

# Proizvodnja bioplina iz otpadne biomase nakon prosijavanja soje

---

**Antunović, Sanja**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2023**

*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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:151:009797>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-09**



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  
FAKULTET AGROBIOTEHNIČKIH ZNANOSTI U OSIJEKU

Sanja Antunović

Diplomski studij Hranidba domaćih životinja

**PROIZVODNJA BIOPLINA IZ OTPADNE BIOMASE NAKON PROSIJAVANJA  
SOJE**

**Diplomski rad**

**Osijek, 2023.**

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA  
FAKULTET AGROBIOTEHNIČKIH ZNANOSTI U OSIJEKU

Sanja Antunović

Diplomski studij Hranidba domaćih životinja

**PROIZVODNJA BIOPLINA IZ OTPADNE BIOMASE NAKON PROSIJAVANJA  
SOJE**

**Diplomski rad**

**Osijek, 2023.**

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA  
FAKULTET AGROBIOTEHNIČKIH ZNANOSTI U OSIJEKU

Sanja Antunović

Diplomski studij Hranidba domaćih životinja

**PROIZVODNJA BIOPLINA IZ OTPADNE BIOMASE NAKON PROSIJAVANJA  
SOJE**

**Diplomski rad**

Povjerenstvo za ocjenu i obranu diplomskog rada:

1. Prof. dr. sc. ZVONIMIR STEINER, predsjednik
2. Prof. dr. sc. DAVOR KRALIK, mentor
3. Prof. dr. sc. RANKO GARTNER, član
4. Prof. dr.sc. BOJAN STIPEŠEVIĆ, zamjenski član

Zapisničar: doc. dr.sc. MARIO RONTA

**Osijek, 2023.**

## SADRŽAJ:

1. UVOD.....	1
2. PREGLED LITERATURE.....	2
2.1. Energija .....	4
2.2. Bioplin.....	5
2.2.1. Anaerobna digestija .....	7
2.2.1.1. Parametri anaerobne digestije.....	9
2.2.1.1.1. Temperatura.....	9
2.2.1.1.2. pH.....	11
2.2.1.1.3. Hlapljive masne kiseline.....	11
2.2.1.1.4. Amonijak.....	12
2.2.1.1.5. Elementi u tragovima, hranjive i toksične tvari.....	12
2.2.2. Parametri bioplina.....	13
2.2.3. Sirovine za proizvodnju bioplina.....	15
2.2.3.1. Životinjski gnoj i gnojovka.....	15
2.2.3.2. Žetveni ostaci.....	16
2.2.3.2.1. Soja.....	19
3. MATERIJALI I METODE.....	22
4. REZULTATI.....	23
4.1. Udio suhe tvari u supstratima.....	23
4.2. Koncentracija pH.....	24
4.3. Količina proizvedenog bioplina.....	25
4.4. Dinamika proizvodnje bioplina.....	28
4.5. Sastav bioplina.....	29
4.5.1. Sastav bioplina u kontrolnom uzorku.....	29
4.5.2. Sastav bioplina u eksperimentalnom uzorku.....	31
5. RASPRAVA.....	34
6. ZAKLJUČAK.....	38
7. POPIS LITERATURE.....	40
8. SAŽETAK .....	42
9. SUMMARY.....	43
10. POPIS TABLICA.....	44
11. POPIS SLIKA.....	44

12. POPIS GRAFIKONA.....44

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

BASIC DOCUMENTATION CARD

## 1. UVOD

Fosilna goriva potaknula su industrijsku revoluciju, koja je istovremeno imala velika utjecaj na tehnološki, ekonomski i društveni napredak, ali je negativno utjecala na okoliš. Stoga, kako bi se smanjila uporaba fosilnih goriva, razvijaju se i koriste obnovljivi izvori energije te postaju glavna sastavnica održivih globalnih energetske strategija. Obnovljive izvori energije proizvode električnu, toplinsku ili mehaničku energiju korištenjem biomase, vjetra, sunca, vode ili pak zemlje. Pogotovo zanimljiva je proizvodnja bioplina iz biomase, gdje se pretvara organska tvar u metan kao gorivo, iz često dostupnih izvora koji bi inače ostali neiskorišteni. To je osobito slučaj kada se kao sirovine koriste isključivo nusproizvodi i otpad.

Soja kao izvor kvalitetnog i visokog proteina u hranidbi, je jedna od najzastupljenijih ratarskih kultura kako u svijetu, tako i u Hrvatskoj. Dobra cijena otkupa i potpora države, znanja proizvođača i kvalitetnog sjemena s viskom prinosa, rezultira pozitivnim trendom zasijavanja poljoprivrednih površina sojom. Ostaci na polju nakon žetve su i dalje bogate sirovine, koje se mogu iskoristi.

Stoga, cilj istraživanja je utvrditi mogućnost iskorištavanja otpadne biomase nakon prosijavanja soje za proizvodnju energije, tj. bioplina. Utvrđivanje bioplinskog potencijala otpadnih ostataka nakon prosijavanja soje, odvijala se anaerobnom fermentacijom pri termofilnim uvjetima.

Anaerobna fermentacija je složeni proces koji služi za pretvaranje organskih spojeva u bioplin te uključuje niz mikrobnih organizama, u odsutnosti molekularnog kisika. Ti procesi su veoma slični onima koji se prirodno odvijaju u želucima preživača, močvarama, organskim sedimentima iz jezera i rijeka te sanitarnim odlagalištima.

njihova pretvorba u bioplin ima nekoliko prednosti, uključujući proizvodnju čiste energije, smanjenje emisija stakleničkih plinova i upravljanje poljoprivrednim otpadom.

Proizvodnja bioplina iz životinjskog otpada i ostataka žetve dobila je značajnu pozornost u sektoru poljoprivrede kao proizvodnja čiste energije, smanjenje emisija stakleničkih plinova, održive prakse i upravljanje poljoprivrednim otpadom. Proizvodnja bioplina ne samo da stvara energiju, već također proizvodi visokokvalitetno gnojivo kao nusprodukt, koji se može koristiti za poboljšanje plodnosti tla i smanjenje upotrebe sintetičkih gnojiva.

## 2. PREGLED LITERATURE

Povijest bioplina vjerojatno seže u 10. stoljeće prije Krista u Asiriji, gdje se bioplin koristio za zagrijavanje vode za kupanje. Godine 1630. flamanski kemičar i liječnik Jan Baptista van Helmont uveo je pojam "plin" kako bi opisao nusproizvod razgradnje organske tvari koji se emitira u zrak. Zatim je, u kasnom 18. stoljeću, Alessandro Volta, talijanski fizičar, inspiriran esejem Benjamina Franklina o temi "zapaljivog zraka", izolirao plinovite mjehuriće iz močvare jezera Maggiore i otkrio njihovu zapaljivost u zatvorenoj posudi. Nekoliko godina kasnije, 1808. godine, Humphrey Davey otkrio je prisutnost metana, odnosno bioplina u anaerobnoj digestiji stočnog gnoja. Godine 1875. nizozemski poljoprivrednik Wouter Sluys prvi je put upotrijebio prirodni plin za rasvjetu, a gotovo u isto vrijeme (1884.) učenik Louisa Paustera, Ulysses Gayon, potvrdio je ispred Akademije znanosti u Paris da bi proces fermentacije također mogao osigurati učinkovito izvorno gorivo za grijanje i rasvjetu (dobio je približno 100 litara bioplina po kubičnom metru stajnjaka fermentiranog na 35 °C). Deset godina kasnije, 1895. godine, izgrađen je prvi digestor otpadnih mulja u Exeteru, UK, koji je pokretao ulične svjetiljke. Godine 1897. bioplin iz ljudskog otpada također je korišten za rasvjetu u Matinga Leper Asylum u Mumbaiju, Indija. Do 1900-ih, AD tehnologija se koristila u mnogim dijelovima svijeta (Kasinath, i sur., 2021.).

Javna postrojenja za opskrbu bioplinom posebno su se brzo razvila u Europi nakon Drugog svjetskog rata, što je potaknulo potragu za alternativnim izvorima energije. Na primjer, 1957. godine britanski izumitelj Harold Bate modificirao je automobil tako da može koristiti bioplin proizveden iz kokošjeg gnoja s njegove farme. Korištenje AD za pročišćavanje industrijskih otpadnih voda je strahovito poraslo. U azijskim, latinoameričkim i afričkim zemljama rast korištenja bioplina bio je najočitiiji 1970-ih. U Sjevernoj Americi, AD se počeo koristiti 1970-ih, a glavni fokus je bio na poljoprivrednim bioplinskim postrojenjima te se povećava s 25 postrojenja u 2000. na 176 u 2011. Kanadska vlada 2006. implementira program standarda obnovljive energije, koji omogućuje više stope za električnu energiju proizvedenu bioplinom i financijski pomogao poljoprivrednicima u smanjenju troškova izgradnje digestora (Kasinath, i sur., 2021.).

Godine 2000. u Njemačkoj je bilo približno 850 digestora na farmama, koji su se 2014. povećali na približno 7.800 postrojenja. Sjedinjene Države su postigle značajan napredak prema komercijalnoj upotrebi postrojenja za preradu krutog komunalnog otpada. Godine 2003. Sjedinjene Države proizvele su 147 milijuna BTU-a (britanske toplinske jedinice)



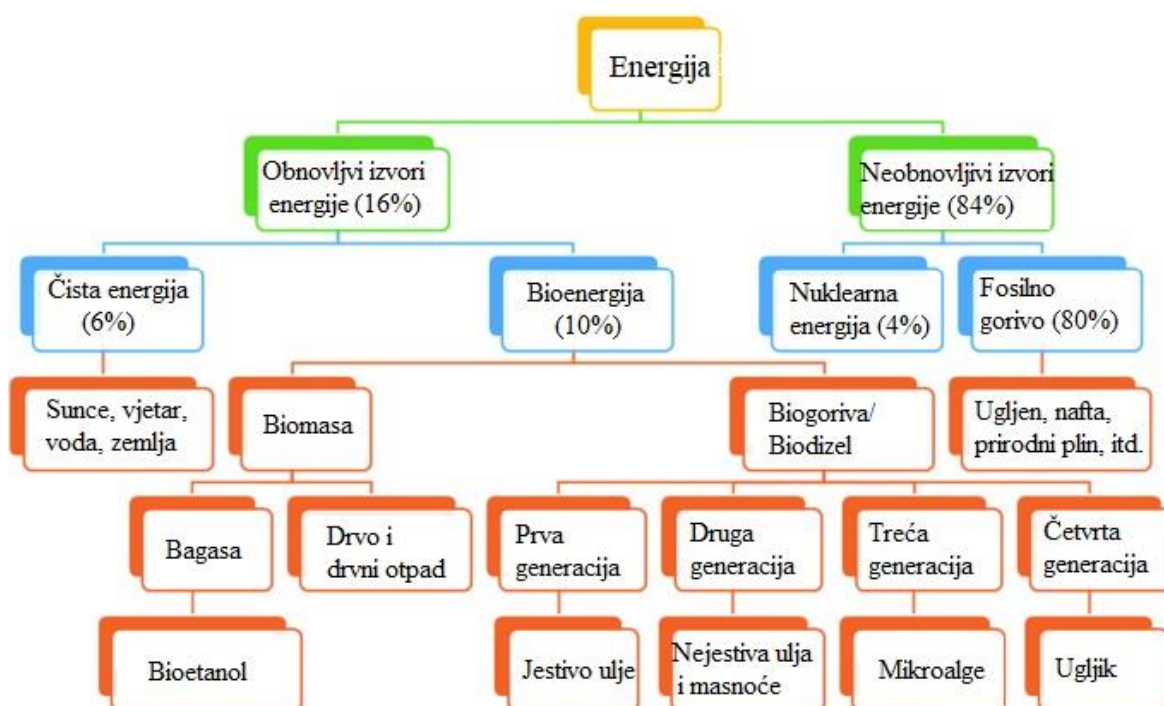
energije iz odlagališnog plina, otprilike 0,6% ukupnih energetske potrebe SAD-a (Kasinath, i sur., 2021.).

Godine 2014. procijenjeno je da je Kina imala 100.000 bioplinskih postrojenja i 43 milijuna stambenih digestora koji su proizvodili približno 15 milijardi m<sup>3</sup> bioplina. Indija je 2014. imala približno 4,75 milijuna bioplinskih postrojenja veličine farme, u usporedbi s potencijalom od 12 milijuna bioplinskih postrojenja, koja bi mogla proizvesti približno 10 milijardi m<sup>3</sup> bioplina godišnje. Indija je također planirala instalirati 110.000 bioplinskih postrojenja od 2014. do 2019. Nepal ima jedan od najuspješnijih bioplinskih programa u svijetu, s više od 330.000 instaliranih kućanskih bioplinskih postrojenja. U Africi su međunarodne organizacije i strane agencije pokušavale promicati tehnologiju bioplina. Nizozemska razvojna organizacija procijenila je da je broj kućanstava koja bi se mogla kvalificirati za ugradnju malih digestora iznosio 32,9 milijuna u 2018. (povećanje od 78% u usporedbi s 2006.), uglavnom u Etiopiji, Nigeriji i Ugandi (5,4; 3,5; 3,1 milijuna kućanstava, redom) i približno 2 milijuna kućanstava u Tanzaniji, Keniji, Sudanu i Burkini Faso. Ovaj porast u "tehničkom potencijalu" za kućanstva za pokretanje biodigestera bio je potaknut povećanjem pristupa i rastu sektora mliječnih proizvoda u Africi (dostupnost balege) i pristupu vodi. Minimalni standardi za plamenike bioplinskih peći procijenjeni su na 0,38 m<sup>3</sup>/h u Kini, 0,45 m<sup>3</sup>/h u Indiji i 0,5 m<sup>3</sup>/h u Keniji, dok je za generiranje približno 1 m<sup>3</sup> bioplina dnevno potrebno najmanje 20-30 kg svježije balege, odnosno kućanstvo bi trebalo imati na raspolaganju 2 do 4 odrasla goveda (Kasinath, i sur., 2021.).

U Hrvatskoj postoje tvornice na biomasu, s različitim procesima, kao što su anaerobna digestija, kompostiranje i spaljivanje, koristeći sirovine kao što su poljoprivredni i šumski ostaci, energetske usjevi i otpadni materijali. Specifične vrste postrojenja za proizvodnju biomase i korištene sirovine mogu varirati ovisno o lokaciji i specifičnim ciljevima projekta. Tvornice na biomasu u Hrvatskoj mogu proizvoditi energiju, toplinu ili biogoriva, a mogu proizvoditi i nusproizvode, poput komposta, koji se mogu koristiti za poboljšanje tla ili druge svrhe. Čestu prepreku u implementaciji imaju zbog nedovoljnog poznavanja AD i neadekvatnog potencijala postrojenja. Nedovoljno razumijevanje je prepreka u implementaciji, sigurnom radu i održavanju bioplinskih postrojenja u mnogim zemljama. Nadalje, visoki investicijski troškovi AD sustava, iako su operativni troškovi vrlo niski, smatraju se kritičnim čimbenicima koji utječu na provedbu projekata bioplina (Kasinath, i sur., 2021.).

## 2.1. Energija

Energija može biti obnovljiva i neobnovljiva energija, podjela je prikazana na slici 1.



