

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
i
Institut Ruđer Bošković, Zagreb

Poslijediplomski interdisciplinarni sveučilišni studij
Zaštita prirode i okoliša

Đurđica Kovačić

**RAZVOJ PROCESA PREDOBRADE LIGNOCELULOZNIH MATERIJALA
TOPLINOM I ELEKTRIČNIM POLJEM U SVRHU PRIMJENE U PROIZVODNJI
BIOPLINA ANAEROBNOM KODIGESTIJOM S GOVEĐOM GNOJOVKOM**

Doktorska disertacija

Osijek, 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Institut Ruđer Bošković, Zagreb
Poslijediplomski interdisciplinarni sveučilišni studij
Zaštita prirode i okoliša

Doktorska disertacija

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Poljoprivreda

RAZVOJ PROCESA PREDOBRADE LIGNOCELULOZNIH MATERIJALA TOPLINOM I ELEKTRIČNIM POLJEM U SVRHU PRIMJENE U PROIZVODNJI BIOPLINA ANAEROBNOM KODIGESTIJOM S GOVEĐOM GNOJOVKOM

Durdica Kovačić, dipl. ing.

Doktorska disertacija je izrađena u: Laboratoriju za biomasu i obnovljive izvore energije Poljoprivrednog fakulteta u Osijeku

Mentor: dr. sc. Davor Kralik, redovni profesor, Poljoprivredni fakultet u Osijeku

Komentorica: dr. sc. Marina Tišma, izvanredna profesorica, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek

Sažetak doktorske disertacije:

Cilj rada bio je razviti proces toplinske predobrade i predobrade električnim poljem (tri različita lignocelulozna supstrata kukuruzovine, slame soje i stabljike suncokreta) u svrhu unaprjeđenja procesa proizvodnje bioplina. Također, cilj je bio izraditi ukupnu energetska bilancu procesa na temelju utroška energije za predobradu i energije proizvedene anaerobnom kodigestijom u vidu metana kojom će se procijeniti isplativost predobrade. Izračunato je da istraživani lignocelulozni supstrati posjeduju veliki neiskorišten potencijal za proizvodnju bioplina, a ostaju na tlu nakon žetve kultura koje su među najzastupljenijim u ratarskoj proizvodnji u Hrvatskoj i u svijetu. Statističkom obradom podataka nakon provedene predobrade i anaerobne kodigestije utvrđene su statistički značajne razlike u prinosu bioplina i metana za sve tri vrste istraživanih lignoceluloznih supstrata. Zaključeno je kako je nakon predobrade lignoceluloznih supstrata toplinom i električnim poljem moguće ostvariti učinkovitiji proces anaerobne kodigestije odnosno povećati prinos bioplina i metana lignoceluloznih supstrata uz pozitivnu energetska bilancu ukupnog procesa.

Broj stranica: 149

Broj slika: 69

Broj tablica: 43

Broj literaturnih navoda: 253

Jezik izvornika: hrvatski

Ključne riječi: anaerobna kodigestija, bioplin, energetska bilanca, lignocelulozni supstrati, predobrada električnim poljem, toplinska predobrada.

Datum obrane: 10. studenog 2017. godine

Povjerenstvo za obranu:

1. prof. dr. sc. Bojan Stipešević
2. izv. prof. dr. sc. Slavko Rupčić
3. izv. prof. dr. sc. Mirela Planinić
4. doc. dr. sc. Davor Vinko

Rad je pohranjen u: Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici Zagreb, Ul. Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb; Gradskoj i sveučilišnoj knjižnici Osijek, Europska avenija 24, Osijek; Sveučilištu Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Trg sv. Trojstva 3, Osijek

BASIC DOCUMENTATION CARD

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek
Ruder Bošković Institute, Zagreb
Postgraduate Interdisciplinary University Doctoral Study of
Environmental Protection and Nature Conservation

PhD thesis

Scientific Area: Biotechnical Sciences

Scientific Field: Agronomy

DEVELOPMENT OF THE LIGNOCELLULOSE PRETREATMENT BY HEAT AND ELECTRIC FIELD FOR BIOGAS PRODUCTION BY ANAEROBIC CO-DIGESTION WITH COW MANURE

Durdica Kovačić, Bsc.

Thesis performed at: Faculty of Agriculture in Osijek, J. J. Strossmayer University of Osijek

Supervisor: Davor Kralik, PhD, Full Professor, Faculty of Agriculture in Osijek, J. J. Strossmayer University of Osijek

Co-supervisor: Marina Tišma, PhD, Associate Professor, Faculty of Food Technology Osijek, J. J. Strossmayer University of Osijek

Summary

The aim of this research was to develop a process of heat and electric field pretreatment (using three different lignocellulosic substrates of corn stover, soybean straw and sunflower stalks) for the purpose of improving the biogas production process. In addition, the energy balance of the total process was calculated based on the energy consumption during pretreatment and the energy produced by anaerobic codigestion in the form of methane in order to evaluate the efficiency of the pretreatment process. It has been estimated that lignocellulosic substrates possess a large unused potential for biogas production but remain in the field after the harvesting of arable crops that are among the most prominent in crop production in Croatia and in the world. Statistical analysis has revealed significant differences in the biogas and/or methane yield after pretreatment of all three investigated lignocellulosic substrates and their subsequent anaerobic co-digestion. The conclusion was that after heat and electric field pretreatment of lignocellulosic substrates it is possible to achieve a more efficient anaerobic co-digestion process with respect to higher biogas and/or methane yield and a positive energy balance of the total process.

