

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski studij Biotehnologija

Karla Miličević

7457/BT

**SIROVINE ZA PROIZVODNJU BIOPLINA ANAEROBNOM
DIGESTIJOM**

ZAVRŠNI RAD

Predmet: Biotehnologija 2

Mentor: prof. dr. sc. Vlatka Petravić Tominac

Zagreb, 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu

Prehrambeno-biotehnološki fakultet

Preddiplomski sveučilišni studij Biotehnologija

Zavod za biokemijsko inženjerstvo

Laboratorij za biokemijsko inženjerstvo, industrijsku mikrobiologiju i tehnologiju piva i slada

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Biotehnologija

Sirovine za proizvodnju bioplina anaerobnom digestijom

Karla Miličević, 0058211270

Sažetak: Bioplin je plinovito gorivo proizvedeno anaerobnom digestijom organske tvari. Sastoji se od metana (55–70 % v/v), ugljikovog dioksida (30–45 % v/v) i male količine drugih spojeva. Koristi se uglavnom za proizvodnju električne i toplinske energije, ali također i kao gorivo za motore s unutarnjim izgaranjem. Za proizvodnju bioplina anaerobnom digestijom mogu se koristiti različite sirovine, uključujući životinjski izmet, stajski gnoj i gnojnicu, silažu i obnovljive lignocelulozne sirovine, organske nusproizvode prehrambene industrije i klaonice, biorazgradivu frakciju čvrstog komunalnog otpada te mikrobnu biomasu. Tema ovog završnog rada su karakteristike sirovina prikladnih za anaerobnu digestiju.

Ključne riječi: anaerobna digestija, bioplin, sirovine

Rad sadrži: 38 stranica, 7 slika, 8 tablica, 55 literaturnih navoda, 2 priloga

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici

Prehrambenobiotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, 10 000

Zagreb

Mentor: prof. dr. sc. Vlatka Petravić Tominac

Datum obrane: 10.10.2020.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Bachelor thesis

University of Zagreb

Faculty of Food Technology and Biotechnology

University undergraduate study Biotechnology

Department of Biochemical Engineering

**Laboratory for Biochemical Engineering, Industrial Microbiology and Malting and
Brewing Technology**

Scientific area: Biotechnical Sciences

Scientific field: Biotechnology

Raw materials for anaerobic digestion in biogas production

Karla Miličević, 0058211270

Abstract: Biogas is gaseous fuel produced by anaerobic digestion of an organic matter. It consists of methane (55–70% by volume), carbon dioxide (30–45% by volume), and small amounts of other compounds. Biogas is mainly used for electricity and heat generation, but it can also be used as a fuel for internal combustion engines. Various feedstocks can be used for biogas production by anaerobic digestion, including animal feces, manure and slurry, silage and renewable lignocellulosic raw materials, organic byproducts from food industry and slaughterhouses, biodegradable fraction of municipal solid waste and microbial biomass. This final work will discuss potential feedstocks for anaerobic digestion.

Keywords: anaerobic digestion, biogas, feedstocks

Thesis contains: 38 pages, 7 figures, 8 tables, 55 references, 2 supplements

Original in: Croatian

**Thesis is in printed and electronic form deposited in the library of the Faculty of
Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000
Zagreb**

Mentor: Vlatka Petravić Tominac, Full Professor

Defence date: 10.10.2020.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. VAŽNOST I PRIMJENA BIOPLINA	2
2.1.1. <i>Proizvodnja bioplina anaerobnom digestijom</i>	4
2.2. POJAM SIROVINE I NJEZIN UTJECAJ NA RAZLIČITE ASPEKTE ANAEROBNE DIGESTIJE	7
2.3. PODJELA I KARAKTERISTIKE SIROVINA ZA ANAEROBNU DIGESTIJU	13
2.3.1. <i>Balega, gnojovka i gnojnica iz uzgoja životinja</i>	13
2.3.2. <i>Silaža i obnovljive lignocelulozne sirovine</i>	19
2.3.3. <i>Industrijski i klaonički otpatci</i>	22
2.3.4. <i>Komunalni otpad</i>	25
2.3.5. <i>Mikrobna biomasa</i>	26
2.4. UTJECAJ I GLAVNE KARAKTERISTIKE SASTAVA SIROVINE NA PROCES ANAEROBNE DIGESTIJE	28
2.4.1. <i>Sastav sirovine</i>	28
2.4.2. <i>Ometajući spojevi</i>	29
2.4.3. <i>Inhibicijski spojevi</i>	29
2.4.4. <i>Biorazgradivost</i>	30
2.4.5. <i>Svojstva otpada važna za rukovanje i razgradnju</i>	31
2.4.6. <i>Kodigestija</i>	31
3. ZAKLJUČAK	33
4. POPIS LITERATURE	34
5. PRILOZI	

1.UVOD

Nastajanje bioplina je mikrobiološki proces koji se spontano odvija u prisutnosti odgovarajućih mikroorganizama kada se organski materijali (biomasa) raspadaju u vlažnoj atmosferi u odsutnosti zraka. U prirodi bioplin nastaje kao močvarni plin (engl. marsh gas, swamp gas) ili u probavnom traktu preživača, u postrojenjima za mokro kompostiranje i u poplavljenim rižinim poljima (Deublein i Steinhauser, 2008; Salvi i sur., 2012). Sastoji se od metana (55–70 vol.%), ugljikova(IV) oksida (30–45 vol.%) i malih količina drugih spojeva (Chattopadhyay i sur., 2009).

U Europi se bioplin uglavnom koristi za proizvodnju topline i električne energije (Kummamuru, 2017). U nekim se slučajevima pročišćava do čistog biometana i koristi kao gorivo za vozila, umjesto fosilnih goriva, čime se smanjuje emisija stakleničkih plinova. Biometan može poslužiti i kao polazna kemikalija u kemijskoj i biokemijskoj sintezi za dobivanje proizvoda s dodanom vrijednošću (Petraović-Tominac i sur., 2020). Sukladno tome, veliki broj tvrtki diljem svijeta gradi bioplinska postrojenja. Proces se nastoji optimirati, tj. povećati učinkovitost i produktivnost, a pritom su sirovine od velike važnosti. Općenito, kao sirovine za proizvodnju bioplina anaerobnom digestijom mogu se koristiti sve vrste biomase biljnog ili životinjskog podrijetla, koje kao glavne komponente sadrže ugljikohidrate, masti, proteine, celulozu i hemicelulozu. Sirovine se znatno razlikuju po kvalitativnom i kvantitativnom sastavu, homogenosti, dinamici fluida i biorazgradivosti (Steffen i sur., 1998; Doublein i Steinhauser, 2008).

Stoga su ciljevi ovog završnog rada:

- navesti osnovne karakteristike procesa anaerobne digestije i mogućnosti primjene bioplina kao glavnog proizvoda te digestata kao sporednog proizvoda;
- prikazati podjelu sirovina za proizvodnju bioplina anaerobnom digestijom;
- objasniti kriterije odabira sirovina te utjecaj njihovih karakteristika na različite aspekte anaerobne digestije;
- objasniti pojam kodigestije i navesti karakteristične primjere.

Pritom je posebna pažnja posvećena sirovinama koje se koriste na području Republike Hrvatske ili imaju potencijal koji bi se ubuduće mogao više iskoristiti za proizvodnju bioplina.

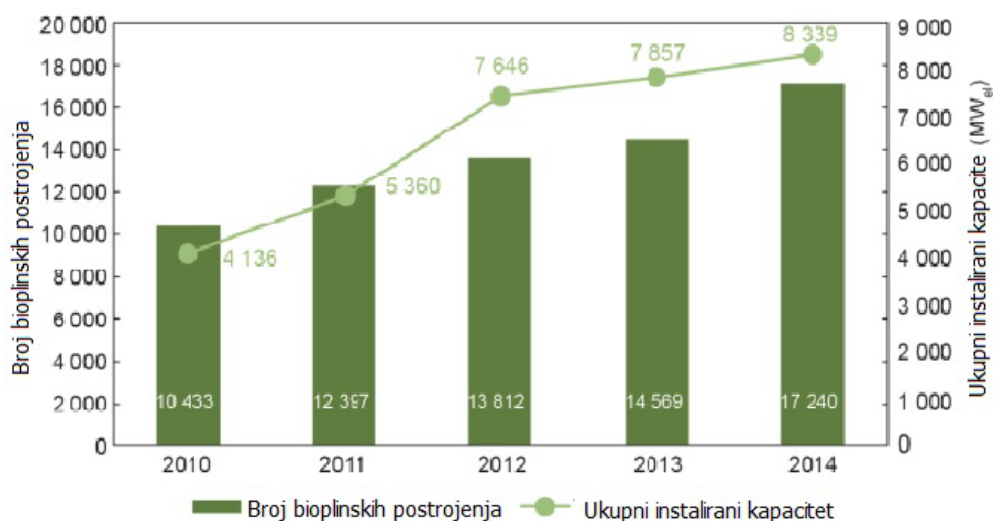
2. TEORIJSKI DIO

2.1. VAŽNOST I PRIMJENA BIOPLINA

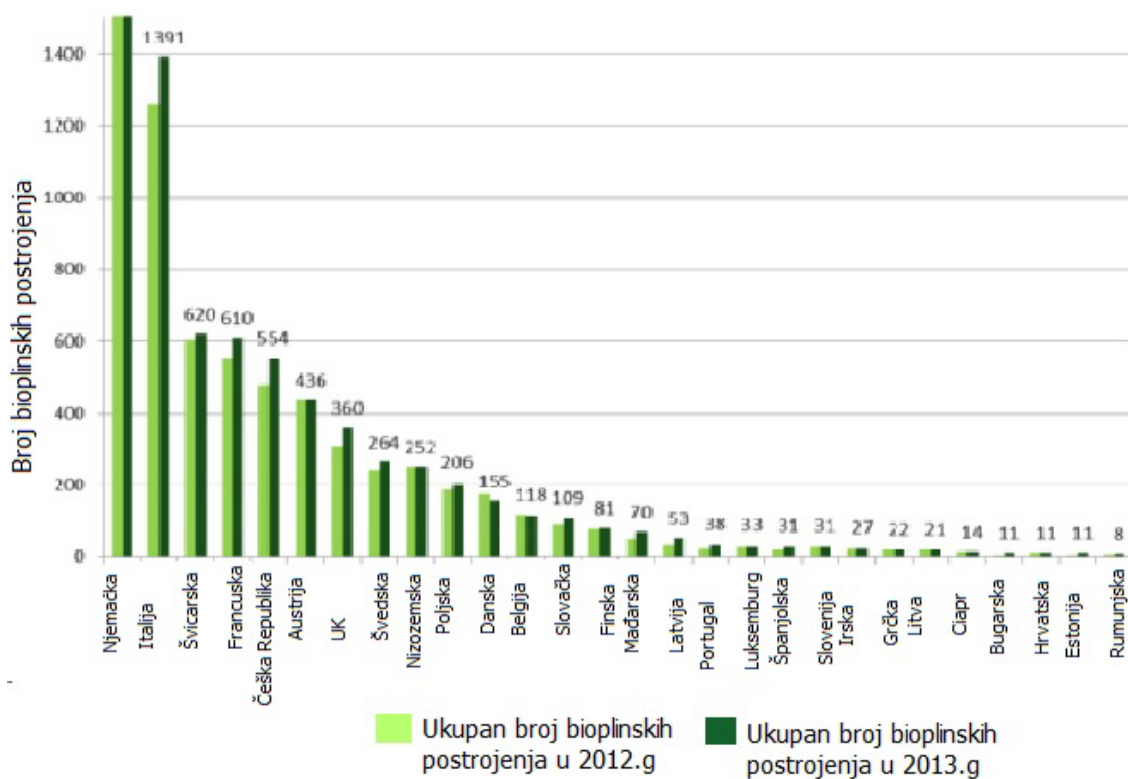
Bioplin (engl. biogas) je plinovito gorivo proizvedeno anaerobnom digestijom organske tvari i predstavlja alternativu fosilnim gorivima. Uglavnom se koristi za proizvodnju topline i električne energije, a u nekim se slučajevima pročišćava do biometana i koristi u mreži prirodnog plina ili kao gorivo za motore s unutarnjim sagorijevanjem. U Europi u posljednje vrijeme ima sve više bioplinskih postrojenja koja u realnom mjerilu (engl. large scale) primjenjuju tehnologiju pročišćavanja bioplina (engl. biogas upgrading) u biometan (engl. biomethane), koji se zatim injektira u mrežu prirodnog plina ili koristi kao pogonsko gorivo umjesto fosilnih goriva (Abatzoglou i Boivin, 2009; Sun i sur., 2015). Na taj se način smanjuje emisija stakleničkih plinova i sprječavaju klimatske promjene (Petersson i Wellinger, 2009; Hoyer i sur., 2016; Awe i sur., 2017; Scholwin i sur., 2018.). Nadalje, biometan se može koristiti kao polazna kemikalija (engl. platform chemical) u raznim postupcima kemijske i biokemijske sinteze (Moghaddam i sur., 2016; Bagi i sur., 2017; Verbeeck i sur., 2018).

Porast broja bioplinskih postrojenja i njihov ukupni instalirani kapacitet proizvodnje električne energije u Europi u razdoblju od 2010. do 2014. godine prikazani su na Slici 1. Raspodjela broja bioplinskih postrojenja po državama EU tijekom 2012. i 2013. godine vidljiva je na Slici 2. Ako se tome pridodaju novi podaci koje iznosi Europsko udruženje za bioplin (European Biogas Association, EBA) onda se može zaključiti da se porast broja bioplinskih postrojenja nastavlja i dalje. U 2018. godini u Europi je bilo ukupno 18 202 postrojenja za bioplin. Iste godine je ukupno 610 postrojenja proizvelo 2,28 milijardi kubičnih metara biometana (EBA, 2019).

U 2018. godini u Hrvatskoj je bilo 38 operativnih postrojenja za bioplin koja su sklopila ugovor o proizvodnji električne energije s Hrvatskim operatorom tržišta energije (HROTE). Jedno od njih je spadalo u kategoriju „elektrane na deponijski plin i plin iz postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda“, dok je preostalih 37 elektrana na bioplin primjenjivalo anaerobnu digestiju. U periodu od 2014. do 2018. godine ukupna proizvodnja električne energije u hrvatskim bioplinskim elektranama stalno se povećavala oko 10% godišnje (Petraović Tominac i sur., 2020).