**Slika 1.** Podjela energije

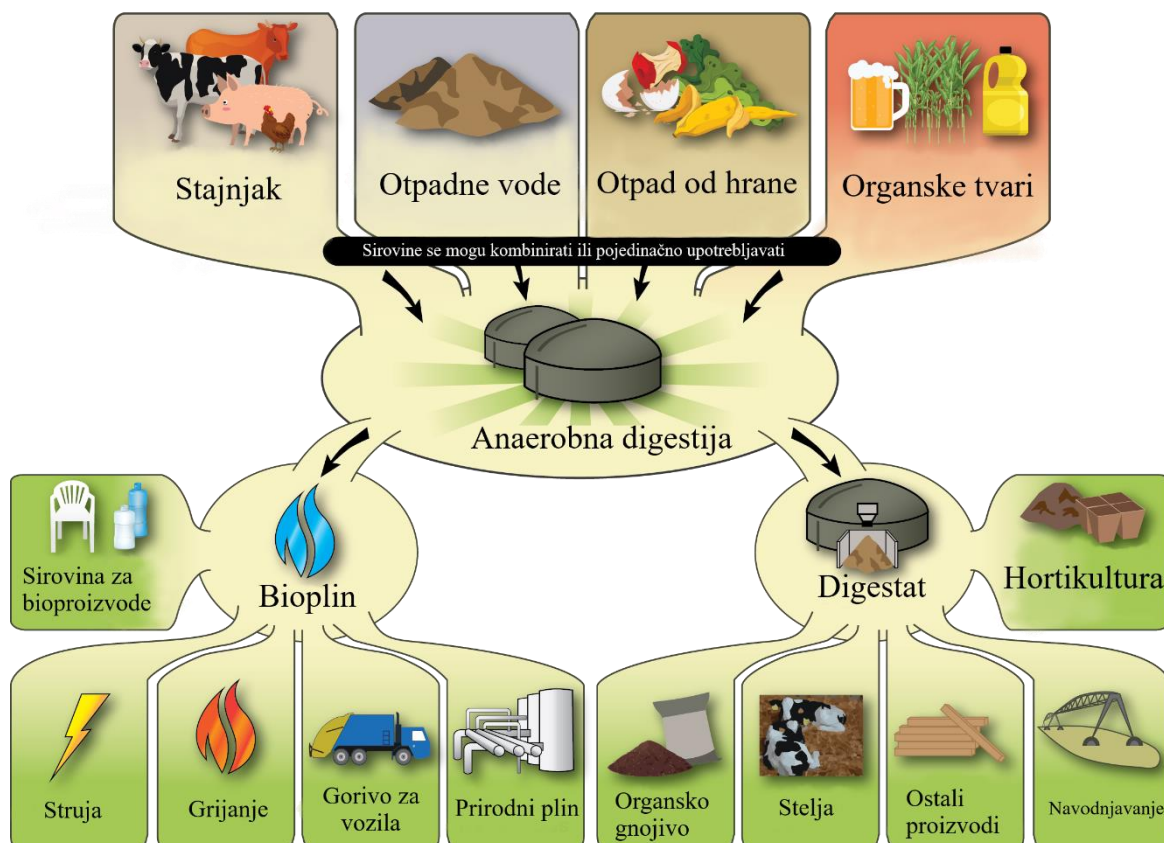
Izvor: Kumar, N., Sonthalia, A., Pali, H. S., Sidharth (2019.): Next-Generation Biofuels— Opportunities and Challenges

Biogoriva se mogu podijeliti u četiri generacije. Prva generacija su bioalkoholi, biljna ulja, biodizel, biometanol, biosintezni plin te u ovom primjeru najbitniji biopljin. Sirovine iz kojih se dobivaju biogoriva prve generaciju su šećer, škrob, životinjske masti, soja, soja, uljana repica, gorušica, suncokret, kukuruz, šećerna trska, šećerna repa, sirak, krumpir, palmino ulje, kokos, kanola, biljke, ricinus, otpad iz kanalizacije, itd. Druga generacija su bioalkoholi, bioulje, biodizel, 2-metilfuran (eng. *BioDMF*), biometanol, Fischer-Tropsch dizel, biovodik, koji se dobivaju iz neprehrambeni usjevi, pšenična slama, kukuruz, drvo, svinja, slama žitarica, šećerna trska, šumski ostaci, energetske usjevi, čvrsti komunalni otpad, lucerna, agava, itd. Treća generacija su bioetanol, biljna ulja, biodizel, biometanol, mlazna goriva. Sirovine nužne za dobivanje treće generacije biogoriva su mikrobne vrste, alge, kvasci, gljive, cijanobakterije. Četvrta generacija su zeleni dizel, biobenzin, zeleno zrakoplovno gorivo, te se dobivaju iz biljnog ulja i biodizela (Pandey i sur., 2011. ).

## 2.2. Bioplin

Bioplin se proizvodi u bioplinskim postrojenjima bakterijskom razgradnjom biomase u anaerobnim uvjetima. U tu svrhu, koriste se tri kategorije biomase: supstrat porijeklom s farme (gnojovka, otpad od stočne hrane, otpad od žetve i energetski usjevi); otpad iz privatnih kućanstava i općina (odvojeni prikupljeni organski otpad, tržni otpad, hrana kojoj je istekao rok trajanja ili slično); industrijski nusproizvodi (glicerin, nusproizvodi prerade hrane ili otpad iz separatora masti). Organska tvar se pretvaraju u bioplin pomoću bakterija u nekoliko koraka u hermetički zatvorenim digestorima. Proces je potpomognut bakterijama sličnima onima koje se nalaze u predželudcu preživača. Glavna komponenta bioplina koja određuje energetski sadržaj plina je zapaljivi metan ( $\text{CH}_4$ ). Ovisno o supstratu koji se digestira u bioplinskom postrojenju, sadržaj metana u bioplinu varira između 50% do 75%. Druga glavna komponenta bioplina je ugljikov dioksid ( $\text{CO}_2$ ) s udjelom između 25% do 50%. Ostale komponente bioplina su voda ( $\text{H}_2\text{O}$ ), kisik ( $\text{O}_2$ ) te tragovi sumpora ( $\text{S}_2$ ) i sumporovodika ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Iz bioplina se može proizvesti biometan s približno 98% metana u plinu, biometan je obnovljiv i ne doprinosi povećanju stakleničkog efekta (Wellinger, Murphy, Baxter, 2013.).

Nakon jednostavnog odsumporavanja i sušenja hlađenjem, bioplin se može pretvoriti u električnu energiju i toplinu u kogeneracijskim jedinicama (kombinacija topline i električne energije) ili se bioplin spaljuje za proizvodnju topline. Proizvedeni bioplin i biometan se mogu skladištiti te iz njih se mogu proizvoditi motorna goriva, električna i toplinska energija, što ih čini važnim u kontekstu održive opskrbe energijom. U prilog im idu neiskorištene rezerve probavljivog organskog otpada kojih ima u ogromnim svjetskim razmjerima, ili pak neiskorištene površine zemljišta na kojima se mogu uzgajati energetski usjevi (Wellinger, Murphy, Baxter, 2013.)



**Slika 2.** Slikoviti prikaz AD

Izvor: EPA, dostupno: [www.epa.gov/agstar/how-does-anaerobic-digestion-work](http://www.epa.gov/agstar/how-does-anaerobic-digestion-work)

Anaerobna digestija proizvodi bioplin i digestat. Digestat je ostatak tvari koji ostaje nakon procesa digestije. Sastoji se od tekućeg i čvrstog dijela. Oni su često odvojeni i njima se rukuje neovisno, jer svaki ima vrijednost koja se može ostvariti različitim stupnjevima naknadne obrade. Uz odgovarajuću obradu, i kruti i tekući dio digestata mogu se koristiti u mnogim korisnim primjenama, kao što je prostirka za životinje (kruta tvar), gnojivo bogato hranjivim tvarima (tekuća i kruta tvar), materijal za bioproizvode (npr. bioplastiku), organski bogat kompost (krute tvari) i/ili jednostavno kao dodatak tlu (krute tvari). Digestatni proizvodi mogu biti izvor prihoda ili uštede troškova, a često se s njima nastoji povećati financijska korist i neto ekološka korist bioplinskog projekta (EPA, 2023.).

### 2.2.1. Anaerobna digestija

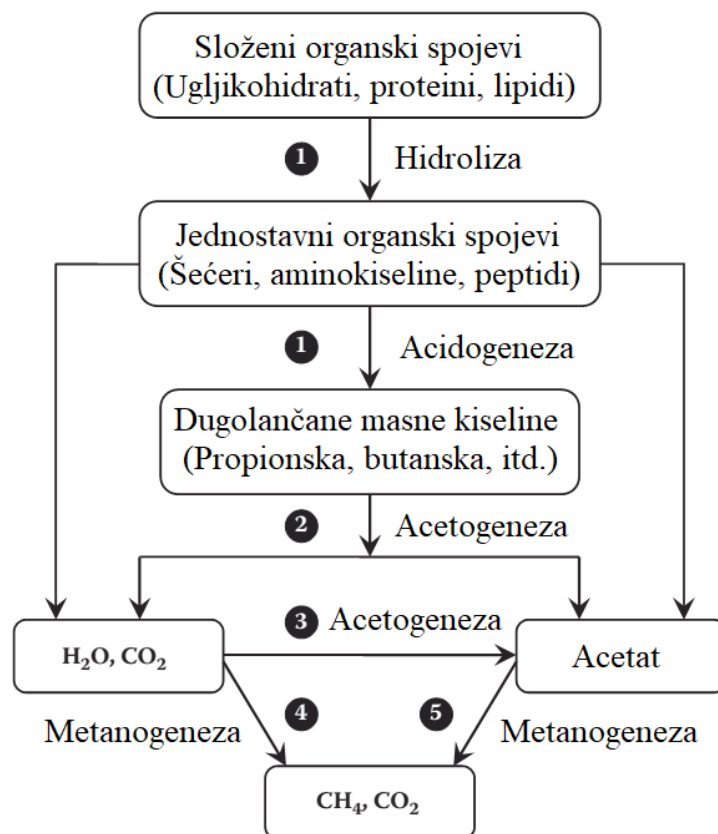
Anaerobna digestija je složeni proces koji služi za pretvaranje organskih spojeva u bioplin te uključuje niz mikrobnih organizama. Proces se može podijeliti u četiri glavna koraka: hidroliza, acidogeneze ili fermentacija, acetogeneza i metanogeneza. Svaki od četiri koraka uključuje različite biokemijske reakcije s različitim supstratima i mikroorganizmima (Cheng, 2017.).

Izvorni organski otpadni materijali obično sadrže spojeve većih molekula (polimeri) kao što su ugljikohidrati, proteini, lipidi i celuloza. Ove organske spojeve hidroliziraju fakultativne (aktivne u okolini sa i bez kisika) i obligatne (aktivne samo u okolini bez kisika) anaerobne bakterije na uglavnom manje molekule (monomeri i oligomeri), kao što su jednostavni šećeri, masne kiseline, aminokiseline i peptidi, također kao mala količina octene kiseline, vodika i ugljičnog dioksida (Cheng, 2017.). Hidrolitički enzimi dolaze od hidrolitičkih bakterija koje pretvaraju biopolimere u jednostavnije, lako topive spojeve. Također sudjeluje enzim lipaza (pretvara lipid u glicerol i masne kiseline), celulaze, celobiaze, ksilanaze i amilaze (predvode polisaharide u monosaharide), proteaza (proteine u aminokiseline). Produkti u ovoj fazi su neki jednostavni šećeri, masne kiseline i aminokiseline.

Za vrijeme fermentacije, uz pomoć acidogenih bakterija produkti hidrolize transformiraju se u metanogene spojeve. Šećere, masne kiseline, aminokiseline i peptide fermentiraju anaerobne bakterije u hlapljive masne kiseline kao što su octena, propionska i maslačna kiselina. Slično procesu hidrolize, acidogeneza također proizvodi malu količinu octene kiseline, vodika i ugljičnog dioksida. U acidogenezi se 10% energije oslobađa u obliku vodika, 35% u obliku octene kiseline, a ostatak je rezerviran u hlapljivim masnim kiselina (Cheng, 2017.).

Tijekom fermentacije, ne mogu se razgraditi svi produkti, odnosno hlapljive masne kiseline i alkoholi, do metana, djelovanjem metanogenih bakterija. Stoga, hlapljive masne kiseline se potpuno razgrađuju u octenu kiselinu, vodik i ugljikov dioksid tijekom acetogeneze. U ovom koraku, 17% energije se prenosi na octenu kiselinu, a 13% na vodik. Proizvodnjom vodika povećava se parcijalni tlak u reaktoru, što inhibira metabolizam acitogenih bakterija.

Cijeli proces anaerobne digestije je završen kada se i vodik i octena kiselina pretvore u metan tijekom metanogeneze. Pretvorba vodika u metan uključuje biokemijsku reakciju vodika i ugljičnog dioksida u metan. Osim vodika i octene kiseline, daljnji supstrati za metanogenezu, mogu biti mravlja kiselina, metanol i metilamin (Cheng, 2017.).



**Slika 3.** Shematski dijagram AD

Izvor: Karuppiyah, T., Ebenezer, V.(2019.): Biomass Pretreatment for Enhancement of Biogas Production

Pojednostavljeni shematski dijagram različitih reakcija uključenih u anaerobnu digestiju složene organske tvari. U procesu hidrolize, složene polimere hidroliziraju izvanstanični enzimi u jednostavnije topive proizvode. U acidogenezi, fermentativne ili acidogene bakterije pretvaraju jednostavnije spojeve u kratkolančane masne kiseline, alkohole, amonijak, vodik, sulfide i ugljikov dioksid. U acidogenezi, razgradnja kratkolančanih masnih kiselina do acetata, vodika i ugljičnog dioksida, koji djeluju kao supstrati za metanogene bakterije. U acetogenezi, proces koju predvode acetogene bakterije. Te, metanogeneza, oko 70% metana proizvode metanogeni koji koriste acetat kao supstrat. Proizvodnja metana pomoću hidrogenofilnih metanogena korištenjem ugljičnog dioksida i vodika (Akunna, 2018.).

Anaerobi koji kataliziraju biokemijsku reakciju arheje, odnosno prabakterije, koje koriste vodik. Pretvorba octene kiseline u metan je razgradnja octene kiseline u metan i ugljični dioksid pomoću obveznih anaerobnih arheja koje koriste acetat (Cheng, 2017.).

Skup anaerobnih mikroorganizama uključen u proces anaerobne digestije za pretvorbu organskih spojeva u bioplin je veći i razlikuje se po svojim svojstvima. Mikroorganizmi uključeni u hidrolizu, acidogenezu i acetogenezu sastoje se od fakultativnih i obligatnih anaerobnih bakterija kao što su *Clostridium* spp., *Peptococcus anaerobes*, *Lactobacillus*, *Actinomyces* i *Escherichia coli*. Ove mikroorganizme odlikuje brzi razvoj i fleksibilnost na pH, temperaturu i inhibitorne kemikalije. Mogu rasti u pH rasponu od 4,5-8,0 i prilično su otporni na inhibiciju. Bakterije koje proizvode vodik obično su obligatni anaerobni *Clostridium* spp. Za razliku od arheja koje proizvode metan ili metanogenih mikroorganizama, koji su spororastući obligatni anaerobi, osjetljivi na promjenu pH i inhibiciju. Metanogeni koji koriste vodik obično su metanobakterije (štapčaste bakterije). Metanogeni koji koriste acetat uključuju *Methanosarcina* (sfera) i *Methanothrix* (filament). Njihov pH raspon je od 6,5 do 8,0 (Cheng, 2017.).

Glavni plinoviti nusprodukti su ugljični dioksid (CO<sub>2</sub>), metan (CH<sub>4</sub>) i plinovi u tragovima kao što su sumporovodik (H<sub>2</sub>S), vodik (H<sub>2</sub>) i tekući ili polutekući nusprodukt poznat kao digestat. Digestat se sastoji od mikroorganizama, hranjivih tvari (dušik, fosfor, itd.), metala, nerazgrađene organske tvari i inertnih materijala (Akunna, 2018.).

#### 2.2.1.1. Parametri anaerobne digestije

Kako bi bila učinkovita AD, potrebni su optimalni uvjeti za razvoj anaerobnih organizama, te ih se promatra pomoću nekoliko ključnih parametara. Na rast i aktivnost organizama snažno utječe nedostatak kisika, temperatura, pH vrijednost, opskrbljenost hranjivima, intenzitet miješanja kao i prisutnost inhibitora (Al Seadi, i sur., 2008.).

