno povjerenstvo za obranu:**

1. izv.prof.dr.sc. Ivan Plaščak, predsjednik
2. prof.dr.sc. Davor Kralik, mentor
3. prof.dr.sc. Goran Heffer, član

**Rad je pohranjen u:** Knjižnica Fakulteta agrobiotehničkih znanosti Osijek, Sveučilište Josipa Jurja

Strossmayera u Osijeku, Vladimira Preloga 1.

# **BASIC DOCUMENTATION CARD**

**Josip Juraj Strossmayer University of Osijek**  
**Faculty of Agriculture**  
**University Graduate Studies, course Mehanization**

**Graduate thesis**

## **THE INFLUENCE OF BIOGAS STRUCTURE ON COGENERATION COSTS**

Mato Nadarević

**Abstract:** Within the given diploma thesis, an overview of the development of anaerobic development is made, the process of biogas production according to the stages of decomposition and the possibility of its use is explained, the parts of the biogas plant and the processes that take place in them are listed and described. This paper discusses in more detail about the cleaning and raising the quality of biogas, with an emphasis on cleaning from the hydrogen sulfide. The purpose of this thesis is to investigate the differences in the quality of biogas based on available data sources within the biogas plants for electricity production (Mitrovac and Popovac) from different types and quantities of substrates, and much attention is paid to the impact of biogas composition on the possible cogeneration of the biogas. Statistical analysis of data from the Mitrovac and Popovac biogas facilities revealed significant differences in the yield of biogas and methane depending on the substrates, and the growth of hydrogen sulfide, ammonia, carbon dioxide, nitrogen and oxygen was determined by adding certain raw materials. It is concluded that due to good construction solutions and preventive methods, significant unforeseen costs in cogeneration rarely occur. Biogas before entering cogeneration must be prescribed with certain purity and humidity. The biggest cost with regard to the composition of biogas in cogeneration is the purification of biogas, mostly due to hydrogen sulfide in crude biogas. Depending on the treatment system, the costs of cleaning and replacing the purifier, the cost of consumed activated carbon or, as in this case, the observation of biogas facilities cost consumptions of FeCl<sub>3</sub> (iron (III) chloride).

**Thesis performed at:** Faculty of Agriculture in Osijek

**Mentor:** Professor PhD Davor Kralik

**Number of pages:** 61

**Number of figures:** 36

**Number of tables:** 11

**Number of references:** 33

**Number of appendices:**

**Original in:** Croatian

**Key words:** biogas, biogas plant, anaerobic fermentation, substrates, maintenance

**Thesis defended on date:**

**Reviewers:**

1. Associate Professor PhD Ivan Plaščak, president
2. Professor PhD Davor Kralik, mentor
3. Professor PhD Goran Heffer, member

**Thesis deposited at:** Library, Faculty of Agrobiotechnical Sciences Osijek, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, V. Preloga 1.