Slika 1. Broj bioplinskih postrojenja i ukupni instalirani kapacitet proizvodnje električne energije u Europi u razdoblju od 2010. do 2014. godine (Achinas i sur., 2017).



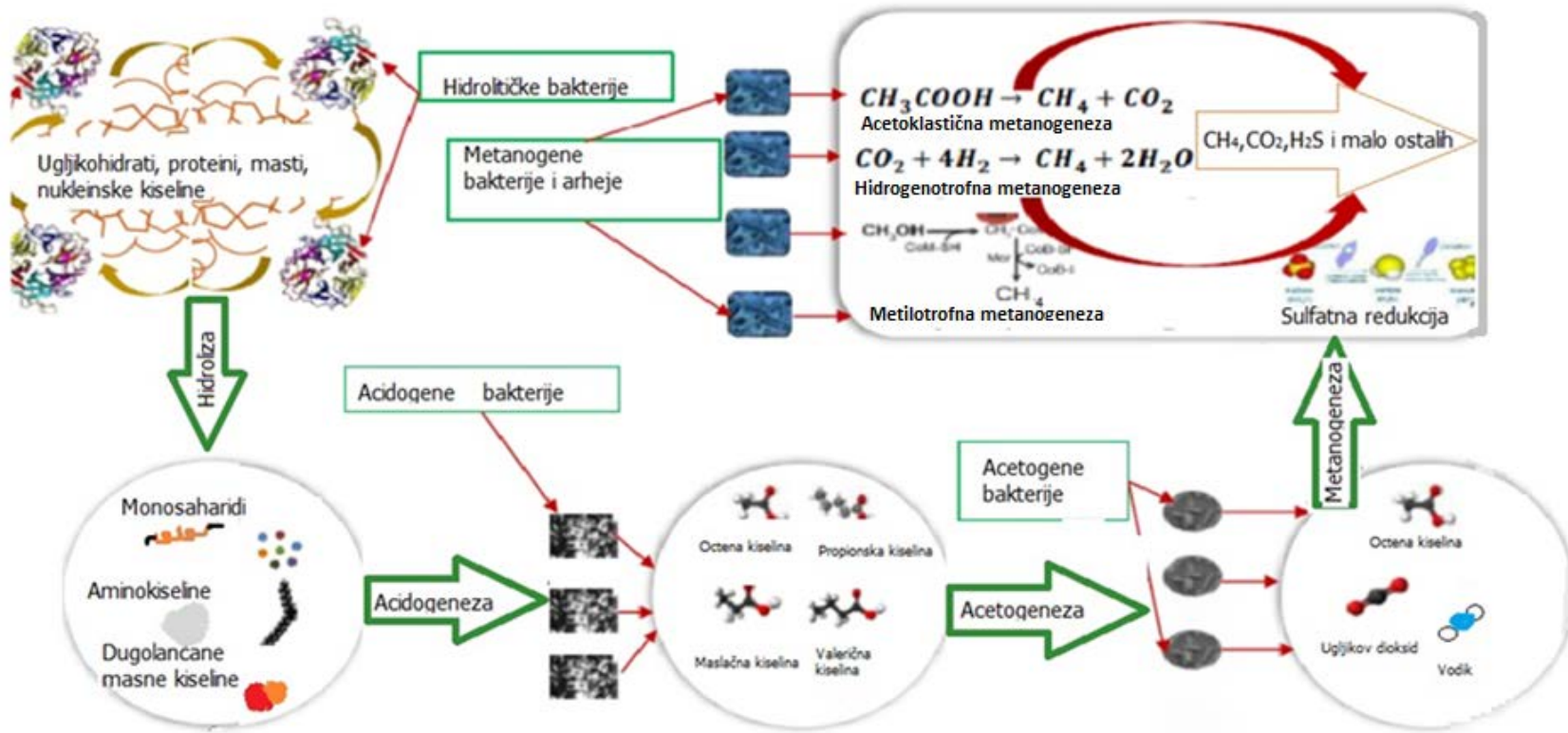
Slika 2. Bioplinska postrojenja u Europi 2012. i 2013. godine prema podacima EBA (2014) (citirano u Torrijos, 2016).

2.1.1. Proizvodnja bioplina anaerobnom digestijom

Anaerobna digestija (engl. anaerobic digestion, AD) je bioproces koji se sastoji od četiri faze, a to su hidroliza, acidogeneza, acetogeneza i metanogeneza (Slika 3) (Zheng i sur., 2014). Te se faze odvijaju istovremeno, a provodi ih složeni konzorcij mikroorganizama. To znači da različite skupine bakterija surađuju tako da formiraju lanac u kojemu će proizvodi jedne skupine biti supstrati druge skupine bakterija. Tijekom hidrolize, ekstracelularni enzimi hidrolitičkih mikroorganizama razgrađuju složene organske tvari u jednostavne topive molekule, tj. složeni ugljikohidrati, masti i proteini hidroliziraju se u šećere, masne kiseline i aminokiseline. Acidogene bakterije (acidogeni) dalje prevode jednostavne topive molekule u smjesu hlapljivih masnih kiselina (HMK, engl. volatile fatty acids, VFA) i drugih manje zastupljenih proizvoda, poput alkohola. Acetogene bakterije zatim prevode HMK u octenu kiselinu (acetat), CO_2 i vodik. Iz tih supstrata metanogene bakterije (metanogeni) u posljednjem koraku, zvanom metanogeneza, proizvode bioplin. Metanogene bakterije proizvode metan iz acetata ili vodika i ugljikova(IV) oksida. Samo je nekoliko vrsta sposobno razgraditi acetat u CH_4 i CO_2 (npr. *Metanosarcina barkeri* i *Methanococcus mazei*), dok su sve metanogene bakterije sposobne proizvesti metan iz CO_2 i vodika. AD se najčešće provodi u mezofilnim uvjetima (35–42 °C) ili termofilnim uvjetima (45–60 °C). Interval pH-vrijednosti za sintezu metana relativno je uzak (oko 6,5–8,5) uz optimalne vrijednosti 7,0–8,0.

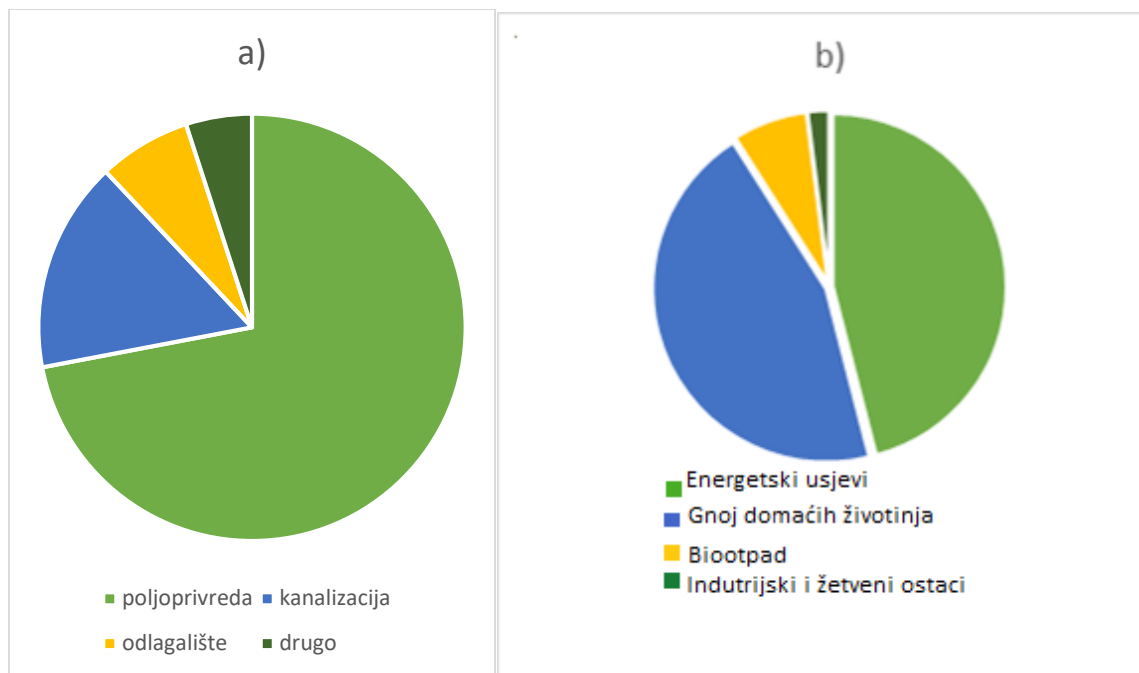
Za rast i funkciju mikroorganizama potrebni su makronutrijenti (ugljik, dušik, fosfor i sumpor). Rast mikrobne biomase u anaerobnoj digestiji je malen i smatra se dovoljnim omjer makronutrijenata C:N:P:S = 600:15:5:1 (Weiland, 2010; Sárvári Horváth i sur., 2016). Podaci se u literaturi donekle razlikuju jer Steffen i sur. (1998) smatraju omjer C:N:P = 100:5:1 optimalnim za razgradnju prilikom AD.

Među mikronutrijentima potrebnim za AD spominju se željezo, nikal, kobalt, selen, molibden i volfram (Weiland, 2010; Sárvári Horváth i sur., 2016). Dovoljne su vrlo niske koncentracije mikronutrijenata (0,05–0,06 mg/L), s izuzetkom željeza koje je potrebno u većoj koncentraciji (1–10 mg/L). U nekim slučajevima mikronutrijenti se moraju dodavati, npr. ako se energetske usjevi koriste kao jedina sirovina. Dodatak gnoja smanjuje nedostatak mikronutrijenata, ali dodavanje mikronutrijenata može povećati brzinu anaerobne digestije čak i u bioprocesima gdje je udio gnoja 50%.



Slika 3. Jednostavan shematski prikaz faza proizvodnje bioplina tijekom anaerobne digestije (Sarker i sur., 2019).

Glavne sirovine koje se koriste u svjetskoj proizvodnji bioplina anaerobnom digestijom su životinjski gnoj (36%), poljoprivredni otpad (30%) i kruti komunalni otpad (34%) (Valijanian i sur., 2018). Slika 4 prikazuje pregled vrsta supstrata koji se koriste u bioplinskim postrojenjima u Europi (EBA 2014, citirano u Torrijos, 2016). Najveći broj postrojenja (72%) koristi sirovine poljoprivrednog porijekla tj. energetske usjeve, poljoprivredne ostatke i gnojovku.



Slika 4. Sirovine za proizvodnju bioplina:

a) Vrste sirovina koji se koriste u Europi prema Izvještaju o bioplinu (EBA, 2014, citirano u Torrijos, 2016);

b) Tipične sirovine u bioplinskim postrojenjima u Njemačkoj 2010. godine (Achinas i sur., 2017).

Sedam europskih zemalja s najvećim brojem bioplinskih postrojenja su Njemačka, Italija, Švicarska, Francuska, Češka, Austrija i Velika Britanija, a one se međusobno razlikuju po sirovinama koje se koriste za proizvodnju bioplina (Torrijos, 2016). Njemačka, Italija, Češka i Austrija pretežno proizvode bioplin iz poljoprivrednih izvora (87%, 80%, 69% odnosno 46%). Ostale zemlje koriste druge izvore sirovina za proizvodnju bioplina, što znači da sakupljaju bioplin na odlagalištima otpada, koriste kanalizacijski mulj i poljoprivredne sirovine. Francuska proizvodi bioplin uglavnom iz organskog otpada i sakuplja deponijski plin, a Švicarska i Velika Britanija dobivaju bioplin uglavnom iz kanalizacijskog mulja (Torrijos, 2016).

2.2. POJAM SIROVINE I NJEZIN UTJECAJ NA RAZLIČITE ASPEKTE ANAEROBNE DIGESTIJE

U biotehnologiji je uobičajeno da se supstrat smatra sastojkom sirovine koji se troši tijekom mikrobnog procesa. Pojam supstrat se u tehnologiji bioplina često koristi umjesto pojma sirovina, tj. tako se naziva sirovina koja je izvor organske tvari koja se razgrađuje u AD procesu (Krička i sur., 2009).

Pojam biomasa također u tehnologiji proizvodnje bioplina ima različito značenje od onog uobičajenog u biotehnologiji. U biotehnologiji se pojam biomase odnosi na mikrobnu biomasu koja nastaje kao proizvod ili sekundarni proizvod biotehnološkog procesa. Ako se biotehnološki proces provodi samo radi umnožavanja odabranog mikroorganizma (npr. pekarski kvasac), onda se mikrobnu biomasu dobiva kao proizvod. Ukoliko se biotehnološki proces provodi radi dobivanja nekog metabolita djelovanjem odgovarajućeg radnog mikroorganizma, onda se mikrobnu biomasu smatra sekundarnim proizvodom (npr. biomasa kvasca kao sekundarni proizvod pri dobivanju etanola) (Marić, 2000).

Međutim, u nekim drugim strukama pojam biomase odnosi se na biorazgradivi dio proizvoda, koji služi kao obnovljivi izvor energije i podložan je pretvorbi u gorivo (Šljivac i Šimić, 2009). Prema Zakonu o obnovljivim izvorima energije i visokoučinkovitoj kogeneraciji (NN 100/2015), biomasa je biorazgradivi dio proizvoda, otpada i ostataka biološkog podrijetla iz poljoprivrede (uključujući tvari biljnoga i životinjskoga podrijetla), šumarstva i srodnih proizvodnih djelatnosti, uključujući ribarstvo i akvakulturu, kao i biorazgradivi dio industrijskoga i komunalnoga otpada. Deublein i Steinhäuser (2008) definiraju biomasu kao sve biljke i životinje u ekosustavu te sav biootpad iz kućanstava.