##### 2.2.1.1.1. Temperatura

Postoje tri temperaturne zone u kojima se bioplin proizvodi anaerobnom fermentacijom organske tvari, a to su mezofilni (25°C do 40°C), termofilni (45°C do 60°C) i psihofilni (manje od 20°C) temperaturni raspon. Optimalna temperatura gnojnice digestora u mezofilnoj zoni je 35°C, 55°C u termofilnoj zoni i 10°C u psihofilnoj zoni. U različitim temperaturnim zonama različiti skupovi mikroba, (bakterija) posebno metanogeni ostaju aktivni; dok druge dvije skupine mikroba ili su neaktivne u anaerobne probave ili bivaju uništene. Međutim, brzina fermentacije je puno brža na visokoj temperaturi (Rathore and

Panwar, 2021). Psihofilne temperature se rijetko koriste zbog rezultirajuće niske stope biorazgradnje. Odabir mezofilnog ili termofilnog rada obično ovisi o neto ekonomskom dobitku te u praksi većina komercijalnih postrojenja radi u mezofilnom temperaturnom rasponu (Akunna, 2018). Male promjene temperature uvelike utječu i na kinetiku enzima, konstante disocijacije i stope smrtnosti. Te promjene u kinetici enzima utječu na bakterije prisutne unutar digestora. Kako temperatura raste, aktivacija enzima se povećava, dok se u isto vrijeme povećava denaturacija enzima. Osim toga, viša temperatura također povećava nepovratno uništenje mnogih vitalnih proteina (Deressa, 2014). No, neki ističu kako termofilna digestija ima prednosti nad mezofilnom, zbog bržeg metabolizam, uklanjanja patogena i poboljšanja fizikalno-kemijska svojstva (Ošljaj, Muršec, 2010.).

Metoda proizvodnje bioplina može se okarakterizirati s temperaturom procesa, sadržajem suhe tvari i načinom obrade supstrata. Bioplinska postrojenja kojima je izvor sirovine poljoprivredni nusproizvodi često koriste proces mezofilnom (32-42°C) temperaturnom rasponu s mokrom fermentacijom i kvazi-kontinuiranim hranjenjem. Metoda se može mijenjati ovisno o zahtjevima koje proces mora ispuniti u pogledu brzine, stupnja prerade i higijenskog djelovanja. Na primjer, hidroliza kao prvi korak obično ubrzava proces i također može rezultirati višim stupnjem razgradnje. Povećanje temperature procesa s mezofilne (32-42°C) na termofilnu (45-57°C) razine također ubrzava razgradnju i poboljšava stanje supstrata (Wellinger, Murphy, Baxter, 2013.).

Nadalje, većina postrojenja za proizvodnju bioplina rade na termofilnim temperaturama, zbog učinkovito uništenje patogena, više stope rasta metanogenih bakterija na višim temperaturama, kraće vrijeme digestije, što proces čini bržim i učinkovitijim; poboljšana razgradnja i iskoristivost hranjivih tvari iz supstrata, bolja razgradnja krutih tvari i iskoristivost supstrata, bolja mogućnost razdvajanja tekuće i krute frakcije supstrata. No, neki nedostaci procesa proizvodnje pri termofilnim temperaturama očituju se u većem stupnju neravnoteže, većoj potrošnji energije zbog zagrijavanja, većem riziku od inhibicije amonijakom (veće stvaranje amonijaka) (Al Seadi, i sur., 2008.).



#### 2.2.1.1.2. pH

Stabilnost procesa anaerobne obrade uvelike ovisi o pH. pH raspon prikladan za proizvodnju plina prilično je mali, tj. 6,5 do 7,8. Ispod 6,2 postaje toksičan. pH je također kontroliran prirodnim puferskim učinkom  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{HCO}_3^-$ -iona (Rathore and Panwar, 2021). Dok su acidogene bakterije tolerantnije na pH vrijednosti ispod 6,0, optimalne pH vrijednosti za metanogene bakterije kreću se između pH 7 do 8. Stoga je raspon pH od 6,5–7,8 prikladan za cijeli proces. Kiseli pH može se pojaviti gdje je sporija metanogeneze te rezultira nakupljanjem hlapljivih masnih kiselina (pH pada s proizvodnjom hlapljivih masnih kiselina). Ova situacija će se vjerojatno dogoditi kada dođe do iznenadnog ili prekomjernog povećanja organske tvari dodane u sustav. Prekomjerna proizvodnja hlapljivih masne kiseline djelovanjem hidrolitičkih i acetogenih bakterija inhibira stvaranje metana. S druge strane, alkalni pH može rezultirati tamo gdje se supstrat sastoji od velikih količina dušikovih spojeva, kao što su proteini. Dušikovi spojevi hidroliziraju i proizvode amonijak, što uzrokuje alkalni pH. Kada pH vrijednosti porastu iznad 8,5, amonijak počinje djelovati toksično na metanogene bakterije (Akunna, 2018). Činjenica da pH utječe i na enzimsku aktivnost ogleda se u opažanju da je samo specifičan i uzak raspon pH prikladan za maksimalnu aktivnost (Deressa, 2014).

#### 2.2.1.1.3. Hlapljive masne kiseline

Hlapljive masne kiseline su spojevi sa šest ili manje atoma ugljika (npr. acetat, propionat, butirat i laktat) te nastaju tijekom faze acidogeneze. Stabilnost procesa digestije i koncentracija nastalih spojeva su povezani. Nestabilnost procesa dovodi do akumulacije hlapljivih masnih kiselina unutar digestora, što može dovesti do pada pH vrijednosti. Akumulacija masnih kiselina neće se uvijek odraziti padom pH vrijednosti, zbog puferske sposobnosti određenih supstrata (Al Seadi, i sur., 2008.).

No, koncentracija je veoma posebna za svaki slučaj te se ne može uzeti u obzir kao zaseban indikator procesa. Ista koncentracija hlapljivih masnih kiselina može biti optimalna u jednom digestoru, a istovremeno inhibirajuća u drugom digestoru. Mogući zaključak je kako je sastav populacije mikroorganizama jedinstven za svaki digestor (Al Seadi, i sur., 2008.).

#### 2.2.1.1.4. Amonijak

Amonijak se obično susreće kao plin, karakterističnog odbojnog mirisa. Glavni izvor amonijaka u procesu AD su bjelančevine. U procesu AD previsoka koncentracija amonijaka, posebno u neioniziranom obliku, može potpuno zaustaviti proces fermentacije. Karakterističan za gnojovku, koja sadrži visoke koncentracije amonijaka u urinu. Koncentraciju amonijaka u smjesi supstrata treba održavati ispod 80 mg/l, kako bi se spriječio inhibični učinak. Koncentracija slobodnog amonijaka je proporcionalna temperaturi te je stoga rizik inhibicije amonijakom veći kod termofilnih procesa nego kod mezofilnih. Metanogene bakterije izuzetno su osjetljive na inhibiciju amonijakom. Povećanje pH vrijednosti i temperature dovodi do povećanja udjela slobodnog amonijaka, što izravno utječe na povećanja inhibicije. Zaustavljanje procesa zbog povećane koncentracije amonijaka, dovodi do povećanja koncentracije hlapljivih masnih kiselina što će dovesti do smanjenja pH vrijednosti (Al Seadi, i sur., 2008.).

#### 2.2.1.1.5. Elementi u tragovima, hranjive i toksične tvari

Što se tiče mikroelementi, udio u sastavu je uvelike manji, ali ne znatno manje važan. Neki od elemenata u tragovima su željezo, nikal, kobalt, selen, molibden i volfram, koji doprinose rastu i preživljavanju bakterija. Optimalan odnos makro elemenata ugljika, dušika, fosfora i sumpora iznosi 600:15:5:1 (C:N:P:S). Nedostatak nutrijenata može djelovati inhibirajuće na proces. Na životni ciklus bakterija mogu djelovati toksične tvari iz supstrata ili one koje su nastale u procesu. Granica toksičnosti je teško određiva zbog adaptacije mikroorganizama (Al Seadi, i sur., 2008.).

### 2.2.2. Parametri bioplina

Prema Shi, proizvodnja bioplina doseže svoj maksimalni potencijala u prvih 30 dana. U tih 30 dana koncentracija hlapljivih masnih kiselina, suhe tvari i amonijaka je imala pozitivnu korelaciju na proizvodnju bioplina. U istraživanju su također ispitali različite koncentracije suhe tvari (20%, 15%, 10%, 5% i 2,5%) te najbolje rezultate su dobili s 10% suhe tvari u supstratu (Shi, i sur., 2012.). Odnos suhe tvari i proizvodnje je proporcionalan, odnosno kada je veći udio suhe tvari, raste i proizvodnja bioplina. I obrnuto, kada se smanji količina suhe tvari, sljedeći dan će se smanjiti proizvodnja. u početku može proizvodnja biti nešto slabija, ali kasnije se povećava jer je potrebno bakterijama da se priviknu na sredinu (Majkovčan i sur., 2010. ).

Ako supstrat koji se digestira u bioplinskom postrojenju sadrži više od 20% suhe tvari, obično će se primijeniti metode tzv. suhe digestije. Kod ovih metoda, digester se puni supstratima koji se mogu složiti. Supstrati se ne miješaju, već kroz njih teče tekućina koja se naziva perkolat. Nakon dovoljno dugog vremena stajanja, digester se otvara i digestirani proizvod se uklanja. Uz ovaj šaržni proces, razvijeno je nekoliko drugih metoda za digestiju krutih supstrata koje se, kao i šaržni procesi, sada prvenstveno koriste za digestiju komunalnog otpada (Wellinger, Murphy, Baxter, 2013.).

Sirovine za proizvodnju bioplina mogu se podijeliti i po koncentraciji hranjivih tvari, tj. sirovine bogate dušikom i sirovine siromašne dušikom. Koncentracija dušika uzima se u obzir u odnosu na sadržaj ugljika u sirovinama i često se prikazuje u smislu omjera C i N. Optimalni omjer C/N je u rasponu od 25 do 30:1. U slučaju govedeg izmeta problem koncentracije hranjivih tvari ne postoji jer je omjer C/N obično oko 25:1 (Rathore and Panwar, 2021).

Kalorijske vrijednosti ili toplinske vrijednosti pokazuju da bioplin može obavljati rad sličan fosilnom ulju u kuhanju u kućanstvu, rasvjeti itd., s boljom učinkovitošću ovisno o sadržaju metana u njemu. Bioplin također ima potencijal za upotrebu u motorima s unutarnjim izgaranjem (Rathore and Panwar, 2021).

Metan u bioplinu kemijski odgovara prirodnom plinu i energetski je najgušća komponenta bioplina. Jedan kubični metar metana ima energetski sadržaj od približno 9,97 kWh ili 36 MJ. Energetska vrijednost po kubičnom metru bioplina s udjelom metana od 55% iznosi približno 5,5 kWh ili 21 MJ. To znači da je kubni metar bioplina s 55% metana ekvivalentan 0,55 litara lož ulja. Kada se bioplin spali oslobađa iste spojeve kao što nastaju izgaranjem

metana ili prirodnog plina. Bit će nešto sumpora i prilično velike količine CO<sub>2</sub>. Kada se fosilna goriva i plin spaljuju, ispuštaju se staklenički plinovi te oslobađaju CO<sub>2</sub> (Pullen, 2015.).

Sumporovodik nastaje anaerobnom razgradnjom komponenti sumpora. Kao i kod amonijaka, nedisocirani oblik, H<sub>2</sub>S<sub>(aq)</sub> je poznat kao inhibitor. Osim toga, poznato je da S<sup>2-</sup> taloži mnoge metalne ione koji mogu imati negativan učinak na bioraspoloživost elemenata u tragovima. Praktično iskustvo pokazalo je da sumporovodik može postati problematičan pri mnogo nižim koncentracijama, posebno kada je povezan s drugim inhibicijskim komponentama kao što je amonijak ili niske koncentracije željeza (Wellinger, Murphy, Baxter, 2013.).

Ugljikov dioksid i amonijak su nusprodukti anaerobne digestije za proizvodnju metana. Ugljični dioksid je većinom od ugljikohidrata u otpadnim materijalima, a amonijak je najčešće od proteina. Sumporovodik je još jedan uobičajeni nusprodukt proizvodnje metana. Kada otpadni materijali sadrže lipide, anaerobna digestija otpada također proizvodi fosfate. Svi ti nusprodukti mogu utjecati na pH vodene faze u anaerobnoj digestiji. Anaerobna digestija proizvodi značajnu količinu ugljikovog dioksida, obično 20%–40% u bioplina. Dio proizvedenog ugljikovog dioksida otapa se u vodi, uzrokujući smanjenje pH vrijednosti. Za održavanje pH unutar optimalnog raspona za metanogene arheje (pH 6,5–8,0), možda će biti potrebno dodati lužine kao što su NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ili vapno (CaO) (Cheng, 2017).

### 2.2.3. Sirovine za proizvodnju bioplin

Sirovine koji se koriste za bioplin, a potječu iz poljoprivrednog sektora, sastoje se od raznih ostataka i nusproizvoda, od kojih su najvažniji životinjski gnoj i gnojovka prikupljeni s farmi (od goveda, svinja, peradi itd.). Uz stajski gnoj i gnojovku koriste se i ostaci žetve, nusproizvodi i otpad (npr. slama, trava, lišće, voće, cijele biljke). Moguće je koristiti i energetske usjeve (kukuruz, trave, repa, suncokret itd.), odnosno usjevi koji se uzgajaju posebno za proizvodnju bioplina (Wellinger, Murphy, Baxter, 2013.).

#### 2.2.3.1. Životinjski gnoj i gnojovka

Uzgoj životinja je neophodan dio poljoprivrednog sektora, na koji otpada 13-21% svjetskih emisija stakleničkih plinova. Ranije prakse dopuštale su rasipanje stajnjaka bez ograničenja na poljoprivrednom zemljištu, no, sve restriktivniji zakoni o zaštiti okoliša u mnogim zemljama zahtijevaju obradu gnojiva i tehnologije upravljanja poput anaerobne digestije. Neki tvrde da je anaerobna digestija rješenje za obradu životinjskog gnoja, koje pruža višestruke koristi, uključujući obnovljivu energiju, izbjegavanje onečišćenja vode i emisija. Anaerobna digestija obogaćuje životinjski gnoj i gnojovku iz otpada iz zagađivača okoliša u vrijedne resurse koji se koriste za proizvodnju bioplina (kao obnovljivog goriva) i digestata (kao vrijednog biognojiva) u istom procesu proizvodnje (Wellinger, Murphy, Baxter, 2013.).

Gnojovka se često spominje u lošem kontekstu zbog lošeg upravljanja te tako postaje izvor onečišćenja zraka i vode. Poput ispiranje hranjivih tvari, uglavnom dušika i fosfora, isparavanje amonijaka i kontaminacija patogenima. Stočarski sektor je odgovoran za 18 % ukupnih izmjerenih emisija stakleničkih plinova (izmjerenog u CO<sub>2</sub> ekvivalentu), te za 37% metana koji ima 23 puta veći potencijal globalnog zatopljenja od CO<sub>2</sub>. Nadalje, 65% dušikovog oksida kao i 64% emisije amonijaka što životinjski gnoj čini glavnim izvorom stakleničkih plinova. Dok 5 do 10 % sveukupne emisije metana proizlazi od gnojovke (Ošljaj, Muršec, 2010.).

Postoji širok raspon stajnjaka od životinja koji se može koristiti kao izvor energije biomase. Najčešći izvori su stajnjaka od svinja, kokoši i goveda zbog načina držanja (uzgoj u ograničenom području gdje stvaraju veliku količinu otpada na malom području) (Rathore i Panwar, 2021). Količina izmeta po danu koju proizvede krava je oko 10 kg, bivol oko 15 kg,

konj oko 10 kg, ovce oko 1 kg, svinja oko 2,3 kg te pile (mase oko 2 kg) proizvede oko 0,18 kg izmeta (Rathore i Panwar, 2021).

Biološka svojstva bioplina pokazuju da veći sadržaj suhe tvari predstavlja povoljniju podlogu za mikroorganizme, što rezultira bržom digestijom i većom količinom metana. Količina suhe tvari u gnojovki je niska i teoretski se kreće od 0,5 do 10 %. Suha tvar je varijabilna i ovisi o pasmini, hranidbi, uvjetima držanja, tehnologiji, izgnojavanju itd. (Majkovčan, 2010.) Gnoj i gnojovka raznih životinja razlikuju se po različitim udjelima suhe tvari: kruti stajski gnoj (10-30% suhe tvari) ili tekuća gnojovka (ispod 10% suhe tvari). Njihov sastav se razlikuje prema porijeklu, veličini životinje, starosti, unosu vode, klimi, načinu upravljanja i kvaliteti stočne hrane. Stajski gnoj je izvrsna sirovinna podloga za AD; s omjerom ugljika i dušika (C:N) od oko 25:1 i bogat raznim hranjivim tvarima potrebnim za rast anaerobnih mikroorganizama. Ima visok puferski kapacitet, može stabilizirati AD proces u slučaju značajnog pada pH unutar digestora, ima prirodan sadržaj anaerobnih mikroorganizama, vrlo je dostupan i jeftin (Wellinger, Murphy, Baxter, 2013.).