Number of pages: 149

Number of figures: 69

Number of tables: 43

Number of references: 253

Original in: Croatian

Key words: anaerobic co-digestion, biogas, electric field pretreatment, energy balance, heat pretreatment lignocellulosic substrates.

Date of the thesis defense: 10 November 2017

Reviewers:

1. Professor Bojan Stipešević, PhD
2. Associate professor Slavko Rupčić, PhD
3. Associate professor Mirela Planinić, PhD
4. Docent, Davor Vinko, PhD

Thesis deposited in: National and University Library in Zagreb, Ul. Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb; City and University Library of Osijek, Europska avenija 24, Osijek; Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Trg sv. Trojstva 3, Osijek

Tema rada prihvaćena je na sjednici Sveučilišnog vijeća za sveučilišne poslijediplomske studije dana 27. lipnja 2017. godine.

Ocjena teme doktorskog rada prihvaćena je na sjednici Sveučilišnog vijeća za sveučilišne poslijediplomske studije dana 6. srpnja 2017. godine

SAŽETAK

Cilj rada bio je razviti proces toplinske predobrade i predobrade električnim poljem (tri različita lignocelulozna supstrata kukuruzovine, slame soje i stabljike suncokreta) u svrhu unaprijeđenja procesa proizvodnje bioplina. Također, cilj je bio izraditi ukupnu energetska bilancu procesa na temelju utroška energije za predobradu i energije proizvedene anaerobnom kodigestijom u vidu metana kojom će se procijeniti isplativost predobrade.

Izračunato je da istraživani lignocelulozni supstrati posjeduju veliki neiskorišten potencijal za proizvodnju bioplina, a ostaju na tlu nakon žetve kultura koje su među najzastupljenijim u ratarskoj proizvodnji u Hrvatskoj i u svijetu. Raspoloživost žetvenih ostataka za proizvodnju bioenergije (tehnički potencijal) pojedine kulture moguće je izračunati iz ukupne godišnje proizvodnje i uz pomoć žetvenog indeksa te uz pretpostavku da oko 30 % žetvenih ostataka mora ostati na polju za zaštitu tla, da je oko 30 % namijenjeno za uzgoj stoke i potrebe u hortikulturi, a da ostalih 30-ak % može biti iskorišteno kao tehnički potencijal. Iz dostupnih podataka za period od 5 godina (2011. - 2015.) izračunate su raspoložive količine žetvenih ostataka u Republici Hrvatskoj te je utvrđeni tehnički potencijal kukuruza iznosio 363 793 t, soje 28 693 t i suncokreta 8 385 t. Također, prema dostupnim podacima za period od dvije godine (2014. - 2015.) izračunat je tehnički potencijal navedenih kultura u svijetu. Tehnički potencijal kukuruza iznosio je 212 milijuna t, soje gotovo 67 milijuna t i suncokreta gotovo 3 i pol milijuna t. Prema izračunatim podacima može se zaključiti kako je moguće osigurati dovoljne količine žetvenih ostataka za proizvodnju bioenergije tijekom cijele godine.

Istraživanje je provedeno u Laboratoriju za biomasu i obnovljive izvore energije na Poljoprivrednom fakultetu u Osijeku, u razdoblju od siječnja 2016. godine do svibnja 2017. godine, a odvijalo se u četiri faze. U prvoj fazi prikupljeni su lignocelulozni supstrati sa polja i doneseni u laboratorij te su osušeni i usitnjeni, dok je goveđa gnojovka korištena u svježem obliku, na način da je donesena s farme na dan početka anaerobne kodigestije. Analizirane su osnovne fizikalno-kemijske karakteristike lignoceluloznih supstrata i gnojovke. U drugoj fazi istraživanja provedena je predobrada lignoceluloznih supstrata na dva načina: a) toplinom i b) električnim poljem. Prethodno je razvijen postupak predobrade lignoceluloznih supstrata električnim poljem. Prvo su utvrđeni uvjeti pri kojima, nakon obrade lignoceluloznih supstrata električnim poljem, dolazi do razgradnje (pokazatelj da je došlo do razgradnje bio je smanjeni udio lignina nakon predobrade), a zatim je određen set parametara pri kojima će se provesti predobrada primjenom električnog polja. U trećoj fazi provedena je anaerobna kodigestija svježe goveđe gnojovke i obrađenih lignoceluloznih supstrata. U četvrtoj fazi napravljene su analize: a) fizikalno-kemijske karakteristike obrađenih lignoceluloznih supstrata, b) fizikalno-kemijske karakteristike eksperimentalnih uzoraka prije provedbe anaerobne kodigestije i c) fizikalno-kemijske karakteristike eksperimentalnih uzoraka nakon provedene anaerobne kodigestije. Lignocelulozni supstrati su dodatno obrađeni električnim poljem, analizirani pretražnim elektronskim mikroskopom, a u konačnici je izrađena i energetska bilanca ukupnog procesa predobrade i anaerobne kodigestije za lignocelulozne supstrate čiji je dodatak goveđoj gnojovki utjecao na statistički značajno povećanje prinosa bioplina i/ili metana ili su utjecali na povećanje prinosa bioplina i/ili metana za više od 10 % u odnosu na kontrolni uzorak.