Sirovina (engl. feedstock, raw material) znatno utječe na konfiguraciju bioreaktora tj. njegov dizajn i način rada, a također izrazito utječe na bakterijsku fiziologiju (Steffen i sur., 1998). Povezanost sirovina s različitim aspektima anaerobne digestije prikazana je na Slici 5. Za otpad koji sadrži velik udio suhe tvari i polimerne spojeve potreban je potpuno drugačiji dizajn bioreaktora nego za otpadnu vodu koja sadrži lako biorazgradive spojeve, npr. samo hlapljive masne kiseline. Tako je, primjerice, razgradnja lignina teško primjetna u anaerobnim uvjetima, a razgradnja celuloze može potrajati i nekoliko tjedana, što je vidljivo na primjerima proizvodnje bioplina iz slame, drvnog otpada i vrtnog otpada (Tablica 1). Hemiceluloza, masti i proteini razgrađuju se u roku od nekoliko dana, dok se šećeri koji imaju malu relativnu molekulsku masu,

hlapljive masne kiseline i alkoholi razgrađuju već nakon nekoliko sati (Steffen i sur., 1998). Sirovina diktira kvalitetu proizvoda poput bioplina, anaerobnog otpadnog mulja i potrebu za naknadnim tretmanom digestata koji je nusproizvod anaerobne digestije. Primjeri najčešćih vrsta otpada koji se obrađuju anaerobnom digestijom, uključujući njihova važna svojstva, prikazani su u Tablici 1. Tablica 2 sadrži pregled spojeva koji se nalaze u sastavu različitih sirovina dostupnih za anaerobnu digestiju, razgradivost navedenih spojeva te ometajuće i inhibicijske efekte.



Slika 5. Povezanost sirovina s različitim aspektima anaerobne digestije (Steffen i sur., 1998).

Ogromna količina organskih čvrstih sirovina nastaje kao rezultat ljudskih aktivnosti. Ove sirovine su dostupne uz niske troškove i mogu se koristiti za proizvodnju bioplina. Anaerobnom digestijom može se stabilizirati širok raspon organskih sirovina (Petravić-Tominac i sur., 2020). Treba također uzeti u obzir koji su izvori otpada na raspolaganju, kakav je njihov mogući dotok tijekom godine, koje su raspoložive količine i napraviti cjelokupnu ekonomsku analizu (Steffen i sur., 1998). Ako neka sirovina zahtijeva skupu predobradu i/ili skupu konfiguraciju reaktora, financijska ulaganja se moraju usporediti sa svim ekonomskim i ekološkim koristima procesa AD.

Tablica 1. Karakteristike i radni parametri najvažnijih poljoprivrednih sirovina (Steffen i sur., 1998).

Sirovina	S. tv. (% TS)	Hlapiva s. tv. (% TS)	Omjer C:N	Prinos bioplina ³ (m ³ /kg VS)	t _z (dani)	Udio CH ₄ (%)	Neželjene tvari	Inhibitori	Česti problemi
svinjska gnojovka <i>pig slurry</i>	3 – 8 ⁴	70 - 80	3 - 10	0,25 - 0,50	20 - 40	70 - 80	drvene strugotine, čekinje, voda, pijesak, konopci, slama	antibiotici, dezinficijensi	slojevi pjene (skrame), sediment
goveđa gnojovka <i>cow slurry</i>	5 – 12 ⁴	75 - 85	6 – 20 ¹	0,20 - 0,30	20 - 30	55 - 75	čekinje, tlo, voda, NH ₄ ⁺ , slama, drvo	antibiotici, dezinficijensi	slojevi pjene (skrame), slab prinos bioplina
kokošja gnojovka <i>chicken slurry</i>	10 – 30 ⁴	70 - 80	3 - 10	0,35 - 0,60	> 30	60 - 80	NH ₄ ⁺ , pijesak, šljunak, perje	antibiotici, dezinficijensi	NH ₄ ⁺ -inhibicija, slojevi pjene (skrame)
sirutka <i>whey</i>	1 – 5	80 - 95	n.d.	0,80 - 0,95	3 - 10	60 - 80	transportne nečistoće		smanjenje pH
džibra <i>fermentation slops</i>	1 – 5	80 - 95	4 - 10	0,35 - 0,55	3 - 10	55 - 75	nerazgradivi ostaci voća		Visoka koncentracija kiselina, HMK -inhibicija
lišće <i>leaves</i>	80	90	30 - 80	0,10 - 0,30 ²	8 - 20	n.d.	zemlja	pesticidi	
drvene strugotine <i>wood shavings</i>	80	95	511	n.d.	n.d.	n.d.	neželjeni material		mehanički problemi
slama <i>straw</i>	70	90	90	0,35 - 0,45 ⁵	10 – 50 ⁵	n.d.	pijesak, šljunak		slojevi pjene (skrame), slaba digestija
drvni otpad <i>wood waste</i>	60 - 70	99,6	723	n.a.	∞	n.d.	neželjeni materijal		slaba digestija celuloznih komponenata
vrtni otpad <i>garden waste</i>	60 - 70	90	100 – 150	0,20 - 0,50	8 - 30	n.d.	zemlja, celulozne komponente	pesticidi	loša razgradnja celuloznih komponenti
trava <i>grass</i>	20 - 25	90	12 - 25	0,55	10	n.d.	šljunak	pesticidi	smanjenje pH
travna silaža <i>grass silage</i>	15 - 25	90	10 - 25	0,56	10	n.d.	šljunak		smanjenje pH
voćni otpad <i>fruit waste</i>	15 - 20	75	35	0,25 - 0,50	8 - 20	n.d.	nerazgradivi voćni ostaci, šljunak	pesticidi	smanjenje pH
otpatci hrane <i>food remains</i>	10	80	n.d.	0,50 - 0,60	10 - 20	70 - 80	kosti, plastični materijali	dezinficijensi	sediment, mehanički problemi

s. tv., TS – suha tvar (engl. total solids), t_z - vrijeme zadržavanja (dani), VS – hlapive tvari sadržane u čvrstoj fazi podloge (engl. volatile solids), n.d. = nije dostupno, ¹ ovisno o dodatku slame; ² ovisno o brzini sušenja; ³ ovisno o vremenu zadržavanja; ⁴ ovisno o razrjeđivanju; ⁵ ovisno o veličini čestica

Tablica 2. Izvori, sastav i biorazgradivost anaerobnih sirovina (Steffen i sur., 1998).

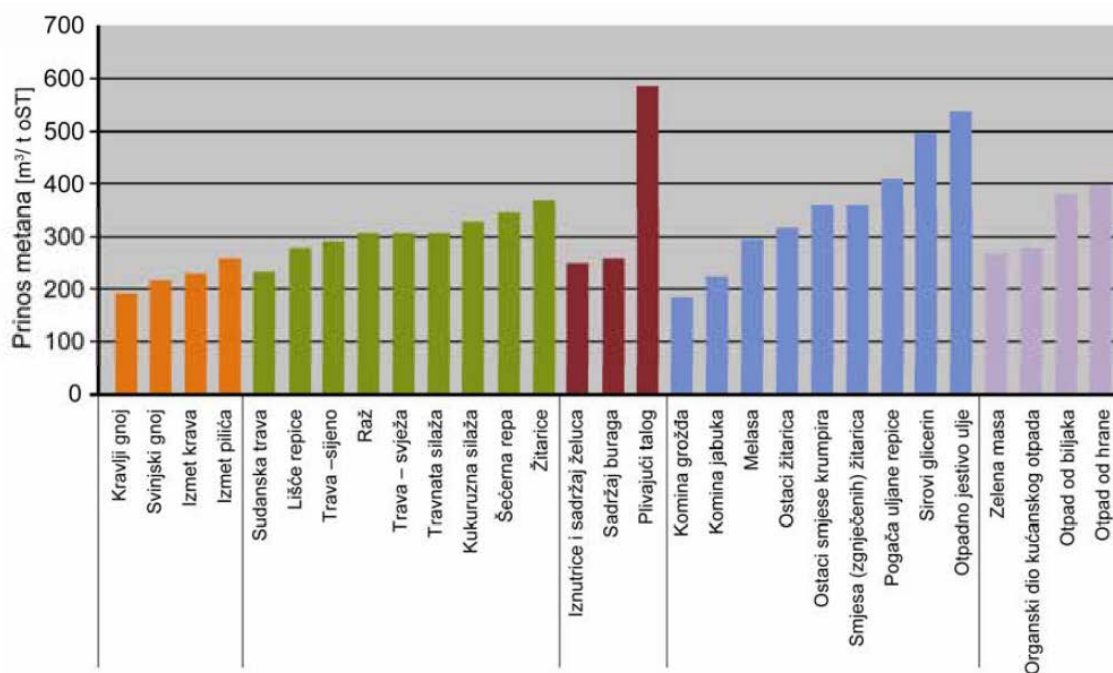
Spojevi	Izvori	Primjeri	Anaerobna biorazgradivost	Ometajući učinci	Inhibicijski učinci
Ugljikohidrati šećeri škrob celuloza	repa, kukuruz krumpir, kukuruz slama, trava, drvo	prerada šećerne repe, obrada krumpira i proizvodnja škroba, stajsko gnojivo, žetveni ostaci	odlična odlična slaba-dobra	penjenje inkrustacija lignina	smanjenje pH ²
proteini	životinje i životinjski proizvodi	prerada mlijeka, farmaceutska industrija	odlična	penjenje	smanjenje pH ² , povećanje konc. amonijaka ³
masti	životinje i životinjski proizvodi	klaonice, kafilerije	odlična ¹	slojevi pjene (skrame), slaba topljivost u vodi	povećanje HMK ³ smanjenje pH ²
hlapive masne kiseline (HMK)	masti, kukuruzni šrot s klicom, evaporacijski kondenzati	kafilerije, uljare	odlična ¹	ulja i masti su slabo topljivi u vodi	specifična inhibicija različitih bakterija
organski spojevi u tragovima	pesticidi, antibiotici, detergentsi	farmaceutska industrija, gnoj	slaba	penjenje	antibiotičke reakcije
anorganski materijal	soli, prehrambeni aditivi, silikagel ili kieselguhr (od filtracije)	klaonice, gnoj, prehrambena i farmaceutska industrija	ne	taloženje ⁴ , nastajanje mulja	
pijesak, šljunak	stajski zidovi i podovi	gnoj	ne	taloženje, začepljenje cijevi	
metali	ambalaža, procesni ostaci	OFMSW ⁵ , industrija	ne	začepljenje, taloženje	
plastika	ambalaža	OFMSW ⁵ , industrija	ne	flotacija	
teški metali	prerada metala, baterije	OFMSW ⁵ , industrija	ne		toksične reakcije

¹ potrebno dugačko vrijeme zadržavanja; ² ovisno o kapacitetu pufera; ³ inhibicija ovisno o pH-vrijednosti; ⁴ može imati pozitivan učinak zbog uklanjanja sulfida; ⁵ organska frakcija komunalnog čvrstog otpada (engl. organic fraction of municipal solid waste, OFMSW); HMK - hlapive masne kiseline (engl. volatile fatty acids, VFA)

Prilikom odabira biomase koja će se koristiti kao sirovina za AD važno je u obzir uzeti sljedeće (Doublein i Steinhauser, 2008):

- udio organske tvari treba biti prikladan za odabrani postupak fermentacije,
- hranjiva vrijednost organske tvari, a time i potencijal nastajanja bioplina, trebali bi biti što veći,
- sirovina treba biti bez patogena koje bi prije samog procesa AD trebalo inaktivirati,
- udio štetnih tvari i otpada treba biti mali da bi se AD nesmetano odvijala,
- sastav bioplina treba biti prikladan za daljnju primjenu,
- sastav digestata treba biti takav da se može koristiti kao gnojivo.

Potencijal nastajanja metana vrlo je važan čimbenik za vrednovanje sirovina za AD (Al Seadi i sur., 2008). Na Slici 6 prikazani su neki primjeri sirovina za AD, kao i mogući prinosi metana (metanski potencijal, engl. methane potential), izraženi u kubnim metrima po toni organske suhe tvari pojedine sirovine. Zbog malog metanskog potencijala (Slika 6), stajski gnoj i gnojnica se često miješaju s drugim sirovinama koje imaju veći potencijal proizvodnje metana, o čemu će više biti rečeno u poglavlju o karakteristikama pojedinih skupina sirovina.



Slika 6. Usporedba sirovina s obzirom na prinos metana (oST = organska suha tvar) (Al Seadi i sur., 2008).

Istodobna anaerobna digestija smjese dvaju ili više supstrata naziva se kodigestija (engl. codigestion, co-digestion) (Sárvári Horváth i sur., 2016) iako neki autori koriste i izraz kofermentacija (engl. cofermentation, co-fermentation) (Steffen i sur., 1998; Krička i sur., 2009).

U Hrvatskoj je na raspolaganju velika količina biorazgradivih ostataka iz poljoprivrede, šumarstva, prerade drva i prehrambene industrije koji se mogu iskoristiti kao vrijedna sirovina za proizvodnju bioplina ili biometana (Petraović Tominac i sur., 2020). Za proizvodnju bioplina se u Hrvatskoj najčešće koriste ove sirovine:

- 50–60% korištenih sirovina je stajski gnoj, koji je uglavnom dobiven uzgojem krava, ali i svinja i peradi ili se radi o kombinacija gnoja koji potječe od raznih domaćih životinja;
- 25–35% čini silaža kukuruza (ili trave);
- 5–25% čine ostale dostupne biorazgradive sirovine (npr. otpad hrane, iskorišteni pivski kvasac, mulj otpadne vode, masti, vrtni otpad).

Sastav hranjive podloge za proizvodnju bioplina osobito ovisi o dostupnosti sirovina u blizini bioplinskih postrojenja. Većina hrvatskih bioplinskih postrojenja smještena je u kontinentalnom dijelu Hrvatske zbog dostupnosti sirovina za proizvodnju bioplina. Međutim, planiraju se graditi samo tri bioplinske elektrane na Jadranskoj obali, uglavnom u okolini najvećih obalnih gradova (HROTE, 2018; Đurđević i sur., 2018).

2.3. PODJELA I KARAKTERISTIKE SIROVINA ZA ANAEROBNU DIGESTIJU

U literaturi postoji više različitih podjela sirovina za AD, a u ovom radu je korištena podjela koju navode Petravić-Tominac i sur., 2020):

- (1) izmet, gnoj i gnojnica dobiveni tijekom uzgoja domaćih životinja;
- (2) silaža i obnovljive lignocelulozne sirovine;
- (3) organski nusproizvodi prehrambene industrije i klaonica;
- (4) biorazgradiva frakcija krutog (čvrstog) komunalnog otpada (engl. municipal solid waste, MSW), koja se također naziva organska frakcija čvrstog komunalnog otpada (engl. organic fraction of municipal solid waste, OMSW);
- (5) mikrobna biomasa.