No, postoje i neki nedostaci u upotrebi kao sirovine za proizvodnju bioplina poput niskog sadržaja suhe tvari (3–5 % za gnojovke za svinje i 6–9 % za gnojovke za goveda), što daje nizak prinos metana po jedinici volumena digestirane sirovine, u rasponu između 10 i 20 m<sup>3</sup> metana po kubičnom metru digestirane gnojovke, a troškovi transporta biomase su visoki. Gnojovka i gnoj, također sadrže i različite količine čestica slame i vlakana s visokim udjelom lignoceluloze. Lignocelulozna biomasa je otporna na anaerobnu razgradnju i obično prolaze kroz reaktor bioplina neprobavljene, bez ikakvog doprinosa proizvodnji metana. Kao takvi, iako stajski gnoji imaju jedan od najvećih potencijala kao sirovina za bioplin, njihov relativno nizak prinos metana ne osigurava ekonomsku održivost u slučaju monodigestije, pa ovisi o kodigestiji s kosupstratima s visokim prinosom metana (Wellinger, Murphy, Baxter, 2013.).

#### 2.2.3.2. Žetveni ostaci

U kategoriju biljnih ostataka ubrajaju se različiti biljni poljoprivredni nusproizvodi i žetveni ostaci, biljke i dijelovi biljaka, nekvalitetni ili pokvareni usjevi, voće i povrće te pokvarena silaža stočne hrane. Biljni ostaci obično se probavljaju kao kosupstrati sa životinjskim gnojem i drugim vrstama sirovina. Većinu njih potrebno je prethodno obraditi prije stavljanja u digestor. Prethodni tretmani sežu od jednostavnog mehaničkog smanjenja veličine čestica

do kompliciranijih tretmana čiji je cilj razbijanje lignoceluloznih molekula kako bi se olakšao pristup anaerobnim mikroorganizmima tim strukturama. Veličina čestica od 1 cm omogućuje pravilno rukovanje i miješanje s drugim vrstama sirovina te osigurava dobru probavu (Wellinger, Murphy, Baxter, 2013.).

Širom svijeta godišnje se proizvedu velike količine žetvenih ostataka, tj. otpadne tvari koji se nedovoljno iskorištavaju. Godišnji bruto potencijal poljoprivredne biomase određuje se korištenjem omjera ostataka i proizvoda (*residue-to-product ratio*, RPR). Da bi se odredila količina proizvedene biomase, potrebno je znati RPR (Rathore and Panwar, 2021).

Neki od čimbenika koji utječu na raspoloživost žetvenih ostataka za energetske svrhe su agrotehnika (obrada tla, plodored, zaštita usjeva, gnojidba), specifični uvjeti lokacije uzgoja, odnosno tlo i klima, strojevi za žetvu i visina žetve, te sorta (odnosno, omjer žetvenog ostatka i zrna). Prema Matin (2019.), 48% se iskorištava u neenergetske svrhe, dok ostatak se ne može iskoristiti zbog tehničkih i ekonomskih razloga. s različitim obradama tla, može se povećati postotak raspoloživosti, poput reducirane obrade ili pak uzgoja bez obrade tla (od 68% na više za energetske svrhe) (Matin, i sur.,2019.).

No, zbog različitosti u kvaliteti i promjenjivim svojstvima, propisan je niz normi kako bi se osigurala određena svojstva i kvaliteta za iskorištavanje biomase. Specifične karakteristike u odnosu na konvencionalne vrste goriva su u kemijskom sastavu, sadržaju pepela, ogrjevnoj vrijednosti, temperaturi sagorijevanja te stupnju zagađivanja okoliša. Kemijski sastav elemenata koji formiraju biomasu sastoji se od ugljika, vodika, kisika, dušika, sumpora, mineralnih tvari i vlage, bolje definiran formulom  $CH_{1,4} O_{0,6} N_{0,1}$ . Elementarni sastav biomase čine goriva i negoriva svojstva, ogrjevna vrijednost, lignocelulozni sastav te mikro i makro elementi. Negoriva svojstva su vlaga, pepeo, fiksirani ugljik, koks, a goriva svojstva su suha tvar, ugljika, vodika, kisika, dušika, sumpora, hranjive tvari (Matin, i sur.,2019.).

Ugljik i vodik svojom oksidacijom oslobađaju energiju te tako određuju toplinsku vrijednost. Kisik ne stvara energiju nego podržava postupak oksidacije. Sadržaj ugljika u poljoprivrednoj biomasu je najčešće između 43 % do 48 %, vodika od 5 % do 7 %, dok kisika između 40 % do 45 % na suhu tvar.

Gornja ogrjevna vrijednost je količina toplinske energije koja je dostupna prilikom potpune oksidacije goriva kada se iskorištava i toplina kondenzacije vodene pare koja nastaje prilikom izgaranja. Donja ogrjevna vrijednost je količina Toplinske energije koja se oslobađa prilikom potpune oksidacije goriva kada se odbija toplina kondenzacije vodene pare sadržane u otpadnom plinu, te se oslobađa latentna toplina koja neće biti iskorištena.

Najčešće donja ogrjevna vrijednost je manja od gornje za 7 do 8 % u odnosu na suhu tvar, uveliko utječe udio vode u gorivu nego vrsta biomase (Matin, i sur.,2019.).

Žetveni ostaci se koriste za obogaćivanje tla, no, procjenjuje se da korištenjem jednog dijela poljoprivrednih ostataka (odnosno 30 do 50 % nadzemne biomase) znatna je količina za sirovinu, a ostatak biljne mase je dovoljan za popravljavanje organske tvari u tlu.

Dostupnost žetvenih ostataka za energetska korištenje ograničava se zbog smanjenog rizika od erozije i očuvanja plodnosti tla, korištenja kao stočne hrane, organskih gnojiva, poboljšivač strukture tla, industrijske namjene te namijene u hortikulturi, itd.

Nadalje, izračunava se energetska potencijal s ciljem utvrđivanja raspoložive količine energije na određenoj jedinici površine. Parametri potrebni za izračunavanje su donja ogrjevna vrijednost, vlaga biomase i raspoloživa količina. Raspoloživa količina biomase temeljit će se na omjeru ostatak:zrno/pšeno te žetvenom indeksu. Nadalje, uzimaju se i faktor iskorištenja i faktor dostupnosti, kako bi se utvrdila količina žetvenih ostataka dostupna za proizvodnju energije. Prema istraživanju, kada se dobiveni rezultati stave u omjer s naftom (donja ogrjevna vrijednost 42 MJ/kg), moguće je 1 kg nafte zamijeniti s 2,73 kg pšenice, 2,80 kg kukuruza, 2,71 kg soje ili pak 2,63 kg raži.

U tablici su prikazana tri scenarija, teorijski, progresivni i konzervativni u odnosu na 100%, 50 % i 30 %, potencijalno dostupne biomase.

**Tablica 1.** Energetska potencijal pojedinih usjeva

Kultura	Prinos biomase (t/ha)	Donja ogrjevna vrijednost (MJ/kg)	Energetska potencijal (MJ/ha)	Površine (ha)	Energetska potencijal (toe-tona ekvivalentna nafte)		
					Teoretski (100%)	Progresivni (50%)	Konzervativni (30%)
Pšenica	3,2	15,37	49.184	28	32,76	16,38	9,83
Kukuruz	5,1	14,98	76.398	32	57,28	28,64	17,18
Soja	3,6	15,51	55.836	42	55,86	27,93	16,76
Raž	6,0	15,94	95.640	0,5	1,15	0,75	0,35

Izvor: Matin, i sur.,2019.

U prosjeku Danska 30% ukupne slame iskoristi u energetske svrhe, 32% u stočarstvu, dok 38% ostane na polju. Pojam žetveni indeks (HI) koristi se za kvantificiranje prinosa dijela biljke koji se uzgaja (zrno, gomolj ili voće) u odnosu na ukupnu količinu proizvedene biomase ( biološki prinos). Žetveni indeks mogao bi se poistovjetiti da omjer prinosa i ukupne nadzemne i podzemne biomase, ali se češće koristi nadzemna biomasa u



kalkulacijama, jer je masu korijena teško utvrditi. Prema literaturi, žetveni indeks soje kreće se u rasponu od 0,38 do 0,58. Glavni parametar za utvrđivanje prinosa žetvenih ostataka izjava je omjer žetveni ostaci:zrno. Odnos je vrlo specifičan za vrstu usjeva i sortu, te je teško procijeniti ovaj omjer, zbog utjecaja klimatskih uvjeta i agrotehnike (obrada tla, gustoća sjetve, gnojidba, norma i datum sjetve, tretman fungicidima, metoda žetve i sakupljanja, itd.). Nepovoljni uvjeti i stres (nedostatak hranjivih tvari i vode), uvelike mogu smanjiti indeks žetve (Matin, i sur.,2019.).

Kodigestija stajnjaka i industrijskog otpada povećava proizvodnju metana, budući da većina vrsta organskog otpada ima mnogo veće prinose metana nego životinjski stajnjak, često u rasponu od 30-500 m<sup>3</sup> metana po kubnom metru sirovine. Kodigestija životinjskog gnoja s organskim otpadom rezultira povećanom stabilnošću procesa, zbog manje osjetljivosti na inhibitore poput amonijaka i sulfida (Wellinger, Murphy, Baxter, 2013.)

#### 2.2.3.2.1. Soja

Soja, vrsta mahunarki porijeklom iz istočne Azije, jednogodišnja je biljka koja se stoljećima koristila kao izvor hrane, a čak se koristila i u medicinske svrhe u Kini. Dominacija soje kao globalnog resursa uljarica može se pripisati njenim povoljnim agronomskim karakteristikama, visokom sadržaju ulja za hranu i gorivo te visoko nutritivnom sadržaju proteina. Soja se u svijetu uzgaja na oko 121 milijuna hektara površine, sa svjetskim godišnjim prinosom 334 milijuna tona. Najveći proizvođač je Brazil s proizvodnjom od 114 milijuna tona na 35 milijuna hektara. U periodu od 2009. do 2019. godine proizvodnja soje u svijetu se povećala za 25%, dok je u Europi evidentiran porast od 130%. Broj površina pod sojom u svijetu povećao se za 18 milijuna hektara, odnosno 17.2%. U Europi se taj broj udvostručio te površina zasijana sojom danas je 5.57 milijuna hektara. Soja je treća kultura (iza kukuruza i pšenice) po proizvodnoj zastupljenosti u Hrvatskoj i uzgaja se na gotovo 90.000 ha s godišnjim prinosom zrna od 244.075 tona (Andrijanić, 2021.). Povećanje proizvodnje je zbog većih zasijanih površina, kao i povećanog prinosa po hektaru. Prosječan prinos u zadnjih deset godina je 2,6 t/ha, dok je za 2018. iznosio 3,2 t/ha. Na prinos soje po jedinici površine utječe više čimbenika. Ponajprije, prinos određuje sorta, odnosno genotip, no, utjecaj ima tip tla i vremenske prilike (posebno dostupnost vode), agrotehnika (gnojidba, zaštita, bakterizacija i sl.). Povećanje proizvodnih površina pod sojom je rezultat niza faktora, relativno niskih troškova po jedinici površine, rastuća primjena u postnoj sjetvi, sve veća tržišna potražnja, korištenje biomase ili žetvenih ostataka u energetske svrhe, stabilne

cijene i siguran otkup, te promjena u sklopu Zajedničke poljoprivredne politike koje potiču proizvodnju uljarica i industrijskog bilja.

Proizvodnja soje može se maksimizirati kada se uzgaja u vlažnim plodnim ilovačama na optimalnoj temperaturi od oko 25°C. Duljina dana u rasponu od 12-14 h smatra se optimalnom za cvatnju, a raspon pH od 6-6,5 poželjan je za većinu kultivara soje. Sjeme soje sastoji se od tri strukturne komponente: kotiledona (90 % suhe osnove), ljuske (7%–8%) i hipokotila (2,3%). Sve tri strukturne komponente sadrže proteine, ulja, ugljikohidrate i pepeo. U postotku ukupne težine sjemena na suhoj osnovi, proteini čine 40%, ugljikohidrati 34%, ulja 21%, a pepeo 5%. Prisutni ugljikohidrati uključuju i topive ugljikohidrate poput saharoze, stahioze i rafinoze i netopljive ugljikohidrate poput celuloze, hemiceluloze i pektina. Ostale manje komponente sjemena uključuju fosfolipide, sterole i minerale. Na točan sastav sjemena utječu i genetski i okolišni čimbenici. Na količinu pojedine komponente mogu utjecati druge komponente (Cheng, 2017.).

Soja ima primarno iskorištavanje u prehrani i hranidbi. Prvi korak tehnološke prerade je mehaničko pročišćavanje od nečistoća. Pročišćavanjem soje nastaje otpad energetskog potencijala, koji je dobar potencijal kao kosupstrat gnojovke za proizvodnju bioplina. U Hrvatskoj se 2021. godine proizvelo oko 228.000 tona soje, sa prosječnim udjelom nečistoće od 6,79% (prema otkupljivačima). Prema toj kalkulaciji, 2021. godine je bilo oko 15.481 tona otpadne mase nakon pročišćavanja soje.

Soja ima potencijal da se koristi kao gorivo za biomasu, iako se ne koristi često u usporedbi s drugim sirovinama za proizvodnju biomase. Neki od čimbenika koji utječu na kapacitet soje kao goriva biomase uključuju energetski sadržaj, dostupnost, logistiku, učinkovitost digestije. Soja ima energetski sadržaj od oko 18-20 megajoula po kilogramu (MJ/kg), što je niže od nekih drugih sirovina kao što su drvena sječka ili peleti. Soja se prvenstveno uzgaja za hranu i stočnu hranu, stoga mogu postojati ograničene količine ostataka dostupnih za proizvodnju energije. Žetva i transport ostataka soje za proizvodnju energije može biti veći izazov nego za druge sirovine, poput poljoprivrednih ostataka ili otpadnih materijala, koji su lakše dostupni. Učinkovitost digestije ostataka soje u energiju ovisit će o specifičnim tehnologijama i procesima koji se koriste.

Sve u svemu, iako ostaci soje imaju određeni potencijal kao sirovina za proizvodnju energije iz biomase, oni se ne koriste tako često kao druge sirovine i mogu se suočiti s nekim ograničenjima u pogledu dostupnosti, logistike i učinkovitosti pretvorbe. Općenito, sirovine

s višim sadržajem energije i lakše dostupnim ostacima, poput poljoprivrednih ostataka ili energetskih usjeva, smatraju se boljim kandidatima za proizvodnju energije iz biomase.

Osim soje, u ostacima soje mogu biti prisutne i druge biljne vrste, poput korova ili pokrovnih usjeva koji su rasli sa sojom. Specifične vrste biljaka koje se nalaze u ostacima soje mogu varirati ovisno o poljoprivrednim praksama i lokaciji. U Hrvatskoj se specifične biljne vrste koje se nalaze u ostacima soje mogu razlikovati, ali uobičajene vrste uključuju usjeve žitarica, poput pšenice, ječma i kukuruza, te usjeve mahunarki, poput graha, leće i djeteline. Ostale potencijalne biljke pronađene u ostacima soje u Hrvatskoj mogu uključivati trave, poput ljulja i ambrozije, i druge pokrovne usjeve, poput rotkvice, repe i gorušice. Specifična mješavina biljaka prisutna u ostacima soje u Hrvatskoj može ovisiti o čimbenicima poput vrste tla, klime i lokalne poljoprivredne prakse.

### 3. MATERIJALI I METODE

Za istraživanje proizvodnje bioplina koristile su se 2 skupine uzorka:

- a) svježa goveđa gnojovka 500 g (100%) - kontrola skupina K;
- b) smjesa 475 g (95% ukupne biomase) svježe goveđe gnojovke + 25 g otpadne biomase nakon prosijavanja soje (5% ukupne biomase) - eksperimentalna skupina Z;

Pokus se izveo u tri ponavljanja svake grupe.

Anaerobna fermentacija se provodila u diskontinuiranim bioreaktorima zapremnine 1 litre pri termofilnim uvjetima (55°C) tijekom retencijskog razdoblja do 28 dana. Anaerobna fermentacija se svakodnevno pratila, a proizvedeni bioplin sakupljan je kroz prozirne PVC cijevi spojenim na bioreaktor.

U uzorcima je određen udio suhe tvari, preko 24-satnog sušenja svježe tvari u sušioniku na 75°C te 3-satnog sušenja na temperaturi od 105°C. Prema formuli:

$$\text{Ukupna suha tvar (\%)} = [\text{neto suha tvar (g)} \div \text{neto svježi uzorak (g)}] \times 100$$

Elektrokemijskim mjerenjem utvrđena je pH vrijednost pojedinog uzorka.

Prikupljeni plin analiziran je pomoću plinskog detektora te je određen udio metana (%), sumporovodika (ppm), ugljikovog dioksida (%), kisika (%), kalorična vrijednost i ogrjevne vrijednost.

## 4. REZULTATI

U istraživanju su se provela razna mjerenja kako bi se utvrdila pogodnost otpadne biomase od prosijavanje soje za proizvodnju plina. Rezultati istraživanja i usporedba svježe goveđe gnojovke sa svježom goveđom gnojovkom obogaćenom s žetvenim ostacima prosijavanje soje je prikazana u sljedećim poglavljima.

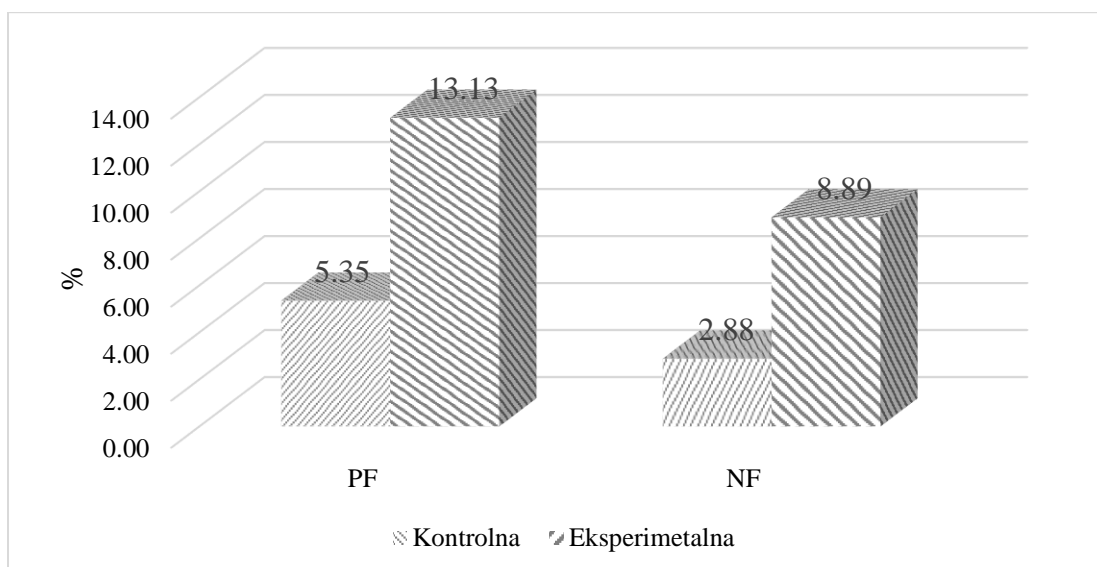
### 4.1. Udio suhe tvari u supstratima

Suha tvar je jedan od parametara koji je bitan za istraživanje potencijala biomase za proizvodnju bioplina. Suha tvar je „podloga“ za razvoj i rast bakterija u proizvodnji bioplina. Količina suhe tvari je izravno povezana s proizvodnjom bioplina, ukoliko je količina suhe tvari niska, sljedeći dan će se proizvodnja smanjiti, i obrnuto.

U kontrolnim skupinama, količina suhe tvari prije fermentacije nalazi se u rasponu od 4,51% (prva kontrolna skupina), 4,99% (druga kontrolna skupina) do 6,56% (treća kontrolna skupina). Udio suhe tvari u eksperimentalnoj skupini prije fermentacije iznosi od 12,61% do 13,50%. Prva eksperimentalna skupina ima 13,29% suhe tvari, druga eksperimentalna skupina ima 12,61 %, dok treća ima najviše, odnosno 13,50% ST.

Udio suhe tvari u kontrolnim skupinama nakon fermentacije iznosi od 2,56 % do 3,29 %, prosječna vrijednost suhe tvari u prvoj kontrolnoj skupini iznosi 2,67 %, druga kontrolna skupina 3,15 %, a treća kontrolna skupina ima 2,82 % ST. Količina suhe tvari u eksperimentalnim skupinama nakon fermentacije iznosi od 8,53 % do 9,29 %, odnosno srednja vrijednost prve eksperimentalne skupine je 8,99 % ST, dok druga eksperimentalna skupina ima 8,64 % ST, i treća 9,05 % ST.

Na sljedećem grafikonu se vidi prikaz prosječne vrijednosti suhe tvari kontrolne i eksperimentalne skupine prije i nakon fermentacije. Skraćenica PF, označava prosječnu vrijednost suhe tvari prije fermentacije, dok NF označava prosječnu vrijednost suhe tvari nakon fermentacije.

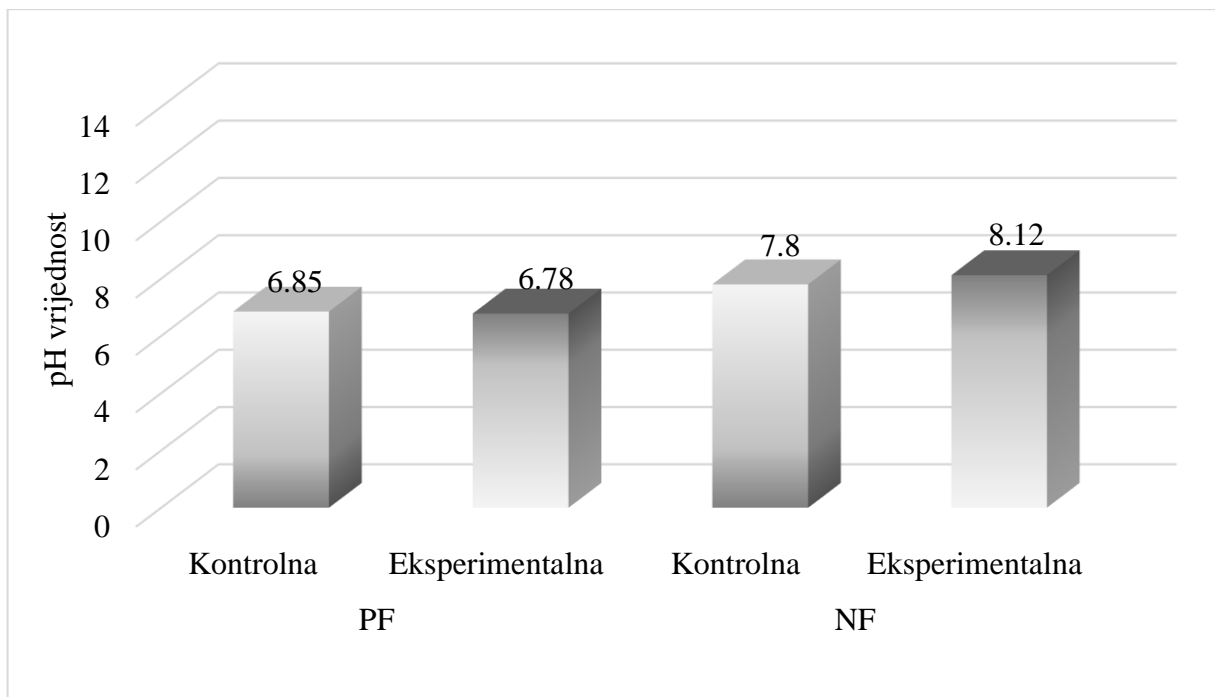


**Grafikon 1.** Prosječne postotne vrijednosti suhe tvari u uzorcima prije i nakon fermentacije

Pomoću izračunavana srednje vrijednost, dobivena je prosječna suha tvar u uzorku. Kontrolna skupina prije fermentacije ima 5,35 % ST, dok nakon fermentacije ima 2,88% ST. U eksperimentalnoj skupini, prije fermentacije, vrijednost suhe tvari je 13,13% te nakon fermentacije, vrijednost se smanjuje na 8,89%. Postotno smanjenje suha tvari nakon fermentacije je 46,17 % za kontrolnu skupinu, i 32,29 % za eksperimentalnu skupinu.

#### 4.2. Koncentracija pH

U kontrolnim skupinama, vrijednost pH prije fermentacije iznosi 6,85, dok eksperimentalna iznosi 6,78. Vrijednost pH u kontrolnim skupinama nakon fermentacije iznosi od 7,76 do 7,83, točnije prva kontrolna skupina ima pH 7,83, druga kontrolna skupina pH 7,76, a treća kontrolna skupina pH vrijednost od 7,81. Vrijednost pH u eksperimentalnim skupinama nakon fermentacije iznosi od 8,09 do 8,14, točnije prva eksperimentalna skupina ima pH vrijednost 8,13, druga eksperimentalna skupina je 8,14, dok trećoj eksperimentalnoj skupini pH vrijednost iznosi 8,09. Vrijednosti su relativno neznačajne razlike te na sljedećem grafikonu je prikaz prosječnog pH u uzorcima:

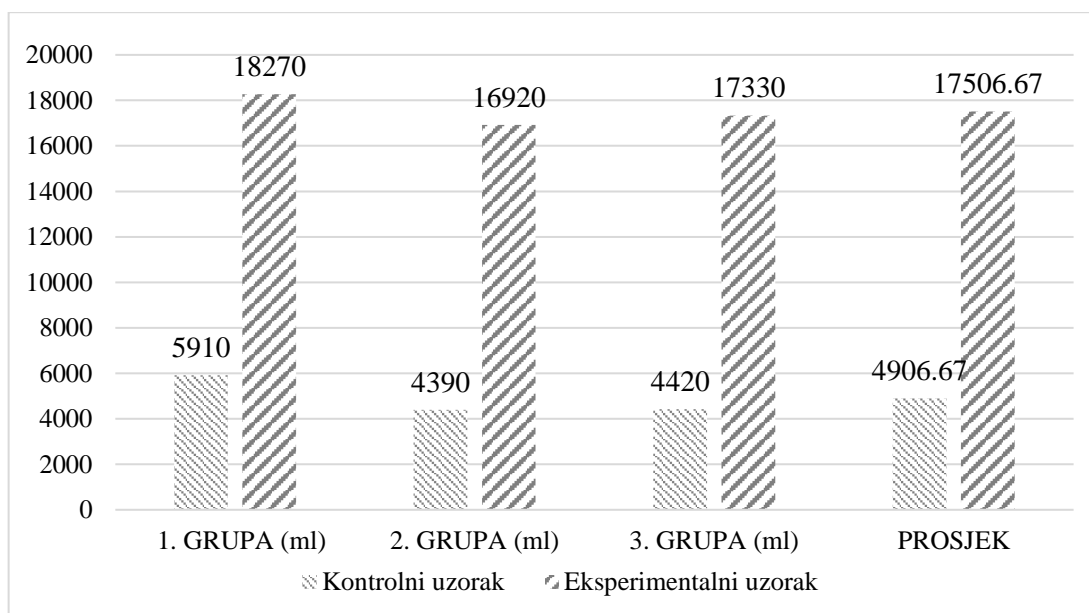


**Grafikon 2.** pH vrijednosti uzoraka prije i nakon fermentacije

Prosječna vrijednost pH kontrolne skupine prije fermentacije je 6,85 što je blago kiselo, dok je nakon fermentacije 7,8 što je blago lužnato. Prosječna vrijednost pH eksperimentalne skupine prije fermentacije je 6,78, što je blago kiselo. Dok nakon fermentacije pH vrijednost raste na 8,12, što je lužnato. Mjerenjem uočava se razlika pH od 0,95 za kontrolnu skupinu, odnosno 12%, dok za eksperimentalnu iznosi 1,34, odnosno 16,5%. Iako statistički nije značajna razlika, u praksi je razlika značajna jer lužnati pH pokazuje da se proizvodnja kreće u pravom smjeru.

#### 4.3. Količina proizvedenog bioplina

Količina bioplina koja je proizvedena iz supstrata od 500 ml u ispitivanom razdoblju od 28 dana prikazana je grafikonom broj 3. U eksperimentalnoj skupini je dodano 25 grama otpadne biomase nakon prosijavanje soje u 475 grama gnojovke, dok je kontrolna skupina 500 gr čiste gnojovke.



**Grafikon 3.** Ukupna količina proizvedenog plina

Kontrolna grupa s najnižom ostvarenom proizvodnjom bioplina je treća kontrolna skupina (4.420 ml), zatim slijedi druga kontrolna skupina (4.390 ml), prva kontrolna grupa ostvaruje najvišu proizvodnju s 5.910 ml. Eksperimentalna grupa ima veći potencijal (vidljivo iz sadržaja suhe tvari i sastava supstrata) te ostvaruje i veću proizvodnju bioplina. Druga eksperimentalna skupina postiže najmanju proizvodnju (16.920 ml), nakon toga treća eksperimentalna grupa s 17.330 ml proizvodnje bioplina. Kao i kod kontrolne, prva eksperimentalna grupa postiže najvišu proizvodnju od 18.270 ml bioplina, što je pozitivna razlika od 7,39 % u usporedbi s drugom eksperimentalnom grupom. U usporedbi s prvom kontrolnom grupom, prva eksperimentalna grupa proizvede 67,65 % više bioplina. Prosječna proizvodnja bioplina kontrolne grupe je 4.906,67 ml, dok eksperimentalne grupe iznosi 17.506,67 ml, odnosno 71,9 7% višlja proizvodnja bioplina.

Kada podijelimo vrijednosti srednje vrijednosti kontrolne ili eksperimentalne grupe sa zapreminom supstrata, odnosno 500 ml, dobiti ćemo količinu plina po ml za tu određenu grupu. Za izračun proizvodnje plina kontrolne grupe po 1 ml, koristi se formula:

$$\begin{aligned}
 & K1 / 500 + K2 / 500 + K3 / 500 = \\
 & = 11,82 + 8,78 + 8,84 \\
 & = 29,44 \text{ ml plina/1 g supstrata}
 \end{aligned}$$



Primjenjujući istu teoriju, izračun proizvodnje plina eksperimentalne grupe po 1 ml, koristi se formula:

$$\begin{aligned} Z1 / 500 + Z2 / 500 + Z3 / 500 &= \\ &= 36,54 + 33,84 + 34,66 \\ &= 105,04 \text{ ml plina/1 g supstrata} \end{aligned}$$

Prema gore vidljivoj računici, kontrolna grupa proizvede 29,44 ml plina, dok eksperimentalna proizvede 105,04 ml plina po 1 gramu supstrata. Značajna razlika od 71,97 % u korist eksperimentalne grupe je pokazatelj koliko otpadna biomasa iz prosijavanja soje obogaćuje goveđu gnojovku i doprinosi u procesu proizvodnje.

Točniji doprinos biomase u gnojovki, izračunat ćemo po sljedećoj kalkulaciji. Podjelom prosječne količine plina kontrolne skupine sa početnom masom, dobit će se prosječna količina plina po 1 gr.

$$4.906,67 \text{ ml} / 500 \text{ gr} = 9,81 \text{ ml plina/ 1 gr}$$

Množenjem dobivene prosječne količine plina s količinom gnojovke u eksperimentalnoj skupini, odnosno 475 gr, dobiva se količina plina od gnojovke.

$$9,81 \text{ ml} * 475 \text{ gr} = 4.659,75 \text{ ml plina/475 gr gnojovke}$$

Kada se od ukupne količine plina, oduzme količina plina dobivena gnojovkom, razlika će iznositi količinu plina proizvedenog od otpadne biomase od prosijavanja soje.

$$Z1 \text{ (biomasa)} = 18.270 - 4,659,75 = 13.610,25 \text{ ml/ 25 gr biomase}$$

$$Z2 \text{ (biomasa)} = 16.920 - 4,659,75 = 12.260,25 \text{ ml/ 25 gr biomase}$$

$$Z3 \text{ (biomasa)} = 17.330 - 4,659,75 = 12.670,25 \text{ ml/ 25 gr biomase}$$

$$\text{Prosjeak Z (biomasa)} = 17.506,67 - 4,659,75 = 12,846,92/ 25 \text{ gr biomase}$$

Količina proizvedenog plina od otpadne biomase nakon prosijavanja soje u prva eksperimentalna grupa je 13.610,25 ml plina, u drugoj iznosi 12.260,25 ml te u trećoj 12.670,25 ml. Aritmetičkom sredinom se može izračunati prosječna proizvodnja plina od otpadne biomase, te podijeliti s količinom biomase, kako bi se dobilo koliko otpadna biomasa proizvede bioplina po 1 gr.