2.3.1. Balega, gnojovka i gnojnica iz uzgoja životinja

Balega, gnojovka i gnojnica nastaju u velikim količinama prilikom uzgoja životinja (svinja, goveda, peradi, ovaca, konja i sl.) (Steffen i sur., 1998). Kako je već ranije navedeno, potrebno je dobro poznavati karakteristike sirovina jer one utječu na razne aspekte anaerobne digestije (Steffen i sur., 1998). Izrazi stajski gnoj, gnojovka i gnojnica definirani su Pravilnikom o dobroj poljoprivrednoj praksi u korištenju gnojiva (NN 56/08) i Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19). Stajski gnoj je kruti stajski gnoj, gnojovka i gnojnica. Kruti stajski gnoj je smjesa stelje, krutih i tekućih životinjskih izlučevina različitog stupnja biološke razgrađenosti, stabilnosti i zrelosti. Gnojovka je polutekuće stajsko gnojivo, smjesa krutih i tekućih životinjskih izlučevina, tj. stajski gnoj uglavnom bez stelje. Gnojnica je tekući stajski gnoj, najčešće smjesa tekućih životinjskih izlučevina i otpadnih voda (obično nastaje kao tekući ostatak izlučevina koje stelja ne uspije upiti).

Uzgoj domaćih životinja na farmama u Hrvatskoj izvor je velike količine izmeta i mokraće koji se mogu obraditi anaerobnom digestijom. Petogodišnja prosječna proizvodnja goveda, svinja i peradi u periodu između 2014. i 2018. bila je relativno stabilna, što znači da se radi o sigurnom izvoru sirovina za AD. Potencijalna proizvodnja bioplina iz stajskog gnoja goveda i svinja je 160-220 m³/t supstrata, a za gnoj peradi je nešto veća i iznosi 180-240 m³/t. Pri ovim procjenama pretpostavka je da bioplin sadrži 55% metana (Petravić Tominac i sur., 2020).

Većina poljoprivrednih postrojenja za bioplin koristi tekući stajski gnoj, koji se se u današnje vrijeme prilično često kombinira s drugim sirovinama radi povećanja prinosa bioplina (Al Seadi i sur., 2008; Doublein i Steinhauser, 2008.). Stajski gnoj se rijetko podvrgava anaerobnoj digestiji samostalno, bez dodatka drugih sirovina, jer ima mali metanski potencijal. To je vidljivo na Slici 6, koja prikazuje prinos metana koji se postiže korištenjem različitih sirovina. Stoga se stajski gnoj i gnojnica često miješaju s drugim sirovinama koje imaju veći potencijal proizvodnje metana, a to su najčešće uljni ostaci iz prehrambene industrije i prerade ribe, ostaci dobiveni tijekom proizvodnje stočne hrane, šećera, alkoholnih pića, ostaci iz pivovara te trave, žitarice ili uljarice uzgojene kao energetske usjevi (Al Seadi i sur., 2008).

Prosječni volumen fekalija i urina uvelike se razlikuje među različitim vrstama životinja i uglavnom ovisi o njihovoj životnoj dobi i masi. Steffen i sur. (1998) navode da se može proizvesti prosječno 0,75 m³ bioplina po uvjetnom grlu goveda, 0,60 m³ bioplina po uvjetnom grlu svinja te 12,5 m³ bioplina po uvjetnom grlu kokoši. Jedno uvjetno grlo predstavlja živu masu od 500 kg i odgovara jednoj kravi, 6 tovljenih svinja ili 250 kokoši nesilica. Hrvatska kratica koja se koristi za pojam uvjetno grlo je UG (engl. animal unit, AU; livestock unit, GVE ili LU). Pripadajući iznos UG po pojedinoj vrsti domaće životinje naveden je u Prilogu 1. Doublein i Steinhauser (2008) objavili su detaljne podatke o prinosu tekućeg stajskog gnoja po uvjetnom grlu, kao i procijenjenoj dnevnoj proizvodnji bioplina (Tablica 3).

Tekući stajski gnoj svih domaćih životinja može sadržavati strane tvari. Neke od tih stranih tvari mogu se preraditi u bioplinskom postrojenju (npr. stelja i ostaci stočne hrane), dok su druge strane tvari nepoželjne jer ometaju AD (Doublein i Steinhauser, 2008), npr. pijesak (mineralne tvari) u hrani za svinje i perad, piljevina, ostaci tla prisutnog na krmnom bilju, ostaci tla s livada, koža, repne dlake, čekinje, perje, konopci, žice, plastika, kamenje i ostalo.

Tijekom procesa fermentacije tekućeg stajskog gnoja svinja i goveda, očekuje se stvaranje sloja skrame (engl. scum) uzrokovanog ostacima hrane, slame i/ili nečistoće (engl. muck). Isto tako, nastajanju skrame može pridonijeti dodavanje sadržaja buraga i pokošene trave. Tekući stajski gnoj svinja uzrokuje taloženje na dnu jer hrana sadrži određeni udio pijeska i neprobavljenih dijelova kukuruza ili žitarica (Doublein i Steinhauser, 2008).

Tablica 3. Prinos tekućeg stajskog gnoja po uvjetnom grlu (UG) (Doublein i Steinhauser, 2008).

DOMAĆE ŽIVOTINJE	UG	Tekući stajski gnoj (m ³) po životinji			Udio suhe tvari (%)	Proizvodnja plina (m ³ /UG/dan)
		Dnevno	Mjesečno	Godišnje		
GOVEDA (engl. cattle)						
Tovljeno govedo, krava (engl. feeder cattle, cow)	1	0,05	1,5	18,0	7-17	0,56-1,5
Mliječna krava, (engl. dairy cow)	1,2	0,055	1,65	19,8	7-17	0,56-1,5
Mesno govedo – bik (engl. stock bull)						
Radno govedo (engl. trek ox)						
Tovljeni bikovi (engl. feeder bull)	0,7	0,023	0,69	8,3	7-17	0,56-1,5
Mlada junad, 1-2 godine,(engl. young cattle)	0,6	0,025	0,75	9,0	7-17	0,56-1,5
Tele do 1 godine(engl. calf breeding)	0,2	0,008	0,24	2,9	7-17	0,56-1,5
Tovno tele (engl. feeder calf)	0,3	0,004	0,12	1,4	7-17	0,56-1,5
SVINJE (engl. pigs)						
Tovne svinje (engl. feeder pigs)	0,12	0,0045	0,14	1,62	2,5-13	0,60-1,25
Krmača (engl. sow)	0,34	0,0045	0,14	1,62	2,5-13	0,60-1,25
Odojak do 12 kg (engl. young pig up to 12 kg)	0,01	0,0005	0,015	0,18	2,5-13	0,60-1,25
Odojak 12-20 kg (engl. young pig 12-20 kg)	0,02	0,001	0,03	0,36	2,5-13	0,60-1,25
Odojak >20 kg (engl. young pig >20 kg)	0,06	0,003	0,09	1,08	2,5-13	0,60-1,25
Mlada svinja (nazimad) 45-60kg, (engl. young pig 45 –60 kg) tovna svinja (feeder pig) prvopraskinja do 90kg (young sow up to 90 kg)	0,16	0,0045	0,14	1,62	2,5-13	0,60-1,25
Krmača + 19 odojaka/preko 90 kg (engl. sow + 19 young pigs)/over 90 kg	0,46	0,014	0,42	6	2,5-13	0,60-1,25

Tablica 3. (nastavak)

DOMAĆE ŽIVOTINJE	UG	Tekući stajski gnoj (m ³) po životinji			Udio suhe tvari (%)	Proizvodnja plina (m ³ /UG/dan)
		Dnevno	Mjesečno	Godišnje		
OVCE (engl. sheep)						
Janjad i šiljezad do 1 godine (engl. up to 1 year)	0,05	0,003	0,09	1,08	n.d.	n.d.
Ovca preko 1 godine (engl. over 1 year)	0,1	0,006	0,18	2,16	n.d.	n.d.
KONJI (engl. horses)						
Omad do 3 godine (engl. up to 3 years) poni konji (small horses)	0,7	0,023	0,69	8,3	n.d.	n.d.
Konji preko 3 godine (engl. horses over 3 years)	1,1	0,033	0,99	11,9	n.d.	n.d.
PERAD (engl. poultry)						
Mladi tovni pilići (engl. young feeder poultry), mlade nesilice do 1200g (engl. young hens up to 1200g)	0,0023	0,0001	0,006	0,07	20-34	3,5-4,0
Srednji tovni pilići (engl. young feeder poultry), mlade lake nesilice do 800g (engl. young hens up to 800g)	0,0016	0,0001	0,006	0,07	20-34	3,5-4,0
Teške nesilice do 1600g (engl. laying hen up to 1600g)	0,0030	0,0002	0,006	0,07	20-34	3,5-4,0

n.d. – nije dostupno

Slično je s kokošjim gnojem zbog velikog udjela vapna i pijeska. Općenito, organske kiseline, antibiotici, kemoterapijski lijekovi i dezinfekcijska sredstva koja se nalaze u tekućem gnoju mogu negativno utjecati na AD u bioplinskim postrojenjima ili čak prekinuti proces. Ukoliko se radi o tekućem gnoju svinja, ograničavajući faktor može biti velika koncentracija bakra i cinka, koji potječu iz dodataka krmivima. Stupanj razgradnje organske tvari biomase u bioreaktoru ovisi o podrijetlu tekućeg stajskog gnoja. Razgrađuje se samo 30% organskog sadržaja tekućeg stajskog gnoja goveda zbog visokog udjela sirovih vlakana u u krmivu (engl. feed). Nasuprot tome, može se razgraditi oko 50% svinjskog tekućeg stajskog gnoja i preko 65% pilećeg tekućeg stajskog gnoja. Što je više razgradive organske tvari, to je veći udio amonijaka u tekućem stajskom gnoju u usporedbi s neobrađenim materijalom. Količina amonijaka u kokošjem tekućem stajskom gnoju predstavlja oko 85% ukupnog izvornog sadržaja dušika (Doublein i Steinhauser, 2008).

Ako se tekućem gnoju dodaje kosupstrat, onda se povećava udio organske tvari, a samim time i iskorištenje bioplina. S ekonomskog stajališta, proces AD je profitabilan samo ako sirovine potječu s područja udaljenog maksimalno 15-20 km. Općenito, udio suhe tvari u hranjivoj podlozi (smjesi tekućeg gnoja i kosupstrata) trebao bi biti 2 - 12% kako bi se osigurala funkcionalnost standardnih crpki i odgovarajuće miješanje u bioreaktoru. Međutim dodavanje nekih kosupstrata predstavlja veći higijenski rizik te je neophodno poduzeti određene mjere predostrožnosti. Ukoliko se digestat (ostatak iz procesa AD) namjerava koristiti kao poljoprivredno gnojivo, onda kosupstrati moraju zadovoljavati nacionalne zakonske propise i ne smiju predstavljati nikakav rizik, npr. ne smiju sadržavati patogene (Doublein i Steinhauser, 2008). Kemijski sastav suhe tvari goveđe i svinjske gnojnice prikazan je u Tablici 4.

Tablica 4. Kemijski sastav goveđe i svinjske gnojnice (% u suhoj tvari) (Steffen i sur., 1998).

Sirovina	Masti	Proteini	Ugljiko-hidrati	Celuloza	Hemiceluloza	Lignin	Pepeo
Goveđa gnojnica	3,5-7,5	13,7-15,6	59,9-62,1	14,5-25,0	2,0-19,3	6,8-9,0	16,0-29,0
Svinjska gnojnica	7,0-12,3	16,0-28,9	53,8	10,3-22,9	17,1-20,8	3,7-10,1	17,3-27,0

Najčešće se koristi do šest različitih vrsta staja za svinje, što dovodi do velikih varijacija ukupne suhe tvari (2 - 10%) i udjela organskih tvari u svinjskoj gnojnici. Ekskrementi svinja, posebno na farmama s više od 1000 životinja, obično se skupljaju kao tekuća suspenzija (engl. liquid slurry). U većini slučajeva svinje se drže u tovilištima s otvorenim podovima (engl. feedlots with open floors) gdje se ekskrementi skupljaju kroz proreze uz ispiranje velikim količinama vode. Anaerobna digestija takve sirovine je često neekonomična zbog razrjeđivanja do 2-5% suhe tvari. U nekim slučajevima, za sakupljanje se koristi sustav strugača, pa gnojnica sadrži više suhe tvari (5 - 10%) (Steffen i sur., 1998).

Gnoj goveda obično se skuplja na tovilištima pomoću sustava strugača. Često se u tovilištima koristi slama što dovodi do malih promjena ukupne suhe tvari. Ukupni udio suhe tvari goveđe gnojnice jako varira ovisno o vrsti staja, kao što je spomenuto i za svinjsku gnojnicu. Ovisno o mjestu i načinu uzgoja krave često provedu duže vrijeme na ispaši, pa je zbog toga manja ukupna količina sakupljenog gnoja, što se mora uzeti u obzir pri ekonomskoj procjeni (Steffen i sur., 1998).

Pileći gnoj obično sadrži velik udio suhe tvari (~20%) i velike koncentracije amonijačnog dušika ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) (~8 g/L) (koncentracije $\text{NH}_4^+\text{-N}$ u životinjskim gnojnicama su općenito prilično velike). U većini slučajeva izlučuje se amonijak otopljen u vodi. Kako pilići izlučuju malo tekućine, amonijak se u njihovom izmetu može naći u kristalnom obliku. Zbog velikog oslobađanja amonijaka tijekom skladištenja gnoja u tovilištima, ta velika koncentracija amonijaka može imati inhibicijski učinak tijekom AD. Držanje pilića u otvorenim tovilištima obično uzrokuje veliko onečišćenje stajskog gnoja pijeskom. U većini digestora pijesak se taloži na dnu, što često uzrokuje probleme tijekom rada postrojenja i dovodi do smanjenja radnog volumena reaktora (Steffen i sur., 1998).

Na manjim farmama se stajski gnoj (engl. farmyard manure) sakuplja na konvencionalan način. Pritom se u stajama obično koristi slama, koja apsorbira izlučevine, pa se suha tvar takvog stajskog gnoja kreće u rasponu od 10 do 30%. Za razgradnju stajskog gnoja anaerobnom digestijom potrebno je znatno duže vrijeme zadržavanja i često je potrebna prethodna obrada nehomogenog gnoja. Česti su dodatni operativni problemi, poput nastajanja sloja pjene (engl. scum layer) (Steffen i sur., 1998).

2.3.2. Silaža i obnovljive lignocelulozne sirovine

Pojam lignoceluloznih materijala ili lignocelulozne biomase odnosi se na biljnu biomasu koja može potjecati iz više različitih izvora (Palonen, 2004; Buljubašić, 2012; Irmak, 2017). Tu spadaju poljoprivredni ostaci (žetveni ostaci), drvni ostaci nastali tijekom održavanja višegodišnjih nasada, jednogodišnje i višegodišnje energetske kulture, šumski otpad i otpad drvne industrije, otpad koji nastaje u prehrambenoj industriji, komunalni otpad, mulj iz kolektora otpadnih voda i silaža. Obzirom na ovdje primijenjenu klasifikaciju sirovina za AD (Petraović Tominac i sur., 2020), karakteristike nekih lignoceluloznih materijala bit će opisane u zasebnim poglavljima (otpad koji nastaje u prehrambenoj industriji, komunalni otpad i mulj iz kolektora otpadnih voda).

Pored obnovljivih lignoceluloznih sirovina, ovu skupinu sirovina za AD čini silaža različitih biljaka. U Hrvatskoj ima dosta postrojenja koja kombiniraju gnojovku i silažu. Pritom se misli uglavnom na kukuruznu silažu, koja je jedna od najcjenjenijih vrsta stočne hrane za preživače, ali u Hrvatskoj istodobno predstavlja značajnu sirovinu za proizvodnju bioplina (Petraović Tominac i sur., 2020). Prilikom procesa siliranja odvija se anaerobna bakterijska razgradnja šećera koji se prevode u mliječnu kiselinu. Siliranje je prikladno za skladištenje biomase s velikim udjelom vlage i omogućava dugotrajno čuvanje uz minimalne gubitke suhe tvari. Sa stajališta proizvodnje bioenergije, mana ovakvog načina čuvanja biomase je to što ne dolazi do smanjenja udjela vlage (Rentizelas, 2016; Đurđević, 2019).

Poljoprivredni ostaci (žetveni ostaci) dostupni u našem podneblju su npr. pšenična slama (engl. wheat straw), slama ječma (engl. barley straw), kukuruzovina (engl. corn stover), kukuruzna komušina (kukuruzna perušina, engl. corn husk), oklasci kukuruza (engl. corn cobs) i lisna rozeta šećerne repe, tj. vrh i listovi šećerne repe (engl. leaf rosette of sugar beet) (Buljubašić, 2012). Žetveni ostaci i vrtni otpad obično se dodaju gnoju kao kosupstrati. Moguće sirovine za AD su i različite druge biljke i biljni ostaci poput listova, stabljika, djeteline (engl. clover), te pokvareno ili nekvalitetno voće i povrće (Tablica 5) (Steffen i sur., 1998).

Najčešći usjevi u poljoprivrednoj proizvodnji u Hrvatskoj su kukuruz i pšenica, a slijede druge poljoprivredne kulture tipične za ovo područje, kao što su ječam, šećerna repa, voće i povrće. Stoga su najčešći lignocelulozni ostaci poljoprivrednog podrijetla dostupni u Hrvatskoj upravo nusproizvodi iz uzgoja kukuruza i pšenice, tj. kukuruzovina, kukuruzni oklasci, kukuruzna komušina (kukuruzna perušina) i pšenična slama. U značajnim godišnjim količinama dostupni su i ostaci ostalih važnih kultura (ječmena slama, lisna rozeta šećerne repe, tj. vrh i listovi šećerne

repe). Dostupne količine navedenih sirovina procijenjene su u literaturi (Buljubašić, 2012; Petravić Tominac i sur., 2020), a kemijski sastav nekih od navedenih sirovina vidljiv je iz Tablice 5.

Tablica 5. Kemijski sastav različitih obnovljivih supstrata i prinos bioplina (Šantek, 2019).

SIROVINA	S. tv. (%)	Organska s.tv. (%)	Prinos (L/kg organske s.tv)
Silaža kukuruznog zrna	30	94	700
Silaža cijelog kukuruza	30	90	600
Silirana trava	30	89	550
Lišće repe	15-18	78-80	400-500
Zeleni otkos	12	90	600

Poljoprivredni potencijal Hrvatske još uvijek nije dovoljno iskorišten i oko polovine obrađene zemlje ne koristi se na odgovarajući način. Što se tiče velikih neiskorištenih poljoprivrednih površina, veliki potencijal leži u njihovom racionalnom iskorištavanju za uzgoj biomase, npr. za energetske kulture ili višegodišnje trave. Energetski usjev je biljka koja zahtijeva male troškove i malo održavanja, a može se koristiti za proizvodnju biogoriva. Ove biljke mogu rasti na marginalnim zemljištima, tj. onim koja imaju malu ili nikakvu poljoprivrednu ili industrijsku vrijednost, ili na erozivnim tlima te se uz gnojidbu dušikom može značajno povećati prinos biomase. Neki od primjera energetskih usjeva su: miskantus (kineski šaš; lat. *Miscanthus sinensis*) i ukrasni proso (lat. *Panicum virgatum*). Temeljem iskustava s energetskim kulturama iz drugih zemalja, provedeno je nekoliko pokusa provedenih na uvođenju *Panicum virgatum* i *Miscanthus x giganteus* u Hrvatsku. Budući da su prvi rezultati bili uspješni, te se biljke također mogu smatrati budućom potencijalnom sirovinom za proizvodnju bioplina (Bilandžija, 2014; Krička i sur., 2017; Bilandžija i sur., 2017; Đurđević, 2019).

Drvni ostaci nastali tijekom održavanja višegodišnjih nasada su npr. ostaci pri rezidbi voćnjaka, vinograda i maslinika. Pored šumskog otpada, dostupan je i drvni otpad u koji spadaju ostaci nastali pri piljenju, brušenju ili blanjanju, samljeveni drvni ostaci te drvo manjih dimenzija (Buljubašić, 2012). Manji dio šumskih i drvnih ostataka u Hrvatskoj koristi se u proizvodnji energije za potrebe drvoprerađivačke industrije, a veći dio se ostavlja u šumama ili odlaže na odlagališta. Bukva je u Hrvatskoj najčešće obrađivana vrsta drveta, a slijede je hrast i druge vrste (jasen, topola itd.) koje se obrađuju u znatno manjem obimu. Stoga su uglavnom dostupni drvni ostaci

koji potječu od obrade od bukve i hrasta. Drvni ostaci mogli bi se koristiti kao sirovina za bioplin u dijelovima Hrvatske s razvijenom drvnom industrijom, ali oni se moraju prethodno obraditi da bi postali prikladniji za upotrebu u proizvodnji bioplina (Petraović Tominac i sur., 2020).

Tablica 6. Kemijski sastav različitih vrsta silaža i prinos bioplina (Šantek, 2019).

Sirovina	Prosječno minimalno-maksimalno				
	Prinos bioplina (L/kg o.tv.) *	Udio CH ₄ (L/kg o.tv.) *	Ugljik (g/kg o.tv.)*	Dušik (g/kg o.tv.)*	Omjer C:N
Kukuruz - cijela biljka	189 109-301	98 56-1156	157 98-227	4 2-6	44 32-36
Kukuruzna silaža	177 100-226	92 52-143	149 91-227	4 2-6	37 26-58
Silaža cijele biljke	156 56-339	81 29-175	162 64-330	5 2-10	35 17-35
Travna silaža 1. otkos	89 62-116	48 35-151	139 89-216	7 4-9	20 12-37
Travna silaža 2.-4. otkos	98 25-160	53 13-87	151 73-237	8 4-13	19 13-26
Silaža sudanske trave	73 12-50	38 27-55	105 64-142	3 2-5	33 22-43
Silaža raži	130 65-256	68 35-131	136 67-253	5 2-8	30 17-45

*o.tv. - organske tvari

Vrste biomase koje sadrže lignocelulozu, poput drveta i slame, nije moguće fermentirati u bioplinskom postrojenju već njihova razgradnja zahtjeva prethodnu termičku ili kemijsku predobradu (Doublein i Steinhauser, 2008). Danas se slama često spaljuje u poljima, pri čemu se ne proizvodi energija. AD ipak ima prednost u odnosu na spaljivanje, jer se spaljivanjem slame oslobađaju štetni plinovi koje treba pročišćavati. Slama bi u budućnosti mogla znatno doprinijeti rezervama energije ukoliko bi se koristila u bioplinskim postrojenjima. Zemlje u razvoju sve više koriste rižinu slamu, što je ekonomski i ekološki povoljno. Silaža proizvedena od slame može se vrlo lako čuvati, primjerice u silosu prekrivenom plastičnom folijom, a njena fermentacija moguća je bez ikakvih dodataka. Međutim, poželjno ju je fermentirati s tekućim stajskim gnojem kao

kosupstratom čime se osigurava veća stabilnost te je moguće postići veći prinos metana (Doublein i Steinhauer, 2008). Kemijski sastav različitih vrsta silaže i pripadajući prinosi bioplina prikazani su u Tablici 6.

2.3.3. Industrijski i klaonički otpatci

U skupinu industrijskih i klaoničkih otpadaka spadaju sirovine različitog porijekla i sastava, koji daju različite prinose bioplina. Neki primjeri nusproizvoda prehrambene industrije navedeni su u Tablici 7. Lignocelulozni otpad koji nastaje u prehrambenoj industriji je npr. otpad od prerade uljarica, koštice i kore voća, ostaci povrća, ostaci iz prerade žitarica (npr. pljevica pšenice i ječma), ostaci iz proizvodnje vina i žestokih pića (Buljubašić, 2012), pivski trop i izluženi repini rezanci. Pored toga se za bioplin mogu koristiti još neke vrste industrijskog otpada, npr. sirutka, predželuci preživača, glicerol iz proizvodnje biodizela, silažni sok i sok lucerne (Šantek, 2019).

Tablica 7. Kemijski sastav različitih nusproizvoda industrije i prinos bioplina (Šantek, 2019).

Sirovina	S. tv. (%)	Organska s.tv. (%)	Prinos bioplina (L/kg org. s.tv.)*
Sirutka	4-7	80-92	800-900
Džibra krumpira	12-15	90	430-500
Otpatci povrća	5-20	76-90	400-600
Repičina ekstrahirana pogača	88	93	500-600
Otpatci jela	9-37	75-98	600
Talog s mastolovaca	2-70	70-99	1 300

*org.s.tv. – organska suha tvar

Količina nusproizvoda prehrambene industrije ovisi o primijenjenoj tehnologiji. Tako npr. nakon proizvodnje soka ostaje 50% prerađenog voća, dok u peradarskoj industriji nakon klanja i prerade mesa ostaje 30% mase pilića koja nije pogodna za ljudsku prehranu (Sárvári Horváth i sur., 2016). S obzirom na razvijenu prehrambenu industriju u Hrvatskoj, može se razmotriti mogućnost šire primjene nastalih nusproizvoda kao sirovine za bioplin (Petraović Tominac i sur., 2020).

Sirutka nastaje kao nusproizvod proizvodnje sira, a zbog svog kemijskog sastava (Tablica 7) u otpadnim vodama mljekarske industrije predstavlja najveće organsko opterećenje (Hublin, 2012). Budući da sirutka sadrži ugljikohidrate, proteine i lipide, otpadne vode mljekarske industrije imaju velike vrijednosti BPK ($30 - 50 \text{ g dm}^{-3}$) i KPK ($60 - 100 \text{ g dm}^{-3}$). Moguće je korištenje sirutke za izdvajanje vrijednih sastojaka poput kazeina, ali se usprkos tome oko pola svjetske proizvodnje sirutke ispušta kao dio otpadnih voda što predstavlja veliki gubitak resursa i ujedno dovodi do onečišćenja okoliša. Iako je oko 99 % suhe tvari sirutke izrazito podložno biorazgradnji, sirutka se vrlo teško anaerobno razgrađuje. Prinos metana iz anaerobne razgradnje sirutke je preko $400 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$ hlapive tvari. U literaturi su dostupni primjeri kodigestije sirutke i goveđe gnojovke (Hublin, 2012) te sirutke i svinjske gnojnice (Antonelli i sur., 2016).

Pivski trop, topli talog i iskorišteni pivski kvasac su nusproizvodi dobiveni tijekom proizvodnje piva koji se mogu primijeniti u proizvodnju bioplina. Iskorišteni pivski kvasac bit će opisan kasnije, jer je u ovom radu svrstan u skupinu mikrobnih biomasa. Pivski trop (engl. brewers'spent grain) je nusproizvod koji nastaje ukomljavanjem, a topli i hladni talog su nusproizvodi kuhanja sladovine s hmeljem (Marić, 2009). Pivski kvasac i pivski trop su se do sada koristili kao sekundarni resurs u prehrambenoj industriji i kao hrana za stoku te im je tržišna vrijednost bila veća od energetske vrijednosti. Istraživanja anaerobne digestije ovih dviju sirovina zato su ranije bila rijetka i postala su aktualna tek posljednjih godina kada su zbog povećanja cijena energije postale zanimljive kao sirovine za dobivanje energije. Drugi razlog zašto se pivski kvasac i pivski trop nisu smatrali zanimljivima je njihova teška razgradivost u anaerobnim uvjetima (Zupančić i sur., 2017).