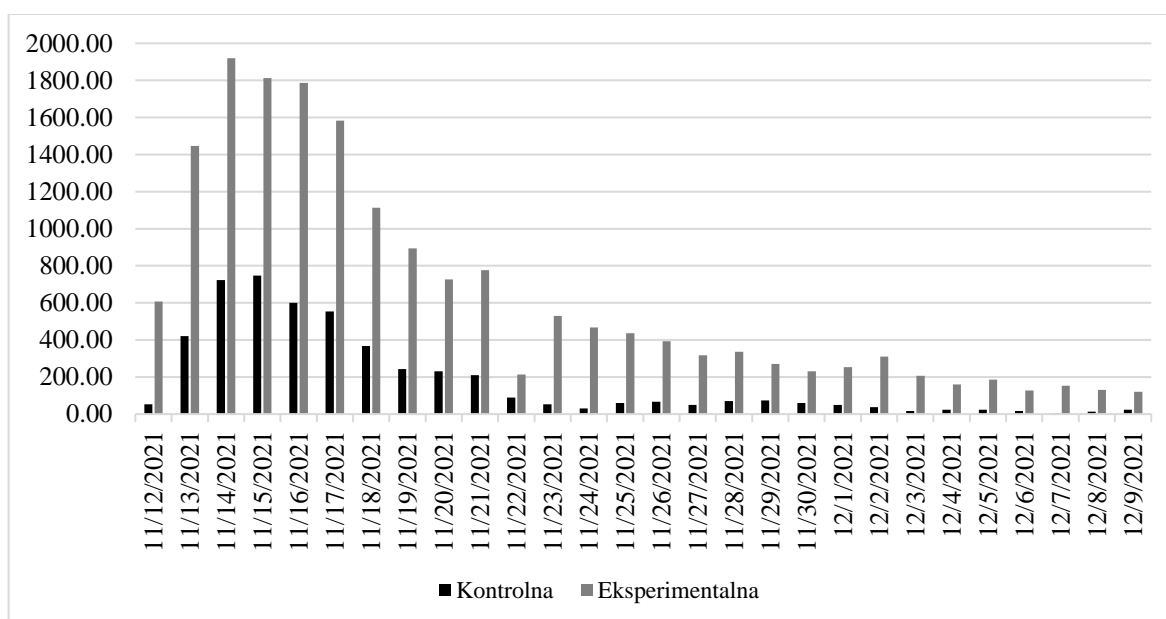
13.610,25 ml + 12.260,25 ml + 12,670,25 ml = 38.540,75 ml / 3

12.846,92 ml / 25 gr otpadne biomase od prosijavanja soje

Proizvodnja bioplina po 1 gr biomase = 513,88 m<sup>3</sup> bioplina/t biomase nakon prosijavanje soje

#### 4.4. Dinamika proizvodnje bioplina

Na sljedećem grafikonu je prikazana prosječna proizvodnja bioplina, kontrolne i eksperimentalne skupine, kroz 28 dana proizvodnje.



**Grafikon 4.** Dinamika proizvodnje bioplina u ml/dan po prosječnim vrijednostima

Kao što je vidljivo iz priloženog grafikona, intenzitet proizvodnje je najveći u početku pokusa. Intenzitet proizvodnje plina raste do trećeg dana te nakon toga opada. Vrhunac prosječne proizvodnje za eksperimentalnu skupinu je trećeg dana, točnije 1.920,00 ml, dok za kontrolnu vrhunac je četvrtog dana i iznosi 746.67 ml. Dinamika proizvodnje je varijabilna, te velika odstupanja se primjećuju na početku i na kraju proizvodnje. Najveća razlika primjećuje se trećeg dana, gdje razlika iznosi 1.196,67 ml, odnosno eksperimentalna grupa postiže 91,21 % višlju proizvodnju od kontrolne skupine. Najmanja razlika je zadnji dan, odnosno 28. dan, gdje je razlika 96,67 ml, odnosno 80,56%.

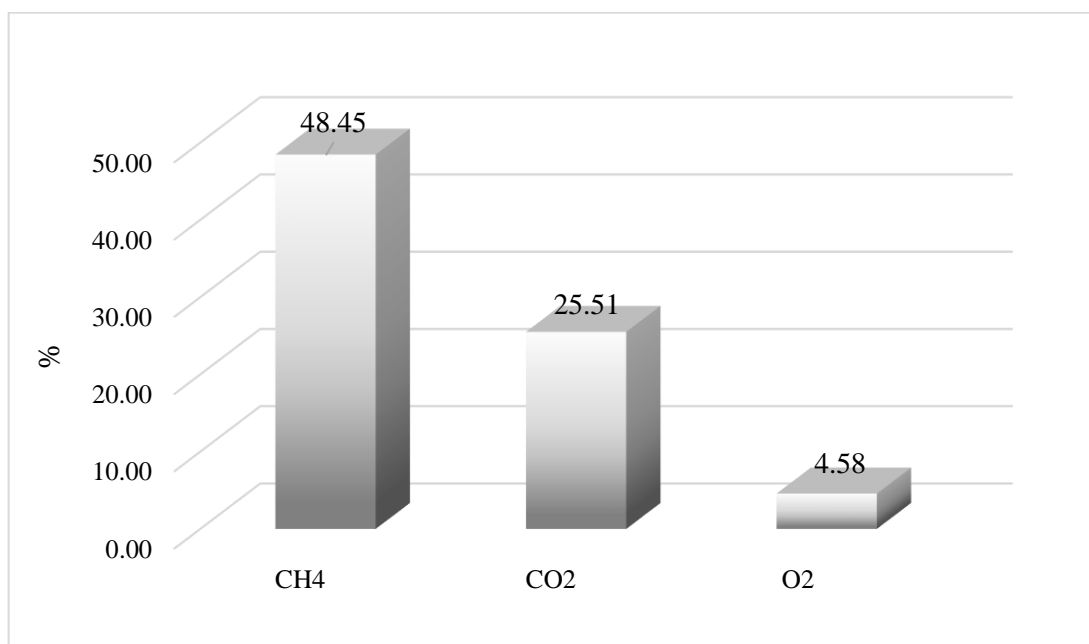
Kontrolna skupina, kao i eksperimentalna, imaju visoku proizvodnju od 2. do 7. dana. Vrijednosti kontrolne skupine se kreću od 366,67 (7. dan) ml do 746,67 ml (4. dan), dok vrijednosti eksperimentalne skupine se kreću od 1113,33 (7. dan) ml do 1920,00 ml (3. dan). U obje grupe, proizvodnja bioplina u početku postepeno raste, a nakraju oscilira.

#### 4.5. Sastav bioplina

Ispitan je sastav bioplina, odnosno udio metana, ugljikovog dioksida i kisika.

##### 4.5.1. Sastav bioplina u kontrolnom uzorku

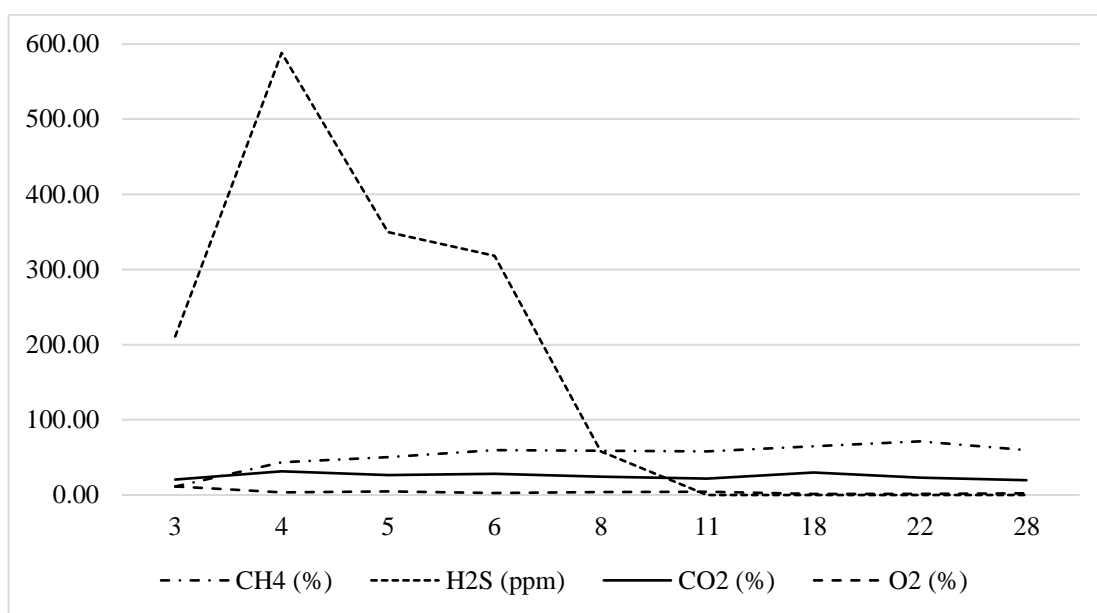
U uzorku je ispitan sastav plina, točnije određenih kemijskim elemenata, poput metana, sumporovodika, ugljikovog dioksida i kisika. Zabilježene su i kalorijske i ogrjevne vrijednosti. Na grafikonu je vidljivo prosječan sastav plina u kontrolnom uzorku.



**Grafikon 5.** Prosječan sastav plina u kontrolnom uzorku

Prosječne vrijednosti metana kroz proces proizvodnje je 48,45 %, ugljikov dioksid ima prosječnu vrijednost 25,51 %, dok kisik ima srednju vrijednost 4,58 %. Sumporovodik ima srednju vrijednost 222,03 ppm u dobivenom bioplinu.

No, kretanje vrijednosti kemijskih elemenata i spojeva razlikuje se svakoga dan što prikazuje grafikon broj 6. Promatranjem je vidljivo da su neki spojevi volatilni, dok drugi su relativno konstantni kroz proces proizvodnje.



**Grafikon 6.** Prosječan sastav plina u kontrolnoj grupi po danima

Na apscisi su prikazani dani fermentacije, dok ordinata označava vrijednost određenog elementa u sastavu. Metan, ugljikov dioksid i kisik su označeni u postotnim vrijednostima, dok sumporovodik je u mjernoj jedinici ppm (engl. *parts per million*).

Vrijednost metana se kreće u prosjeku od 11,24% (3.dan) do 71,40% (22.dan). Drugi dan je vrijednost 43,37%, te vrijednost raste svaki dan i sljedeći malo padne. Relativno je ustaljena vrijednost metana s manjom varijabilnošću.

Najveću volatilitnost od svih kemijskih elementa ima sumporovodik. Sumporovodik ima visoku srednju vrijednost, iako je od desetog dana proizvodnje njegova vrijednost je jednaka 0. Najviše vrijednosti doseže 4. dana ( $K_1=577$  ppm,  $K_2=621$  ppm,  $K_3=567$  ppm), sa srednjom vrijednošću 588,33 ppm.

Ugljikov dioksid nije volatilan te se kreće u vrijednostima od 19,71% (28. dan) do 31,53% (4. dan). Ugljikov dioksid trećeg dana bilježi vrijednost 20,71%, te raste na 31,53 %, nakon toga blago pada na 26,54% (5.dan), raste na 28,31% (6.dan), te sljedeće zabilježene vrijednosti su manje 24,33% (8.dan) i 21,77% (11.dan). 18. dana vrijednost je 29,84% te nakon toga zabilježene su manje vrijednost, odnosno 23,24% (2. dan) i 19,71 % (28. dan).

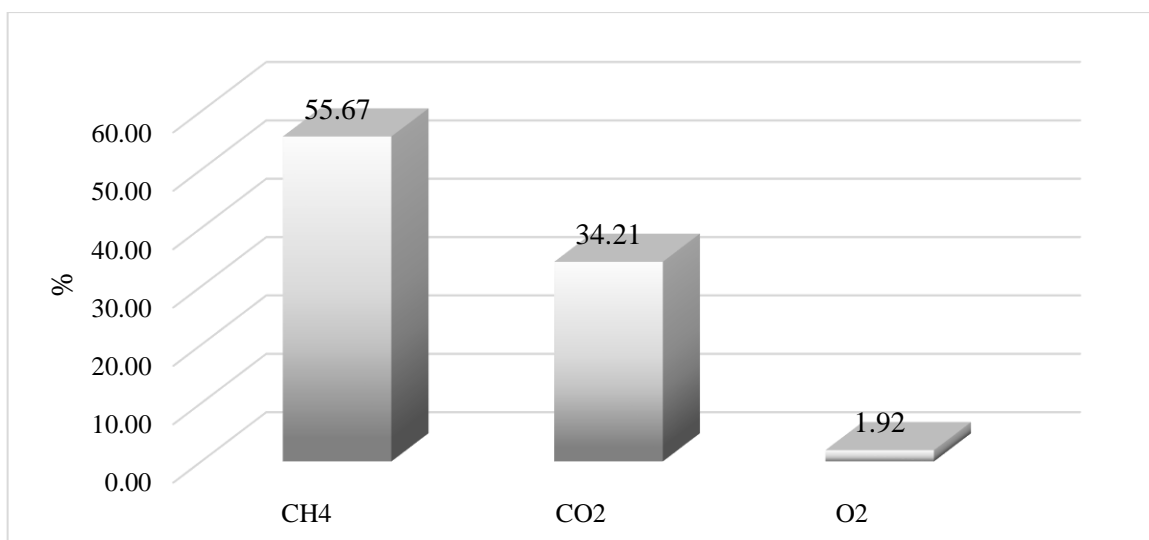
Kisik se kreće u rasponu od 1,48 % (22. dan) do 11,38 % (3. dan) u bioplinu. Četvrti dan kisik bilježi vrijednosti od 3,47 %, te se zadržava u tim granicama. Peti dan udio kisika raste na 4,70 %, šesti dan se smanjuje na 2,77 %, gdje raste na osmi dan na 3,82, 11.dan na 4,37

% i poslije toga udio kisika se smanjuje na 1,50 % (18.dan), 1,48 % (22. dan) te 2,22 % (28. dan).

Kalorijska vrijednost za kontrolnu grupu iznosi 15,24 MJ/kg, dok ogrjevna vrijednost iznosi 19,18.

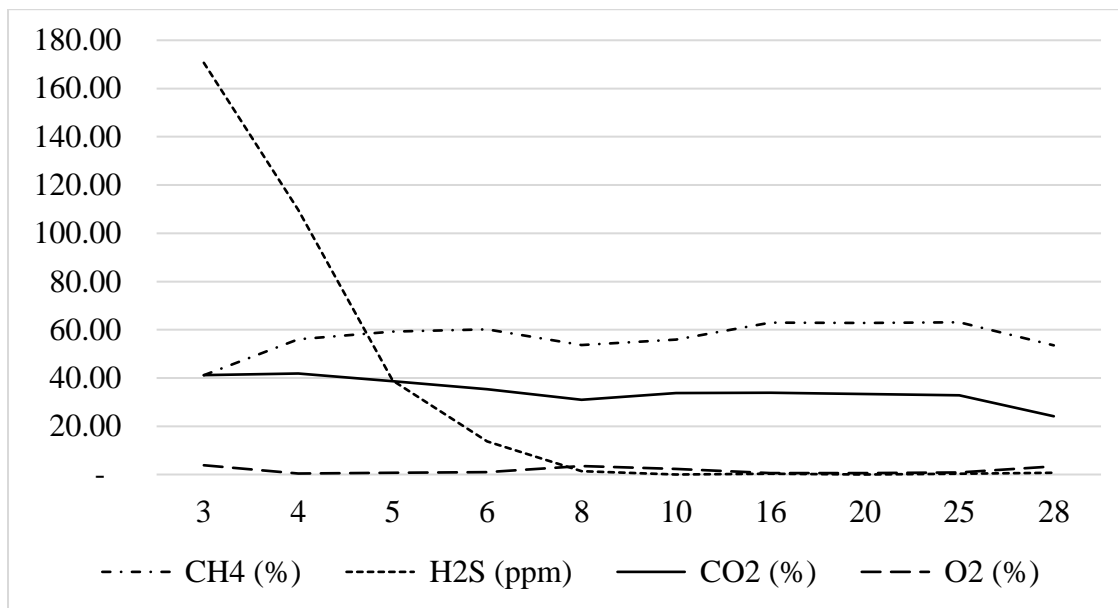
#### 4.5.2. Sastav bioplina u eksperimentalnom uzorku

Sastav plina svih uzoraka eksperimentalne grupe je različit od sastava kontrolne grupe (grafikon br.7.).