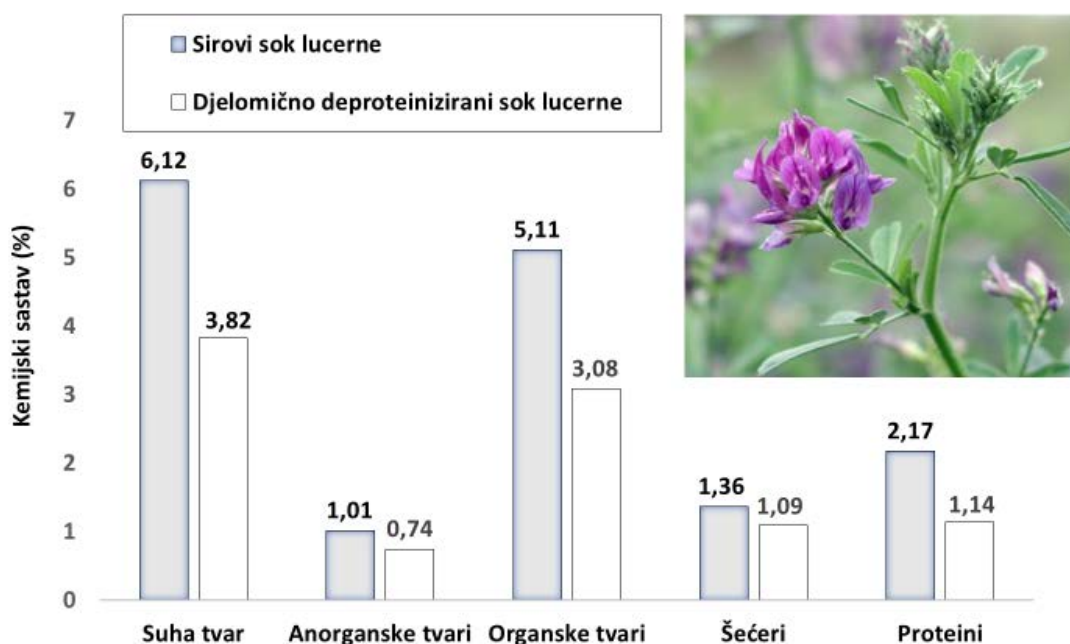
Silažni sok (engl. silage leachate, silo lecheate) je otpadna voda koja nastaje prilikom procesa siliranja (Gebrehanna i sur., 2014), a predstavlja potencijalnu opasnost za okoliš ukoliko se ne zbrinjava jer negativno utječe na kvalitetu površinskih i podzemnih voda. Sadrži velike koncentracije dušika i fosfora i ima velike vrijednosti biološke potrebe za kisikom (BPK, engl. biochemical oxygen demand, BOD) (Tablica 8). Volumen proizvedenog silažnog soka ovisi o udjelu vlage u materijalu koji se silira i vrlo je malen kada je udio vlage 70% ili manji (Faulkner, 2013).

Lucerna je višegodišnja biljka iz porodice mahunarki koja se također može koristiti kao sirovina za proizvodnju bioplina, te je važno zeleno krmivo. Usitnjavanjem i prešanjem, koje prethodi industrijskim sušenju lucerne, kao nusproizvod se dobiva do 30 % sirovog soka s 5-8 % s.tv. od koje su preko 2/3 s.tv. organski sastojci (prevladavaju proteini i šećeri). Toplinskom

obradom, koagulacijom i taloženjem proteina iz sirovog soka se dobije djelomično deproteinizirani sok lucerne, koji sadrži manje ukupne suhe tvari (Marić, 2000) (Slika 7).

Tablica 8. Usporedba karakteristika silažnog soka i tekućeg stajskog gnoja (Faulkner, 2013).

Sastojak	Silažni sok prosjeak (raspon)	Tekući stajski gnoj (prosjeak)
Suha tvar [%]	5 (2-10)	5
Ukupni dušik [mg/L]	1 500-4 400	2 600
Fosfor [mg/L]	300-600	1 100
Kalij [mg/L]	3 400-5 200	2 500
pH-vrijednost	4,0 (3,6-5,5)	7,4
Biokemijska potreba za kisikom [mg/L]	12 600-90 000	5 000-10 000



Slika 7. Izgled lucerne (lat. *Medicago sativa*) (Anonymous 1, 2020) i kemijski sastav (%) sirovog i djelomično deproteiniziranog soka lucerne (prilagođeno iz Marić, 2000).

2.3.4. Komunalni otpad

Naziv komunalni otpad (engl. municipal waste) koristi se za otpad koji nastaje u kućanstvima (Doublein i Steinhauser, 2008), npr. otpadni papir i zelena frakcija kućnog otpada (Buljubašić, 2012). Otpad nastao u trgovinama (engl. waste from shops or trade) također se može smatrati komunalnim otpadom zbog vrlo sličnog sastava (Doublein i Steinhauser, 2008). Kao dio komunalnog otpada spominje se i biomasa iz parkova i vrtova s urbanih površina (Buljubašić, 2012). Biorazgradivi komunalni otpad (engl. biodegradable content of municipal waste, BCMW) daje prinos bioplina 110-150 m³/t. Međutim, obično samo 30% BCMW završava na bioplinским postrojenjima (Kos Grabar Robina i sur., 2016).

Oko 50% svih organskih materijala (ne samo onih koji spadaju u biološki otpad) može se koristiti za AD ovisno o karakteristikama tih materijala i tehničkim mogućnostima (Doublein i Steinhauser, 2008). U središnjim dijelovima gradova (područje višekatnica), biološki otpad poprilično nalikuje pasti, a sastoji se od ostataka hrane, pokvarene hrane, otpada iz trgovina te raznih vrsta industrijskog otpada. Za razliku od toga, na gradskoj periferiji ili u ruralnim naseljima, biootpad je drugačije strukture i fibrozan, pa je stoga prikladan i za kompostiranje. Tijekom godine se, ovisno o sezoni, akumuliraju različite vrste biološkog otpada. Otpadne masnoće (npr. otpadno ulje i mast iz kućanstava, ulje iz restorana, klaonice, hotela, kantina i jestivo ulje iz reciklažnih dvorišta), također su potencijalne sirovine za proizvodnju bioplina, ali se ne savjetuje primjenjivati ih kao kosupstrate, već se preporuča koristiti ih u zasebnom pogonu zbog velikih troškova održavanja i čišćenja (Doublein i Steinhauser, 2008). Neke karakteristike otpadaka hrane i taloga s mastolovaca vezano uz proizvodnju bioplina navedene su već ranije u ovom radu u Tablici 1, a također su prikazane u Tablici 7 i Prilogu 2.

Zakon o održivom gospodarenju otpadom (NN 94/2013, 73/2017, 14/2019, 98/2019) definira pojmove među kojima su biološki razgradivi otpad, biootpad, biorazgradivi komunalni otpad, komunalni otpad, miješani komunalni otpad, proizvodni otpad i uporaba otpada:

- Biološki razgradivi otpad je otpad koji se može razgraditi biološkim aerobnim ili anaerobnim postupkom.
- Biootpad je biološki razgradiv otpad iz vrtova i parkova, hrana i kuhinjski otpad iz kućanstava, restorana, ugostiteljskih i maloprodajnih objekata i slični otpad iz proizvodnje prehrambenih proizvoda.
- Komunalni otpad je otpad nastao u kućanstvu i otpad koji je po prirodi i sastavu sličan otpadu iz kućanstva, osim proizvodnog otpada i otpada iz poljoprivrede i šumarstva.

- Miješani komunalni otpad je otpad iz kućanstava i otpad iz trgovina, industrije i iz ustanova koji je po svojstvima i sastavu sličan otpadu iz kućanstava, iz kojeg posebnim postupkom nisu izdvojeni pojedini materijali (kao što je papir, staklo i dr.).
- Biorazgradivi komunalni otpad je otpad nastao u kućanstvu i otpad koji je po prirodi i sastavu sličan otpadu iz kućanstva, osim proizvodnog otpada i otpada iz poljoprivrede, šumarstva, a koji u svom sastavu sadrži biološki razgradiv otpad.
- Proizvodni otpad je otpad koji nastaje u proizvodnom procesu u industriji, obrtu i drugim procesima, osim ostataka iz proizvodnog procesa koji se koriste u proizvodnom procesu istog proizvođača.
- Oporaba otpada je svaki postupak čiji je glavni rezultat uporaba otpada u korisne svrhe kada otpad zamjenjuje druge materijale koje bi inače trebalo uporabiti za tu svrhu ili otpad koji se priprema kako bi ispunio tu svrhu, u tvornici ili u širem gospodarskom smislu.

Samo oko 30 - 45% onoga što laici obično nazivaju smeće je biootpad, što znači godišnje oko 50 - 100 kg biološkog otpada po stanovniku u Njemačkoj (Doublein i Steinhauser, 2008). Ovo možemo usporediti s podacima za Hrvatsku. Procijenjeno je da je ukupna količina proizvedenog komunalnog otpada u Republici Hrvatskoj u 2015. godini iznosila 1653,92 kt (tj. 386 kg po glavi stanovnika). U Hrvatskoj se očekuje blagi rast količine komunalnog otpada, sa sadašnjih 1650,00 na oko 2000,00 kt/godišnje koliko se očekuje u 2030. godini. Smanjenje ukupne količine proizvedenog komunalnog otpada za 5%, kao i odvojeno prikupljanje 40% mase biootpada koji je sastavni dio komunalnog otpada, navedeni su među ciljevima gospodarenja otpadom koje treba ispuniti prema Odluci o donošenju plana gospodarenja otpadom Republike Hrvatske za razdoblje 2017.-2022. godine (NN 3/2017). U ovoj Odluci procjenjuje se da miješani komunalni otpad u Hrvatskoj sadrži oko 60% biorazgradivog otpada (tj. 30,9% kuhinjskog otpada, 23,2% papira i kartona, 5,7% vrtnog otpada, 1,0% drva) koji se može koristiti kao sirovina za bioplin. Navedenom Odlukom planirane su i druge mjere kao preduvjet za daljnji razvoj bioplinskog sektora u Hrvatskoj, a to su kontinuirane edukativne i informativne aktivnosti, kao i unapređenje informacijskog sustava gospodarenja otpadom, nadzora i administrativnih postupaka u gospodarenju otpadom.

2.3.5. Mikrobna biomasa

Otpadni pivski kvasac može se koristiti za proizvodnju krmiva ili visokovrijednih proizvoda, ali to zahtijeva dodatne investicije ili je na granici profitabilnosti. Zbog troškova prijevoza,

iskorišteni kvasac se ponekad čak bez naplaćivanja prepušta destilerijama koje se nalaze u blizini ili pogonima za proizvodnju krmiva (Petraović-Tominac i sur., 2009). Da bi se spriječilo onečišćenje izazvano ispuštanjem u prirodne vodotokove, otpadni pivski kvasac se također može koristiti kao sirovina za proizvodnju bioplina. To se primjenjuje i u nekim hrvatskim bioplinskim postrojenjima, a obzirom na prosječnu godišnju proizvodnja piva u posljednjih desetak godina, u Hrvatskoj je godišnje dostupno oko 3500 - 4000 tona suhe tvari iskorištenog pivskog kvasca (Petraović Tominac i sur., 2020). Tek u novije vrijeme, zbog povećanja cijena energije, pivski kvasac je postao zanimljiv kao sirovina iz koje se može proizvesti energija unatoč svojoj teškoj razgradivosti u anaerobnim uvjetima. Zupančič i sur. (2017) navode primjer procesa anaerobne kodigestije u realnom mjerilu koji služi za tretman otpadnog pivskog kvasca i mješavine otpadnih voda pivovare.

Alge su izvor biomase koji ima značajnu brzinu rasta, a mogu se uzgajati u oceanu (morske alge) ili na neiskorištenom zemljištu (mikroalge). Korištenje biomase algi sugerira se kao način proizvodnje održive energije, ali su potrebna dodatna istraživanja. Novije preglede literature o proizvodnji bioplina iz biomase algi objavili su Murphy i sur. (2015) i Milledge i sur. (2019). Potencijal biomase algi kao izvora tekućih i plinovitih biogoriva predmet je značajnog broja istraživanja u posljednjih 50 godina i smatra se da u budućnosti alge mogu postati održiva sirovina koja može imati veći energetske potencijal nego biljna biomasa ili čvrsti komunalni otpad. Međutim, usprkos tome što su istraživanja dokazala da postoji značajan potencijal, zasad nema ekonomski isplative komercijalne primjene mikro- ili makroalgi za proizvodnju goriva u realnom mjerilu, a razlog su veliki troškova sakupljanja, koncentriranja i sušenja. AD biomase algi teorijski bi mogla smanjiti troškove sušenja vlažne biomase prije prerade, ali pokazalo se da su prinosi bioplina iz mnogih algi znatno ispod teorijskog maksimuma. Nove metode prerade potrebne su za smanjenje troškova i povećanje neto energetske bilance (Milledge i sur., 2019).

2.4. UTJECAJ I GLAVNE KARAKTERISTIKE SASTAVA SIROVINE NA PROCES ANAEROBNE DIGESTIJE

2.4.1. Sastav sirovine

Sastav, homogenost, dinamika fluida i biorazgradivost sirovina za anaerobnu digestiju znatno variraju (Doublein i Steinhauser, 2008). Prilikom intenzivnog uzgoja domaćih životinja, izlučevine se obično sakupljaju kao gnojnice. Udio suhe tvari svinjske i goveđe gnojnice je 3 - 12%, a u pilećem gnoju iznosi 10 - 30%. Udio suhe tvari u ostalim vrstama poljoprivrednog otpada i nusproizvodima uvelike varira, pa se npr. u agroindustrijskom otpadu taj raspon kreće od vrijednosti ispod 1% suhe tvari do preko 20% suhe tvari, a biorazgradive organske tvari obično sadrže od 70% do preko 95% suhe tvari. Sirovine koje sadrže manje od 60% organskih spojeva rijetko se smatraju pogodnima za anaerobnu digestiju (Steffen i sur., 1998).

Omjer hranjivih tvari u otpadnim materijalima od velikog je značaja za mikrobiološki proces biorazgradnje. Omjer C:N u otpadu može varirati u širokom rasponu od 6 (gnojnice) do preko 500 (npr. drvene strugotine). Udio vode u gnojnicama može se sezonski mijenjati zbog različitih radnih uvjeta, npr. razrjeđivanja. Sirovine koje sadrže veliku količinu vode povećavaju volumen digestora i potrebnu toplinu po kubnom metru otpada, što je ekonomski nepovoljno. S druge strane, velik udio suhe tvari dramatično mijenja dinamiku fluida, što često dovodi do neuspjeha procesa zbog lošeg miješanja, taloženja krutih tvari, začepljenja i formiranja slojeva pjene (skrame). U pravilu, za konvencionalne vrste CSTR digestora (kontinuirani bioreaktor s mješalom, engl. Continuous Stirred-Tank Teactor), optimalna koncentracija suhe tvari je 6-10%. Nadalje, raspodjela organskih makromolekula poput proteina, masti i ugljikohidrata u sirovinama je od velike važnosti, jer njihovom razgradnjom nastaju HMK, koje su glavni supstrati za bakterije u posljednje dvije faze anaerobne digestije. Velik udio masti znatno povećava količinu hlapljivih masnih kiselina, dok veliki udio proteina dovodi do nastajanja velike količine amonijaka (NH_4^+). HMK i amonijak nastaju u metabolizmu bakterija tijekom razgradnje, ali također mogu biti u velikim količinama prisutni već u nekim ulaznim sirovinama. Velika koncentracija amonijaka prisutna je u životinjskom gnoju (3-5 g/kg), a posebno u kokošnjem gnoju (15-20 g/kg). Džibra i evaporacijski kondenzati mogu sadržavati vrlo velike količine HMK (Steffen i sur. 1998).

2.4.2. Ometajući spojevi

Na dinamiku fluida, a time i na razgradnju i prinos bioplina značajno utječu materijali poput slame, drvnih strugotina, anorganskih tvari (poput pijeska, stakla, metala), plastike i dr. (Steffen i sur., 1998). Vrlo je važno paziti da se ove nepoželjne komponente izdvoje prije ulaska u sam digestor jer često mogu biti razlog problema u procesu (razdvajanje faza, sedimentacija, flotacija i dr.). Duge čestice slame i sluzavi sastojci u gnojnici svinja i krava mogu uzrokovati znatnu tvorbu sloja pjene (skrame) koji je teško kontrolirati tijekom procesa. Međutim, ovisno o tipu reaktora, a posebno o veličini čestica slame, ometajući učinak može se smanjiti, a slama može čak i znatno poboljšati prinos bioplina. Unos pijeska, koji se često javlja kod pileće gnojnice, smanjuje volumen digestora zbog brze sedimentacije. Komponente koje ometaju proces često se uvedu u sustav s kosupstratima poput biogenog otpada (staklo, plastika) ili industrijske džibre (soli, masti itd.). Važno je obratiti pozornost na prethodno razvrstavanje onih vrsta otpada koje sadrže veliku količinu sastojaka koji onemogućavaju kontrolu u procesa.

2.4.3. Inhibicijski spojevi

Početna koncentracija HMK varira ovisno o tipu gnojnice, načinu rukovanja i uvjetima skladištenja. Koncentracija HMK u svinjskoj gnojnici veća je nego u kravljnoj gnojnici. Obično koncentracija HMK u životinjskim gnojnicama ne izaziva inhibiciju, ali brza razgradnja organskih makromolekula poput proteina, masti i ugljikohidrata u agroindustrijskom otpadu može povećati koncentraciju HMK do vrijednosti koje dovode do neravnoteže unutar bioreaktora, osobito u kombinaciji s niskim pH-vrijednostima. Međutim, mikroorganizmi se mogu prilagoditi velikim koncentracijama HMK (~5000 mg/L). Zbog brze biorazgradnje organskog otpada, koncentracija HMK u anaerobnim digestorima može znatno porasti, što često dovodi do problema u pokretanju procesa AD. Udarna opterećenja (engl. shock loads) HMK obično ne utječu na proces ako je puferski kapacitet dovoljan i ako populacija mikroorganizama nije inhibirana ili oslabljena drugim učincima (Steffen i sur., 1998).

Ostali inhibicijski spojevi, npr. antibiotici, pesticidi i dezinficijensi u sirovinama u nekim slučajevima utječu na biorazgradnju, a samim tim i na brzinu nastajanja bioplina. Toksični spojevi, npr. pesticidi, ponekad se javljaju u žetvenim ostacima, ali nisu od većeg značaja. Povremeno su zabilježene inhibicijske koncentracije antibiotika u stajskom gnoju, ali je ovo također manje značajno (Steffen i sur., 1998).

Inhibicijske tvari vrlo često se nalaze u agroindustrijskom otpadu. Spojevi poput NH_3 , H_2S , NO_3^- , masnih kiselina itd. obično nastaju tijekom prerade industrijskog otpada i nusproizvoda koji sadrže velike koncentracije proteina ili šećera i lipida. Krajnji proizvodi poput NH_3 ili H_2S mogu uzrokovati postupno povećanje inhibicijskih učinaka tijekom anaerobne digestije i potreban je oprez kako bi se to spriječilo, posebno u kombinaciji s velikim pH-vrijednostima. Inhibirajuće koncentracije slobodnog amonijaka mogu se razviti osobito u pilećem gnoju, a u nekim slučajevima i u svinjskoj gnojnici, kao i agroindustrijskom otpadu koji sadrži proteine. No, kao i u slučaju HMK, moguća je mikrobna adaptacija na velike koncentracije amonijaka iznad 2000 mg/L (Steffen i sur., 1998).

Koncentracije toksičnih teških metala u gnoju životinja te poljoprivrednom i poljoprivredno-industrijskom otpadu obično nisu jako zabrinjavajuće. Čak i pojava toksičnih koncentracija teških metala u nekim kosupstratima ne mora nužno imati inhibicijske učinke, jer će razrjeđivanje glavnim supstratom smanjiti njihovu toksičnost. Ako su prisutni teški metali, mora se uzeti u obzir inhibicijsko djelovanje na mikroorganizme, ali i činjenica da čak i manje koncentracije teških metala mogu spriječiti primjenu digestata kao gnojiva na poljoprivrednom zemljištu (Steffen i sur., 1998).

2.4.4. Biorazgradivost

Uz sličan sastav hranjive podloge, specifični prinos bioplina iz organskog otpada može varirati od 0,15 do 0,9 $\text{m}^3/\text{kg VS}$. Međutim, brzina razgradnje otpadnih organskih tvari može značajno varirati ovisno o sastavu supstrata, npr. udjelu proteina, ugljikohidrata i masti (Steffen i sur., 1998). Pokazalo se da masti daju najveće prinose bioplina; međutim one istovremeno, zahtijevaju najveće vrijeme zadržavanja. Najveće brzine konverzije imaju ugljikohidrati i proteini.

Teorijski prinos plina varira ovisno o udjelu ugljikohidrata, proteina i masti (Weiland, 2010; Sárvári Horváth i sur., 2016). Pritom se najveći prinos bioplina može postići iz lipida (1,01 $\text{Nm}^3 \text{CH}_4/\text{kg VS}$), slijede ga proteini (0,50 $\text{Nm}^3 \text{CH}_4/\text{kg VS}$), a najmanji prinos daju ugljikohidrati (0,42 $\text{Nm}^3 \text{CH}_4/\text{kg VS}$) (Sárvári Horváth i sur., 2016). Digestija svinjske gnojnice daje veći prinos bioplina i veći udio metana nego kravlja gnojnica, a to je uglavnom zbog nešto većeg udjela masti. Ukupna suha tvar gnojnice domaćih životinja općenito sadrži samo vrlo male količine masti, dok je udio proteina nešto veći. Najzastupljeniji spojevi u gnojnicama domaćih životinja su ugljikohidrati.

Ovisno o kemijskim i fizikalnim karakteristikama sirovine, učinkovitost razgradnje organske tvari varira u širokom rasponu, tj. od ispod 20% do preko 90% (Steffen i sur., 1998).

2.4.5. Svojstva otpada važna za rukovanje i razgradnju

Način nastajanja otpada, organizacija sakupljanja i transporta te predobrada koja je potrebna u nekim slučajevima, izrazito utječu na cjelokupni tijek procesa. Velike transportne udaljenosti i potreba za velikim skladišnim kapacitetima nepovoljni su za ekonomičnost cjelokupnog procesa. Brojne vrste otpada zahtijevaju odgovarajuću predobradu prije provođenja AD. Uobičajeni postupci uključuju uklanjanje nerazgradivih komponenata (drvo, plastika, pijesak, metal, staklo itd.), mljevenje ili rezanje krupnijeg materijala i na kraju homogeniziranje otpadne organske tvari. Kosupstrati, posebno oni poput biogenog otpada, vrtnog otpada ili otpada iz kuhinja i restorana, često zahtijevaju skupe postupke predobrade (Steffen i sur., 1998).

Higijenski aspekt također je posebno značajan ukoliko se provodi kodigestija jer sirovine kao npr. klaonički otpad, ostaci hrane ili flotacijski mulj, gnojnica domaćih životinja (kokoši, svinja, goveda) mogu sadržavati patogene ovisno o podrijetlu i zdravstvenom stanju. Većina zemalja ima svoju zasebnu legislativu koja propisuje maksimalne koncentracije indikatorskih organizama, ali i ograničavajuće koncentracije teških metala i drugih toksičnih tvari o kojima se vodi odgovarajuća dokumentacija i pišu potrebna izvješća.

Prema Steffen i sur. (1998) učinak smanjenja patogena tijekom anaerobne digestije je značajan za bakterije, manji za viruse i slab za jajašca parazita. Budući da je temperatura važan parametar koji kontrolira patogene, termofilna digestija značajno poboljšava njihovo smanjenje i postiže da patogeni budu gotovo odsutni u digestatu. Sastav sirovine, tlo, klima i zakonski propisi mogu utjecati na potrebu za naknadnom obradom digestata i na mogućnost njegove kasnije primjene na poljoprivrednom zemljištu.

2.4.6. Kodigestija

U posljednje vrijeme kodigestija je privukla mnogo pažnje jer je to jedan od zanimljivih načina poboljšanja prinosa AD. Većina istraživanja kodigestije provedena je u šaržnim procesima (Sárvári Horváth i sur., 2016). Kodigestija može poboljšati AD zbog različitih karakteristika sirovina

koje se zajedno tretiraju. Time dolazi do sinergističkog djelovanja koje povećava prinos metana jer je uravnotežen sastav hranjive podloge, a ponekad dolazi i do odgovarajućeg povećanja udjela vlage potrebne u digestoru. U nekim slučajevima zabilježeno je da ovakvi sinergijski učinci omogućuju povećanje iskorištenja metana (Y_{CH_4}) do 43% u odnosu na metanske potencijale pojedinačnih supstrata. Proizvodnja bioplina i stabilnost procesa uvelike ovise o sastavu otpada, uvjetima provođenja procesa i aktivnosti prisutne mikrobne zajednice pa uz određene omjere miješanja pri kodigestiji također može doći do antagonističkih interakcija, što smanjuje prinos metana (Sárvári Horváth i sur., 2016).

Brojne vrste nepoljoprivrednog organskog otpada uvode se u reaktore za anaerobnu digestiju na farmama kao kosupstrati koji se razgrađuju u kombinaciji sa životinjskim gnojem kao prevladavajućim supstratom. Primijenjene dodatne sirovine uglavnom potječu iz poljoprivrede i prehrambene industrije te iz naselja (biogeni otpad), a tipični primjeri su (Steffen i sur., 1998):

- ostaci hrane iz velikih kuhinja, bolnica itd.;
- flotacijski mulj (engl. flotation slimes), mulj dobiven odvajanjem masti, iskorišteno jestivo ulje;
- životinjski otpad iz klaonica i kafilerija (krv, burag i sadržaj želuca, masnoća);
- organski otpad iz prehrambene industrije (ostaci voća i povrća, džibra, otpadne vode od proizvodnje maslinovog ulja, otpad od prerade ribe);
- organski otpad iz tekstilne industrije (otpadne vode);
- organski otpad iz farmaceutske industrije;
- izdvojena organska frakcija čvrstog komunalnog otpada (OFMSW).

Glavne karakteristike nekih sirovina istraženih u laboratorijskom i pilot-mjerilu navedene su u Prilogu 2 (Steffen i sur., 1998).

Mnoge vrste industrijskog otpada koriste se kao aktivatori proizvodnje metana (engl. „methane boosters“), zbog svog ekstremno velikog metanskog potencijala (Al Seadi i sur., 2013). Među njima su riblje ulje (30–50% lipida), sojino ulje/margarin (90% biljno ulje), alkohol (40%), glicerin i zemlja za bijeljenje (koristi se u fazi bijeljenja tijekom rafinacije jestivih ulja te se adsorpcijom na zemlju za bijeljenje iz ulja uklanjaju nepoželjne komponente poput pigmenata, vodikovog peroksida, kontaminanata i dr.)

3. ZAKLJUČAK

Na temelju činjenica iznesenih u teorijskom dijelu mogu se donijeti ovi zaključci:

1. Glavni proizvod anaerobne digestije je bioplin, a sporedni proizvod je digestat koji se koristi kao gnojivo. Bioplin se uglavnom koristi za proizvodnju električne energije i topline, a u nekim slučajevima se pročišćava da bi se dobio biometan koji se koristi u mreži prirodnog plina, kao gorivo za motore s unutarnjim sagorijevanjem ili kao polazna kemikalija za kemijsku industriju.
2. Odgovarajući odabir obnovljivih sirovina za proizvodnju bioplina anaerobnom digestijom i njihovih kombinacija za kodigestiju važan je da bi se postigli što većih prinosi bioplina. Pritom se uzimaju u obzir dizajn i način rada bioreaktora, bakterijska fiziologija, očekivana kvaliteta i upotreba bioplina i digestata kao krajnjih proizvoda te ekonomski čimbenici i pravni okvir.
3. U literaturi postoji više različitih podjela sirovina za anaerobnu digestiju, a u ovom radu je iznesena podjela u ovih pet kategorija: (1) izmet, gnoj i gnojnica dobiveni tijekom uzgoja životinja; (2) silaža i obnovljive lignocelulozne sirovine; (3) organski nusproizvodi prehrambene industrije i klaonica; (4) biorazgradiva frakcija čvrstog komunalnog otpada i (5) mikrobna biomasa.
4. Postoje značajne varijacije kvalitativnog i kvantitativnog sastava, homogenosti, dinamike fluida i biorazgradivosti sirovina za anaerobnu digestiju.
5. U sirovinama također mogu biti prisutni sastojci koji ometaju ili inhibiraju anaerobnu digestiju, te ih je potrebno ukloniti prije procesa anaerobne digestije ukoliko je to moguće.