**Grafikon 7.** Prosječan sastav plina u eksperimentalnom uzorku

Iz grafikona je vidljivo da metan ima najveći udio u sastavu, s prosječnom vrijednošću 55,67%, dok udio ugljikovog dioksida u sastavu je 34,21 %, a kisika 1,92%. Sumporovodik ima srednju vrijednost 27,07 ppm.



**Grafikon 8.** Prosječan sastav plina u eksperimentalnoj grupi po danima

Na apscisi su prikazani dani fermentacije, dok ordinata označava vrijednost određenog elementa u sastavu. Metan, ugljikov dioksid i kisik su označeni u postotnim vrijednostima, dok sumporovodik je u mjernoj jedinici ppm (engl. *parts per million*).

Iz grafikona su vidljive podjednake razine sastava tijekom proizvodnje. Metan se kreće u vrijednosti od 41,16 % (3. dan), te se povećava 56,01 % (4. dan), 59,21 % (5. dan), 60,20 % (6. dan), nakon toga opada na 53,71 % (8. dan), te nastavlja se povećavati udio na 55,90 % (10. dan), 62,93 % (16. dan), 62,88 % (20. dan), 63,10 % (25. dan), te se smanjuje na 53,49% (28. dan). Metan je poprilično konstantan i u višljim vrijednostima kakav i treba biti u proizvodnji bioplina.

Najveće odstupanje u vrijednosti u proizvodnji ima sumporovodik, što je dobar znak za proizvodnju bioplina. Od početne vrijednosti 170,67 ppm (3.dan), do 109,67 ppm (4.dan), o 39,00 ppm (5. dan), 13,67 ppm (6. dan), 1,33 ppm (8. dan), do 0 (10. i 20 dan) i gotovo nepostojećeg udjela, od 0,33 (16. i 25. dan) do 0,67 ppm (28. dan).

Ugljikov dioksid se kreće od 41,17 % (3.dan), do 41,87 % (4. dan), nakon toga opada 38,73% (5. dan), 35,34 % (6. dan), 30,99 % (8. dan), 33,81 % (10. dan), te ostaje u tim vrijednostima 33,86 % (16. dan), 33,34 % (20. dan), 32,78 % (25. dan), polako opada 24,14 % (28. dan).

Postotak udjela kisika u sastavu se kreće od 3,84 % (3. dan), što je i najveći postotak zabilježen te opada na 0,42 % (4. dan), 0,74 % (5. dan), 1,03 % (6. dan), raste na 3,45 % (8.

dan), te nastavlja padati 2,32 % (10. dan), 0,58 % (16. dan), 0,56 % (20. dan), 0,83 % (25. dan) te 3,39 % (28. dan).

Iako je u kontrolnoj grupi zabilježena najveća prosječna postotna vrijednost metana u sastavu (71,39%, 22. dan), prosječna vrijednost metana je veća u eksperimentalnom uzorku, te je i stabilnija. Manji udio kisika, rezultirat će većim udiom metana, što je pogodnije za proizvodnju bioplina.

Kalorijska vrijednost eksperimentalne grupe je 16,85 MJ/kg, dok ogrjevna vrijednost je 22,14.

## 5. RASPRAVA

Gnojovka je izvrsna sirovinna podloga za AD zbog omjera ugljika i dušika (C:N) od oko 25:1 i obogaćen raznim hranjivim tvarima potrebnim za rast anaerobnih mikroorganizama. Ima visok puferski kapacitet te može stabilizirati AD proces u slučaju značajnog pada pH unutar digestora, ima prirodan sadržaj anaerobnih mikroorganizama, vrlo je dostupna i jeftina sirovina. No, nizak sadržaja suhe tvari (6–9 % za gnojovke za goveda), što daje nizak prinos metana po jedinici volumena digestirane sirovine, i troškovi transporta ne idu u prilogu. Stoga, jedan od najvećih potencijala kao sirovina za bioplin, zbog relativno niskog prinosa metana ne osigurava ekonomsku održivost u slučaju monodigestije, pa ovisi o kodigestiji sa drugim supstratima s visokim prinosom metana. Dobar primjer je kodigestija sa žetvenim ostacima, koji se širom svijeta proizvode u velikim količinama i ne iskorištavaju dovoljno. Kodigestija goveđe gnojovke s organskim otpadom rezultira povećanom stabilnošću procesa, zbog manje osjetljivosti na inhibitore poput amonijaka i sulfida.

Soja kao jedan od najboljih proteinski usjeva, uglavnom se koristi u prehrani i hranidbi. U procesu obrade, prvi korak tehnološke prerade soje je mehaničko pročišćavanje od nečistoća te nastaje otpadna biomasa s velikim energetske potencijalom, 2,71 kg soje može zamijeniti 1 kg nafte. U Hrvatskoj 2021. godine proizvedeno je oko 228.000,00 soje, dok je prema otkupljivačima soje prosječni udio nečistoća iznosio 6,79 %. Jednostavnom kalkulacijom dolazimo do podatka da je u Hrvatskoj 2021. godine bilo oko 15.481,00 tona otpada od pročišćavanja soje. Nadalje, navedena količina otpada dovoljna je za proizvodnju 19.000 MWh električne energije godišnje. Prosječna potrošnja električne energije u kućanstvima u Hrvatskoj u 2021. godini iznosila je 2.728 kWh, iz čega slijedi da je dovoljna za zadovoljenje godišnjeg potrebe za električnom energijom 6.980 kućanstava, odnosno 0,3%.

Za istraživanje proizvodnje bioplina koristile su se 2 skupine uzorka, svježa goveđa gnojovka, odnosno kontrola skupina K i smjesa svježe goveđe gnojovke (95% ukupne biomase) i otpadne biomase nakon prosijavanja soje (5% ukupne biomase), odnosno eksperimentalna skupina Z. Pokus se izveo u tri ponavljanja svake grupe, anaerobnom fermentacijom u diskontinuiranim bioreaktorima zapremnine 1 litre pri termofilnim uvjetima (55°C) tijekom retencijskog razdoblja do 28 dana.

Proizvodnja bioplina doseže svoj maksimalni potencijala u prvim danima. Prvog dana proizvodnje je zabilježena mala proizvodnja, no sljedećih dana raste, ovakav porast se može pripisati prilagodbi bakterija koji sudjeluju u procesu. Koncentracija hlapljivih masnih



kiselina, suhe tvari i pH ima pozitivnu korelaciju na proizvodnju bioplina. Odnos suhe tvari i proizvodnje je proporcionalan, odnosno kada je veći udio suhe tvari, raste i proizvodnja bioplina. Prosječna suha tvar u uzorku kontrolne skupine prije fermentacije ima 5,35 % ST, dok nakon fermentacije ima 2,88% ST. U eksperimentalnoj skupini, prije fermentacije, vrijednost suhe tvari je 13,13% te nakon fermentacije, vrijednost se smanjuje na 8,89%. Postotno smanjenje suha tvari nakon fermentacije je 46,17 % za kontrolnu skupinu, i 32,29 % za eksperimentalnu skupinu.

Nijedan od parametara, nije moguće sagledavati kao pojedinačni indikator za praćenje procesa proizvodnje, te se svi parametri promatraju u korelaciji s drugim parametrima. Mala odstupanja od optimalnih vrijednosti za neke indikatore će inhibitorno djelovati na proces anaerobne digestije, a s time i na samu proizvodnju.

Jedan od parametara koji utječe na proces proizvodnje je temperatura. Proizvodnja bioplina se odvijala u termofilnom temperaturnom rasponu, odnosno optimalnoj temperaturi gnojnice digestora za termofilni raspon, 55°C. U različitim temperaturnim zonama sudjeluju različiti skupovi bakterija, ali brzina fermentacije je puno brža na visokoj temperaturi, što dovodi do brže razgradnje i bržeg uklanjanja patogena.

Nadalje, stabilnost procesa anaerobne obrade i maksimalne aktivacije enzima uvelike ovisi o pH, te male oscilacije mogu učiniti proces proizvodnje toksičan (npr. pH ispod 6,2). Acidogene bakterije su tolerantnije na pH vrijednosti ispod 6,0, no optimalne pH vrijednosti za metanogene bakterije kreću se između pH 7 do 8, stoga je relativno uski raspon pH od 6,5–7,8 prikladan za cijeli proces. Kiseli pH može se pojaviti gdje je sporija metanogeneza, odnosno veća proizvodnja hlapljivih masnih kiselina, što se najčešće događa s iznenadnom ili prevelikom udjelom organske tvari u supstratu. Prekomjerna proizvodnja hlapljivih masne kiseline djelovanjem hidrolitičkih i acetogenih bakterija inhibira stvaranje metana. S druge strane, alkalni pH može rezultirati u supstratima s prevelikim udjelom dušikovih spojeva. Dušikovi spojevi hidroliziraju i proizvode amonijak, što će uzrokovati alkalni pH. Kada pH vrijednosti porastu iznad 8,5, amonijak počinje djelovati toksično na metanogene bakterije, što također uveliko utječe na proizvodnju metana. U pokusu prosječna vrijednost pH kontrolne skupine prije fermentacije je 6,85 što je blago kiselo, dok je nakon fermentacije 7,8 što je blago lužnato. Prosječna vrijednost pH eksperimentalne skupine prije fermentacije je 6,78, što je blago kiselo. Dok nakon fermentacije pH vrijednost raste na 8,12, što je lužnato. Mjerenjem uočava se razlika pH od 0,95 za kontrolnu skupinu, odnosno 12%, dok

za eksperimentalnu iznosi 1,34, odnosno 16,5%. Iako statistički nije značajna razlika, u praksi je razlika značajna jer lužnati pH pokazuje da se proizvodnja kreće u pravom smjeru.

Prosječna proizvodnja bioplina kontrolne grupe je 4.906,67 ml, dok eksperimentalne grupe iznosi 17.506,67 ml, odnosno 71,9 7% višlja proizvodnja bioplina eksperimentalne grupe. Proizvodnja plina kontrolne grupe po 1 ml, iznosi 29,44 ml plina, dok eksperimentalna proizvede 105,04 ml plina po 1 gramu supstrata. Značajna razlika od 71,97 % u korist eksperimentalne grupe je pokazatelj koliko otpadna biomasa iz prosijavanja soje obogaćuje goveđu gnojovku i doprinosi u procesu proizvodnje. Točnije, proizvodnja bioplina po jednom gramu otpadne biomase nakon prosijavanja soje je 513,88 m<sup>3</sup> bioplina/t biomase.

Prosječne vrijednosti metana u kontrolnoj skupini kroz proces proizvodnje je 48,45 %, ugljikov dioksid ima prosječnu vrijednost 25,51 %, dok kisik ima srednju vrijednost 4,58 %. U eksperimentalnoj grupi metan ima najveći udio u sastavu, s prosječnom vrijednošću 55,67%, dok udio ugljikovog dioksida u sastavu je 34,21 %, a kisika 1,92%. No, kretanje vrijednosti kemijskih elemenata i spojeva razlikuje se svakoga dan, promatranjem se uočava volatilitnost nekih spojeva, dok drugi su relativno konstantni kroz proces proizvodnje. Vrijednost metana u K skupini drugi dan je 43,37%, te vrijednost raste svaki dan i sljedeći malo padne (22. dan, 71,40 %). U kontrolnoj skupini je relativno ustaljen udio metana s manjom varijabilnošću. Metan u Z skupini je poprilično konstantan, od 41,16 % do 63,10 %, tijekom cijeloga proces proizvodnje te u većem udjelu u sastavu. Iako je u kontrolnoj grupi zabilježena najveća prosječna postotna vrijednost metana u sastavu (71,39%, 22. dan), prosječna vrijednost metana je veća u eksperimentalnom uzorku, te je i stabilnija. U obje grupe, u koncentraciji ugljikovog dioksida nema naglih povišenja niti smanjenja u koncentraciji. Ugljikov dioksid u K skupini je relativno stabilan te se kreće u udjelima od 19,71% (28. dan) do 31,53% (4. dan). Ugljikov dioksid u Z skupini je poprilično stabilan kroz cijelu proizvodnju, s manjem odstupanjima prvih (veći udio, 41,87 %) i zadnjih dana (manji udio, 21,14%). Kisik u K skupini se kreće u rasponu od 1,48 % (22. dan) do 11,38 % (3. dan) u bioplinu. Četvrti dan kisik bilježi vrijednosti od 3,47 %, te se zadržava u tom prosjeku do kraja proizvodnje. Udio kisika u Z skupini kroz proces proizvodnje je varijabilan, prvih dana bilježi veći udio, dok kasnije se smanjuje udio kisika. 20. dan proizvodnje udio kisika je 0,56%, dok je metana 62,88%, što je dobar pokazatelj jer manji udio kisika, a veći metana je dobar pokazatelj proizvodnje. Najveće odstupanje i volatilitnost u vrijednosti ima sumporovodik, što je dobar znak za proizvodnju bioplina. U Z skupini, od početne vrijednosti 170,67 ppm (3. dan) do gotovo nepostojećeg udjela od 0,33 (16. i 25.

dan) do 0,67 ppm (28. dan). Sumporovodik ima srednju vrijednost 27,07 ppm u Z grupi. Dok u K skupini, sumporovodik ima srednju vrijednost 222,03 ppm u dobivenom bioplinu. Sumporovodik ima visoku srednju vrijednost, iako je od desetog dana proizvodnje njegova vrijednost je jednaka 0. Najviše vrijednosti doseže 4. dana sa srednjom vrijednošću 588,33 ppm. Sumporovodik je anorganski spoj te osim što je neugodnog mirisa može dovesti i do korozije. Zbog mogućih kvarova i zastoja, usmjerava se na odstranjivanje sumporovodika iz proizvodnje, postavlja se gornja granica sadržaja sumporovodika zbog neželjenih gubitaka u proizvodnji energije i troškova. Uklanjanje se provodi primjenom aktivnog ugljena, no, teško je sanirati sumporovodik te se često prelazi gornja granica.

Barijere proizvodnje mogu biti ekonomskog, tržišnog, društvenog, ekološkog, tehničkog te političkog tipa. Neki od financijskih i ekonomskih prepreka su visoki investicijski troškovi, nabavu opreme, zapošljavanje tehničkog osoblja i uvođenje tehnologije te dugoročne opcije financiranja, visoke kamatne stope i percepcija visokog rizika od strane financijskih institucija. Što se tiče tržišta, otkupna cijena je relativno niska s obzirom na troškove rada i održavanja. Društvene i kulturne barijere su nedostatak navike odvajanja otpada (što povećava operativne troškove) i ograničena svijest o zaštiti okoliša, ekonomičnosti resursa i poboljšanju zdravlja među seoskim kućanstvima. Potencijalni negativni aspekti ekoloških barijera su buka, pritužbe na neugodne mirise i velike potrebe za vodom, slomljeni poklopci digestora i plinski ventili mogu uzrokovati značajne ekološke probleme, te propali i napuštene jedinice mogu zagaditi podzemne vode, obližnja jezera i rijeke.

Gledano sa ekonomske strane, uvijek postoje bolje alternative za proizvodnju, sa boljom proizvodnjom i financijskim rezultatima, no, bitno je maksimalno iskorištavanje sirovine s maksimalnim rezultatima. Ako se podržava europska inicijativa za okoliš i kružna ekonomija, te uvedu li se direktive i regulative za sirovine, žetveni ostatci, a s time i otpadna masa nakon prosijavanja soje, su daleko od loše opcije. Kako su u pitanju žetveni ostatci, moglo bi se čak odgovoriti i na vječno pitanje iskorištavanja za prehranu, hranidbu ili pak kao sirovinu za biogoriva. Ključno je uravnotežiti zahtjeve svakog sektora i osigurati da je proizvodnja održiva i da nema negativnih ekoloških ili društvenih implikacija. Na taj način možemo zadovoljiti osnovne svjetske potrebe za hranom, a istovremeno osigurati pristup čistim i obnovljivim izvorima energije.