4. POPIS LITERATURE

- Abatzoglou N., Boivin S. (2009) A review of biogas purification processes. *Biofuels Bioproducts & Biorefining-BIOFPR* **3**(1):42–71.
- Anonymous 1 (2020) Djetelina lucerka, <<http://www.homeo-herb.com/djetelina-lucerka/>> Pristupljeno 15. lipnja 2020.
- Achinas S., Achinas V., Euverink G. J. W. (2017) A Technological Overview of Biogas Production from Biowaste. *Engineering* **3**: 299–307.
- Al Seadi T., Rutz D., Prassl H., Köttner M., Finsterwalder T., Volk S., Janssen R. (2008) Priručnik za bioplin. str. 17, 18, 22. <https://www.big-east.eu/croatia/handbook/Prirucnik_za_bioplin_w%5B1%5D.pdf> Pristupljeno 11. studenog 2020.
- Al Seadi T., Janssen R., Drosch B. (2013) Biomass resources for biogas production. U: Woodhead Publishing Series in Energy: Number 52, The biogas handbook: Science, production and applications. Edited by A. Wellinger, J. Murphy, D. Baxter. Woodhead Publishing Limited, Oxford, str. 19-51.
- Akcijski program zaštite voda od onečišćenja uzrokovanog nitratima poljoprivrednog podrijetla (2017) *Narodne novine* **60** (NN 60/17) <https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2017_06_60_1368.html> Pristupljeno 15. lipnja 2020.
- Antonelli J., Lindino C. A., de Azevedo J. C. R., de Souza S. N. M., Cremonez P. A., Rossi E. (2016) Biogas production by the anaerobic digestion of whey. *Revista de Ciências Agrárias* **39**(3): 463-467.
- Awe O.W., Zhao Y., Nzihou A., Minh D.P., Lyczko N. (2017) A review of biogas utilisation, purification and upgrading technologies. *Waste and Biomass Valorization* **8**(2): 267–283.
- Bagi Z, Ács N, Böjti T, Kakuk B, Rákhely G, Strang O, Szuhaj M, Wirth R, Kovács KL (2017) Biomethane: The energy storage, platform chemical and greenhouse gas mitigation target. *Anaerobe* **46**: 13–22.
- Bilandžija N (2014) Perspective and potential use of *Miscanthus x giganteus* culture in Croatia. *Inženjerstvo okoliša* **1**(2): 81–87.
- Bilandžija N, Jurišić V, Voća N, Leto J, Matin A, Grubor M, Krička T (2017) Energy valorization of *Miscanthus x giganteus* biomass: a case study in Croatia. *Journal on Processing and Energy in Agriculture* **21**(1): 32–36.

- Buljubašić, M. (2012) Mogućnosti korištenja lignoceluloznih sirovina poljoprivrednog porijekla u Republici Hrvatskoj. *Završni rad*, Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet.
- Chattopadhyay S., Mukerji A., Sen R. (2009) Biofuels. U: *Biotechnology for agro-industrial residues utilisation*, Nigam P. S., Pandey A., ur., Springer Netherlands, 61-76.
- Deublein D., Steinhauser A. (2008) *Biogas from Waste and Renewable Resources. An introduction*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. str. 57-77.
- Đurđević D, Blečić P, Lenić K (2018) Energy potential of digestate produced by anaerobic digestion in biogas power plants: The case study of Croatia. *Environmental Engineering Science* **35**: 1286–1293.
- Đurđević, P. (2019) Opskrba lignoceluloznim sirovinama i njihovo skladištenje. *Završni rad*, Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet.
- EBA (2019) EBA (European Biogas Association) EBA Statistical report 2019: European Overview. <<https://www.europeanbiogas.eu/eba-statistical-report-2019-european-overview/>>
Pristupljeno 1. svibnja 2020.
- Faulkner, J.W. (2013) Managing Silage Leachate. <<https://cdn.sare.org/wp-content/uploads/20171204135624/999444managing-silage-leachate-fact-sheet-color.pdf>>
Pristupljeno 1. svibnja 2020.
- Gebrehanna M.M., Gordon R.J., Madani A., VanderZaag A.C., Wood J.D. (2014) Silage effluent management: A review. *Journal of Environmental Management* **143**: 113-122.
- Hoyer K., Hultheberg C., Svensson M., Jernberg J., Nørregård Ø. (2016) Biogas Upgrading - Technical Review. Energiforsk. 2016. http://vav.griffel.net/filer/C_Energiforsk2016-275.pdf.
Pristupljeno 15. svibnja 2020.
- HROTE (2018) Hrvatski operator tržišta energije, HROTE - Povlaštene proizvođači s kojima je HROTE sklopio ugovor o otkupu električne energije, a čija su postrojenja u sustavu poticanja. <<https://www.hrote.hr/ugovaranje>> Pristupljeno 15. studenog 2019.
- Hublin A. (2012) Razvoj procesa i modeliranje anaerobne razgradnje sirutke. Doktorska disertacija. Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, srpanj 2012.
- Irmak S. (2017). Biomass as raw material for production of high-value products. U: *Biomass volume estimation and valorization for energy*, Jaya Shankar Tumuluru, ur., InTech, <<http://www.intechopen.com/books/biomass-volume-estimation-and-valorization-for->

- [energy/biomass-as-raw-material-for-production-of-high-value-products](#)> Pristupljeno 15. studenog 2019.
- Kos Grabar Robina V, Havelka J, Tomšić Ž (2016) Analysis and recommendations for the establishment of biomethane production in Croatia. Conference proceedings: Mediterranean Conference on Power Generation, Transmission, Distribution and Energy Conversion (MedPower 2016), Belgrade, Serbia, pp. 1-8.
- Krička, T., Voća, N., Jurišić, V. (2009) Pojmovnik bioplina. priručnik, Zagreb: Grad Zagreb, Gradski ured za poljoprivredu i šumarstvo, str 39, 40. <https://bib.irb.hr/datoteka/429441.Pojmovnik_bioplina_-_Prirucnik.pdf> Pristupljeno 15. lipnja 2020.
- Krička T, Marin A, Bilandžija N, Jurišić V, Antonović A, Voća N, Grubor M (2017) Biomass valorisation of *Arundo donax* L., *Miscanthus x giganteus* and *Sida hermaphrodita* for biofuel production. *International Agrophysics* **31**: 575–581.
- Kummamuru B. (2017) WBA Global Bioenergy Statistics 2017. Stockholm, Sweden: World Bioenergy Association (WBA) <http://worldbioenergy.org/uploads/WBA%20GBS%202017_hq.pdf> Pristupljeno 1. svibnja 2020.
- Marić, V. (2009) Tehnologija piva. Karlovac: Veleučilište u Karlovcu, str 33, 51, 57, 63, 70 – 74.
- Marić V. (2000) Biotehnologija i sirovine, Stručna i poslovna knjiga, Zagreb. str. 16, 87, 88.
- Milledge J. J., Nielsen B. V., Maneein S., Harvey P. J. (2019) A brief review of anaerobic digestion of algae for bioenergy. *Energies* **12**: 1166.
- Moghaddam E. A., Ahlgren S., Nordberg Å. (2016) Assessment of novel routes of biomethane utilization in a life cycle perspective. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* **4**: 89.
- Odluka o donošenju Plana gospodarenja otpadom Republike Hrvatske za razdoblje 2017. - 2022. godine (2017) *Narodne novine* 3 (NN 3/2017) <https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2017_01_3_120.html> Pristupljeno: 22. veljače 2020.
- Palonen, H. (2004) Role of lignin in the enzymatic hydrolysis of lignocellulose. Dissertation for the degree of doctor of technology VTT Technical Research Centre Of Finland. <<http://www.vtt.fi/inf/pdf/publications/2004/P520.pdf>. > Pristupljeno 15. svibnja 2020.
- Petersson A., Wellinger A. (2009) Biogas upgrading technologies–developments and innovations. IEA Bioenergy. <https://www.iea-biogas.net/files/daten-redaktion/download/publi-task37/upgrading_rz_low_final.pdf.> Pristupljeno 15. svibnja 2020.

- Petravić-Tominac V, Zechner-Krpan V, Srećec S, Šantek B, Špoljarić D, Valpotić H, Popović M, Valpotić I (2009) Iskorišteni pivski kvasac - sirovina za izdvajanje beta-glukana primjenjivog u biotehnologiji i biomedicini. *Veterinarska stanica* **40**: 65-78.
- Petravić-Tominac V., Nastav, N., Buljubašić M., Šantek B., (2020) Current state of biogas production in Croatia. *Energy, Sustainability and Society* (2020) **10**: 8.
- Pravilnik o dobroj poljoprivrednoj praksi u korištenju gnojiva (NN 56/08) <https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2008_05_56_1937.html> Pristupljeno 15. svibnja 2020.
- Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19) <https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_07_71_1507.html> Pristupljeno 15. svibnja 2020.
- Rentizelas A.A. (2016) Biomass storage. U: *Biomass Supply Chains for Bioenergy and Biorefining*, Holm-Nielsen J.B., Ehimen E.A., ur., Woodhead Publishing Series in Energy: Number 94. Elsevier Ltd. 2016: str. 127–142.
- Salvi O., Chaubet C., Evanno S. (2012) Improving the Safety of Biogas Production in Europe. *Revista de Ingeniería*. **37**: 57 – 65.
- Sarker S., Lamb J. J., Hjelme D. R., Lien K. M. (2019) A Review of the role of critical parameters in the design and operation of biogas production plants. *Applied Sciences* **9**(9): 1915.
- Sárvári Horváth I., Tabatabaei M., Karimi K., Kumar R. (2016) Recent updates on biogas production - a review. *Biofuel Research Journal* **3**(2): 394-402.
- Scholwin F., Grope J., Clinkscales A., Boshell F., Saygin D., Salgado A., Seleem A. (2018) Biogas for road vehicles: Technology brief, International Renewable Energy Agency (IRENA) 2018, Abu Dhabi. <https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2017/Mar/IRENA_Biogas_for_Road_Vehicles_2017.pdf> Pristupljeno 15. svibnja 2020.
- Steffen, R.; Szolar, O. and Braun, R. (1998) Feedstocks for Anaerobic Digestion, Institute for Agrobiotechnology Tulln University of Agricultural Sciences Vienna str. 2, 3, 7-25. <<https://pdfs.semanticscholar.org/293e/a2a9a8d8315548b8d749f60e4b28378d9dfa.pdf>> Pristupljeno 14. studenog 2019.
- Sun Q., Li H., Yan J., Liu L., Yu Z., Yu X. (2015) Selection of appropriate biogas upgrading technology - a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **51**: 521-532.

- Šantek, B. (2019) Proizvodnja bioplina iz obnovljivih sirovina (nerecenzirana predavanja). <http://www.pbf.unizg.hr/zavodi/zavod_za_biokemijsko_inzenjerstvo/laboratorij_za_bi_im_i_tsp/proizvodnja_bioplina_iz_obnovljivih_sirovina> Pristupljeno 15. svibnja 2020.
- Šljivac D., Šimić, Z. (2009) Obnovljivi izvori energije. <https://repozitorij.mev.hr/islandora/object/mev%3A471/datastream/PDF/view>> Pristupljeno 26. svibnja 2020.
- Torrijos M. (2016) State of Development of biogas production in Europe. *Procedia Environmental Sciences* **35** (2016) 881 – 889.
- Valijanian E., Tabatabaei M., Aghbashlo M., Sulaiman A., Chisti Y. (2018) Biogas Production Systems. U: Biogas Fundamentals, Process, and Operation. Tabatabaei M., Ghanavati H., ur., Springer International Publishing AG, part of Springer Nature 2018, str. 95-116.
- Verbeeck K., Buelens L.C., Galvita V.V., Marin G.B., Van Geem K.M., Rabaey K. (2018) Upgrading the value of anaerobic digestion via chemical production from grid injected biomethane. *Energy & Environmental Science* **11**(7): 1788–1802.
- Weiland P (2010) Biogas production: Current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology* **85**(4): 849–60.
- Zakon o obnovljivim izvorima energije i visokoučinkovitoj kogeneraciji (NN 100/2015) <https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2015_09_100_1937.html> Pristupljeno: 22. veljače 2020.
- Zakon o održivom gospodarenju otpadom (NN 94/2013, 73/2017, 14/2019, 98/2019) <<https://www.zakon.hr/z/657/Zakon-o-odr%C5%BEivom-gospodarenju-otpadom>> Pristupljeno: 22. veljače 2020.
- Zheng Y, Zhao J, Xu F, Li Y (2014) Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. *Progress in Energy and Combustion Science* **42**: 35–53.
- Zupančić G. D., Panjičko M., Zelić B. (2017) Biogas production from brewer's yeast using an anaerobic sequencing batch reactor. Biogas Production from Brewer's Yeast, Food Technol. Biotechnol. **55**(2): 187–196.

Prilog 1. Pripadajući iznos UG* po pojedinoj vrsti domaće životinje (Akcijski program zaštite voda od onečišćenja uzrokovanog nitratima poljoprivrednog podrijetla, 2017, NN 60/17).

Domaća životinja	UG/domaćoj životinji
Goveda starija od 24 mjeseca	1,0
Goveda starosti od 12 do 24 mjeseca	0,6
Goveda starosti od 6 do 12 mjeseca	0,3
Rasplodni bikovi	1,4
Telad	0,15
Konji	1,2
Ždrebadi	0,5
Ovce i koze	0,10
Janjad, jarad	0,05
Krmače	0,3
Nerasti	0,4
Svinje u tovu od 25 do 130 kg	0,15
Odojci	0,02
Kokoši nesilice	0,004
Tovni pilići	0,0025
Purani	0,02
Kunići i pernata divljač	0,002

*UG - uvjetno grlo

Prilog 2. Primjeri različitih kosupstrata za anaerobnu digestiju (Steffen i sur., 1998).

Sirovina	Ukupne krute tvari (%)	Hlapive krute tvari (% TS-a)	Prinos bioplina (m³/kg VS-a)
životinjska krv	9,7	95	0,65
Homogenizirani trupovi životinja	33,6-38,8	90-93	1,14
sadržaj rumena	14,3	88,5	0,35
sadržaj crijeva i želuca	16,5	82,5	0,68
životinjska mast (iz kafilerija)	89-90	90-93	1,00
ostaci hrane	26,2	90-97	0,48
pokvarena jaja	27,1	92	0,97
fermentacijski ostaci	1,8	98*	0,78

* kemijska potreba za kisikom, KPK (g/L) (engl. chemical oxygen demand, COD)

Izjava o izvornosti

Izjavljujem da je ovaj završni rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

Karla Miličević

Ime i prezime studenta