## 6. ZAKLJUČAK

Postoji veliki izbor biomase koji su pogodni kao sirovina za proizvodnju bioplina. Svaki sirovinski materijal definiran je specifičnim karakteristikama i parametrima. Svaki ima prednosti i ograničenja, uključujući i prikladnost, dostupnost, cjelokupnu logistiku biomase i lokaciju bioplinskog postrojenja. Danas su poljoprivredni nusproizvodi kao što je gnojovka, žetveni ostaci, organski otpad te komunalni otpad vrijedne sirovine za proizvodnju bioplina. Općenito, sirovine s višim sadržajem energije, lako dostupne s nižim zahtjevima za preradu smatraju se boljim opcijama za proizvodnju energije iz biomase.

Gnojovka pomiješana sa otpadnom biomasom od pročišćavanja soje pokazuje se kao dobra sirovina za proizvodnju bioplina. Uspoređujući rezultate, vidljiva je razlika u proizvodnji između eksperimentalne i kontrolne grupe. Prosječna proizvodnja bioplina kontrolne grupe je 4.906,67 ml, dok eksperimentalne grupe iznosi 17.506,67 ml, odnosno 71,9 7% višlja proizvodnja bioplina eksperimentalne grupe. Proizvodnja plina kontrolne grupe po 1 ml, iznosi 29,44 ml plina, dok eksperimentalna proizvede 105,04 ml plina po 1 gramu supstrata. Značajna razlika od 71,97 % u korist eksperimentalne grupe je pokazatelj koliko otpadna biomasa iz prosijavanja soje obogaćuje goveđu gnojovku i doprinosi u procesu proizvodnje. Točnije, proizvodnja bioplina po jednom gramu otpadne biomase nakon prosijavanja soje je 513,88 m<sup>3</sup> bioplina/t biomase.

Kroz proces proizvodnje, promatraju se parametri u korelaciji s drugim parametrima. Mala odstupanja od optimalnih vrijednosti za neke indikatore će inhibitorno djelovati na proces anaerobne digestije, a s time i na samu proizvodnju. Koncentracija hlapljivih masnih kiselina, suhe tvari i pH ima pozitivnu korelaciju na proizvodnju bioplina. Odnos suhe tvari i proizvodnje je proporcionalan, odnosno kada je veći udio suhe tvari, raste i proizvodnja bioplina.

Proizvodnja bioplina se odvijala u termofilnom temperaturnom rasponu, tj. na 55°C, u blago kiselom pH prije fermentacije, dok nakon fermentacije, zabilježene su vrijednosti blago lužnatog okruženja. Iako statistički nije značajna razlika, u praksi je razlika značajna jer lužnati pH pokazuje da se proizvodnja kreće u pravom smjeru.

U samom sastavu plina, prevladava metan pa ugljikov dioksid pa kisik. Kretanje vrijednosti kemijskih elemenata i spojeva razlikuje se svakoga dan, promatranjem se uočava volatilnost nekih spojeva, dok drugi su relativno konstantni kroz proces proizvodnje. U kontrolnoj i eksperimentalnoj skupini, relativno je ustaljen udio metana s manjom varijabilnošću. U obje

grupe, u koncentraciji ugljikovog dioksida nema naglih povišenja niti smanjenja u koncentraciji. Udio kisika kroz proces proizvodnje je varijabilan, prvih dana bilježi veći udio, dok kasnije se smanjuje udio kisika. Najveće odstupanje i volatilnost u vrijednosti ima sumporovodik, što je dobar znak za proizvodnju bioplina. Sumporovodik ima visoku srednju vrijednost, iako je od desetog dana proizvodnje njegova vrijednost je jednaka 0.

AD tehnologija doprinosi proizvodnji obnovljive energije i kružnom gospodarstvu, potiče održivi gospodarski razvoj i istovremeno ublažava klimatske promjene. Međutim, iako se takve tehnologije široko primjenjuju diljem svijeta, njihova je uporaba u industriji još uvijek u ranoj fazi zbog nedostatka sredstava i znanja.

## 7. POPIS LITERATURE

1. Akunna, J. C. (2018.) *Anaerobic Waste-Wastewater Treatment and Biogas Plants*. 1st edn. CRC Press.
2. Al Seadi, Rutz, D., Prassl, H., Köttner, M., Finsterwalder, T., Volk, S., Janssen, R. (2008.): *Bioplin PRIRUČNIK*, Dostupno: [www.big-east.eu/croatia/handbook/Prirucnik\\_za\\_bioplin\\_w%5B1%5D.pdf](http://www.big-east.eu/croatia/handbook/Prirucnik_za_bioplin_w%5B1%5D.pdf)
3. Andrijanić, Z., Matoša Kočar, M., Brezinščak, L., Pejić, I. (2021.): *Trendovi proizvodnje soje u Hrvatskoj*, Dostupno: [hrcak.srce.hr/file/408464](http://hrcak.srce.hr/file/408464)
4. Cheng, J. (2017.) *Biomass to Renewable Energy Processes*. 2nd edn. CRC Press.
5. Deressa, L. (2014.) *Production of Biogas*. 1st edn. LAP LAMBERT Academic Publishing.
6. Državni zavod za statistiku Republike Hrvatske, (2022). *Površina i proizvodnja žitarica i ostalih usjeva u 2021.*
7. Hrvatska energetska regulatorna agencija, (2021). *Godišnje izvješće za 2020. godinu*
8. Kasinath, A., Fudala-Ksiazek, S., Szopinska, M., Bylinski, H., Artichowicz, W., Remiszewska-Skwarek, A., Luczkiewicz, A. (2021.): *Biomass in biogas production: Pretreatment and codigestion*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 150. Dostupno: [doi.org/10.1016/j.rser.2021.111509](https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111509).
9. Majkovčan, I., Kralik, D., Kukić, S., Spajić, R., Lamza, S., Jovičić, D. (2010.): *Utjecaj suhe tvari na sastav bioplina proizvedenog iz svinjske gnojovke*. Dostupno: [hrcak.srce.hr/en/file/86106](http://hrcak.srce.hr/en/file/86106)
10. Ošljaj, M., and Muršec, B. (2010). 'Bioplin kao obnovljivi izvor energije', *Tehnički vjesnik*, 17(1), pp. 109-114. Dostupno: [hrcak.srce.hr/50629](http://hrcak.srce.hr/50629)
11. Pandey, A., Larroche, C., Dussap, C., Gnansounou, E., Khanal, S. K., Ricke, S. (2011.): *Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels*, Second Edition
12. Pullen, T. (2015.) *Anaerobic Digestion - Making Biogas - Making Energy*, 1st edn. Taylor and Francis.
13. Rathore, NS. and Panwar, NL. (2021.) *Biomass Production and Efficient Utilization for Energy Generation*. 1st edn. Taylor and Francis.
14. Shi, Li & Huang, Miao & Zhang, Wei & Liu, Hui. (2012.): *Effect of Dry Matter Concentration on Dry Anaerobic Digestion of Animal Manure and Straw*. *Applied Mechanics and Materials*. 10.4028/www.scientific.net/AMM.253-255.897.

15. Wellinger, A., Murphy, J., Baxter, D. (2013.): The Biogas Handbook: Science, production and applications

## 8. SAŽETAK

Gnojovka je izvrsna sirovinaska podloga za anaerobnu digestiju, no zbog relativno niskog prinosa metana ne osigurava ekonomsku održivost te se ispituje kodigestija sa žetvenim ostatcima, što rezultira povećanom stabilnošću procesa i većom proizvodnjom. Za istraživanje proizvodnje bioplina koristile su se 2 skupine uzorka, svježa goveđa gnojovka i smjesa svježe goveđe gnojovke (95% ukupne biomase) i otpadne biomase nakon prosijavanja soje (5% ukupne biomase). Pokus se izveo u tri ponavljanja svake grupe, anaerobnom fermentacijom pri termofilnim uvjetima (55°C) tijekom retencijskog razdoblja od 28 dana. Prosječna suha tvar u uzorku kontrolne skupine prije fermentacije ima 5,35 % ST, dok nakon fermentacije ima 2,88% ST. U eksperimentalnoj skupini, prije fermentacije, vrijednost suhe tvari je 13,13% te nakon fermentacije, vrijednost se smanjuje na 8,89%. U istraživanju obje skupine prije fermentacije imaju blago kiseli pH, dok nakon fermentacije je lužnato.

Prosječna proizvodnja bioplina kontrolne grupe je 4.906,67 ml, dok eksperimentalne grupe iznosi 17.506,67 ml. Proizvodnja plina kontrolne grupe po 1 ml, iznosi 29,44 ml plina, dok eksperimentalna proizvede 105,04 ml plina po 1 gramu supstrata. Značajna razlika od 71,97 % u korist eksperimentalne grupe je pokazatelj koliko otpadna biomasa iz prosijavanja soje obogaćuje goveđu gnojovku i doprinosi u procesu proizvodnje.

KLJUČNE RIJEČI: bioplin, gnojovka, sojine primjese, biomasa



## 9. SUMMARY

The slurry is an excellent raw material for anaerobic digestion. Still, due to the relatively low methane yield, it does not ensure economic sustainability, and co-digestion with harvest residues is being tested, which results in increased process stability and higher production. For research on biogas production, 2 sample groups were used, fresh cattle manure and a mixture of fresh cow manure (95% of the total biomass) and waste biomass after soybean screening (5% of the total biomass). The experiment was performed in three repetitions of each group, by anaerobic fermentation at thermophilic conditions (55°C) during a retention period of 28 days. The average dry matter in the sample of the control group before fermentation has 5.35% ST, while after fermentation it has 2.88% ST. In the experimental group, the value of dry matter is 13.13% before fermentation, and after fermentation, the value decreases to 8.89%. In the research, both groups have a slightly acidic pH before fermentation, while it is alkaline after fermentation.

The average biogas production of the control group is 4,906.67 ml, while that of the experimental group is 17,506.67 ml. The gas production of the control group per 1 ml is 29.44 ml of gas, while the experimental group produces 105.04 ml of gas per 1 gram of substrate. A significant difference of 71.97% in favor of the experimental group indicates how much waste biomass from sieving enriches the cattle manure and contributes to the production process.

**KEY WORDS:** biogas, slurry, soy impurities, biomass

## 10. POPIS TABLICA

Redni broj	Naziv tablice	Broj stranice
1.	Energetski potencijal pojedinih usjeva	18

## 11. POPIS SLIKA

Redni broj	Naziv slike	Broj stranice
1.	Podjela energije	4
2.	Slikoviti prikaz AD	6
3.	Shematski dijagram AD	8

## 12. POPIS GRAFIKONA

Redni broj	Nazivi grafikona	Broj stranice
1.	Prosječne postotne vrijednosti suhe tvari u uzorcima prije i nakon fermentacije	24
2.	pH vrijednosti uzoraka prije i nakon fermentacije	25
3.	Ukupna količina proizvedenog plina	26
4.	Dinamika proizvodnje bioplina u ml/dan po prosječnim vrijednostima	28
5.	Prosječan sastav plina u kontrolnom uzorku	29
6.	Prosječan sastav plina u kontrolnoj grupi po danima	30
7.	Prosječan sastav plina u eksperimentalnom uzorku	31
8.	Prosječan sastav plina u eksperimentalnoj grupi po danima	32

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Diplomski rad

Fakultet agrobiotehničkih znanosti Osijek

Sveučilišni diplomski studij, smjera Hranidba domaćih životinja

### PROIZVODNJA BIOPLINA IZ OTPADNE BIOMASE NAKON PROSIJAVANJA SOJE

Sanja Antunović

#### Sažetak

Gnojovka je izvrsna sirovinaska podloga za anaerobnu digestiju, no zbog relativno niskog prinosa metana ne osigurava ekonomsku održivost te se ispituje kodigestija sa žetvenim ostacima, što rezultira povećanom stabilnošću procesa i većom proizvodnjom. Za istraživanje proizvodnje bioplina koristile su se 2 skupine uzorka, svježa goveđa gnojovka i smjesa svježe goveđe gnojovke (95% ukupne biomase) i otpadne biomase nakon prosijavanja soje (5% ukupne biomase). Pokus se izveo u tri ponavljanja svake grupe, anaerobnom fermentacijom pri termofilnim uvjetima (55°C) tijekom retencijskog razdoblja od 28 dana. Prosječna suha tvar u uzorku kontrolne skupine prije fermentacije ima 5,35 % ST, dok nakon fermentacije ima 2,88% ST. U eksperimentalnoj skupini, prije fermentacije, vrijednost suhe tvari je 13,13% te nakon fermentacije, vrijednost se smanjuje na 8,89%. U istraživanju obje skupine prije fermentacije imaju blago kiseli pH, dok nakon fermentacije je lužnato. Prosječna proizvodnja bioplina kontrolne grupe je 4.906,67 ml, dok eksperimentalne grupe iznosi 17.506,67 ml. Proizvodnja plina kontrolne grupe po 1 ml, iznosi 29,44 ml plina, dok eksperimentalna proizvede 105,04 ml plina po 1 gramu supstrata. Značajna razlika od 71,97 % u korist eksperimentalne grupe je pokazatelj koliko otpadna biomasa iz prosijavanja soje obogaćuje goveđu gnojovku i doprinosi u procesu proizvodnje.

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

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

**Broj stranica:** 39

**Broj grafikona i slika:** 11

**Broj tablica:** 1

**Broj literaturnih navoda:** 15

**Broj priloga:** 0

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Ključne riječi:** bioplin, gnojovka, sojine primjese, biomasa

**Datum obrane:**

**Stručno povjerenstvo za obranu:**

1. Prof. dr. sc. ZVONIMIR STEINER, predsjednik
2. Prof. dr. sc. DAVOR KRALIK, mentor
3. Prof. dr. sc. RANKO GARTNER, član
4. Prof. dr.sc. BOJAN STIPEŠEVIĆ, zamjenski član

**Zapisničar:** doc. dr.sc. MARIO RONTA

**Rad je pohranjen u:** Knjižnica Fakulteta agrobiotehničkih znanosti Osijek, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, Vladimira Preloga 1.

**PRODUCTION OF BIOGAS FROM WASTE BIOMASS AFTER SIEVING SOY**

Sanja Antunović

**Abstract**

The slurry is an excellent raw material for anaerobic digestion. Still, due to the relatively low methane yield, it does not ensure economic sustainability, and co-digestion with harvest residues is being tested, which results in increased process stability and higher production. For research on biogas production, 2 sample groups were used, fresh cattle manure and a mixture of fresh cow manure (95% of the total biomass) and waste biomass after soybean screening (5% of the total biomass). The experiment was performed in three repetitions of each group, by anaerobic fermentation at thermophilic conditions (55°C) during a retention period of 28 days. The average dry matter in the sample of the control group before fermentation has 5.35% ST, while after fermentation it has 2.88% ST. In the experimental group, the value of dry matter is 13.13% before fermentation, and after fermentation, the value decreases to 8.89%. In the research, both groups have a slightly acidic pH before fermentation, while it is alkaline after fermentation. The average biogas production of the control group is 4,906.67 ml, while that of the experimental group is 17,506.67 ml. The gas production of the control group per 1 ml is 29.44 ml of gas, while the experimental group produces 105.04 ml of gas per 1 gram of substrate. A significant difference of 71.97% in favor of the experimental group indicates how much waste biomass from sieving enriches the cattle manure and contributes to the production process.

**Thesis performed at:** Faculty of Agrobiotechnical Sciences Osijek

**Mentor:** Ph.D. Davor Kralik

**Number of pages:** 39

**Number of figures:** 11

**Number of tables:** 1

**Number of references:** 15

**Number of appendices:** 0

**Original in:** Croatian

**Key words:** biogas, slurry, soy impurities, biomass

**Thesis defended on date:**

**Reviewers:**

1. Ph.D. ZVONIMIR STEINER, president
2. Ph.D. DAVOR KRALIK, mentor
3. Ph.D. RANKO GARTNER, member
4. Ph.D. BOJAN STIPEŠEVIĆ, substitute member

**Clerk:** Prof. MARIO RONTA, PhD

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