Statističkom obradom podataka nakon provedene predobrade i anaerobne kodigestije utvrđene su statistički značajne razlike u prinosu bioplina i metana za sve tri vrste istraživanih lignoceluloznih supstrata. Zaključeno je kako je, nakon predobrade lignoceluloznih supstrata toplinom i električnim poljem, moguće poboljšati proces anaerobne kodigestije, odnosno povećati prinos bioplina i metana ovisno o vrsti lignoceluloznog supstrata, metodi te uvjetima predobrade i ostvariti pozitivnu energetska bilancu ukupnog procesa.

Utjecaj toplinske predobrade lignoceluloznih supstrata na statistički značajno povećanje prinosa bioplina i metana (za 6 i 9 % viši u odnosu na kontrolni uzorak), utvrđen je jedino u slučaju kukuruzovine obrađene pri $T = 175 \text{ }^{\circ}\text{C}$ i $t = 30 \text{ min}$. Iako je izračunom utvrđena negativna energetska bilanca ukupnog procesa ($- 4,58 \text{ kWh}^{-1}$), zaključak je kako ovakav način iskorištavanja kukuruzovine ne treba odbaciti jer je za predobradu moguće koristiti toplinsku energiju proizvedenu kogeneracijom te na taj način izbjeći dodatne troškove koji bi nastali prilikom utroška toplinske energije iz centralne distribucijske toplinske mreže.

Utjecaj predobrade lignoceluloznih supstrata električnim poljem na statistički značajno povećanje prinosa bioplina i metana utvrđeno je u slučaju sve tri vrste supstrata kao i za njihove frakcije (sitne i krupne).

U slučaju kukuruzovine, najveća je energetska dobit ($+ 13,30 \text{ kWh}^{-1}$) ostvarena nakon anaerobne kodigestije sitne frakcije kukuruzovine obrađene električnim poljem jakosti $E = 0,94 - 1,66 \text{ kV/cm}$ i duljini trajanja obrade $t = 30 \text{ min}$. U slučaju slame soje, najveća je energetska dobit ($+ 14,95 \text{ kWh}^{-1}$) ostvarena nakon anaerobne kodigestije sitne frakcije slame soje obrađene električnim poljem jakosti $E = 5,71 - 6,11 \text{ kV/cm}$ i duljini trajanja obrade $t = 20 \text{ s}$. U slučaju stabljika suncokreta, najveća je energetska dobit ($+ 15,25 \text{ kWh}^{-1}$) ostvarena nakon anaerobne kodigestije stabljika suncokreta obrađenih električnim poljem jakosti $E = 0,90 - 1,60 \text{ kV/cm}$ i duljini trajanja obrade $t = 30 \text{ min}$.

Ključne riječi: anaerobna kodigestija, bioplin, energetska bilanca, lignocelulozni supstrati, predobrada električnim poljem, toplinska predobrada.

ABSTRACT

The aim of this research was to develop a process of heat and electric field pretreatment (using three different lignocellulosic substrates of corn stover, soybean straw and sunflower stalks) for the purpose of improving the biogas production process. In addition, the energy balance of the total process was calculated based on the energy consumption during pretreatment and the energy produced by anaerobic codigestion in the form of methane in order to evaluate the efficiency of the pretreatment process. It has been estimated that lignocellulosic substrates possess a large unused potential for biogas production but remain in the field after the harvesting of arable crops that are among the most prominent in crop production in Croatia and in the world.

The availability of harvest residues for the production of bioenergy (technical potential) of a particular crop is possible to be calculated from the total annual production multiplied by harvest index value, and with the assumption that approximately 30 % of harvest residues remain in the field for soil protection, approximately 30 % is needed for livestock support and horticultural purposes, while the rest of harvest residues can be used as technical potential. Based on available data a calculation was made for Croatia for a period of 5 years (2011 - 2015) and technical potential of corn stover is estimated at 363 793 t, soybean straw at 28 693 t and sunflower stalks at 8 385 t. In addition, based on available data for the world production of the above mentioned crop cultures for the period of two years (2014 - 2015), the technical potential of corn stover was estimated at 212 million t, soybean straw at nearly 67 million t, and sunflower stalks at nearly 3,5 million t. According to the calculated data, it can be concluded that it is possible to provide sufficient quantities of these harvest residues for the production of bioenergy through the year.

The research was conducted in the Laboratory for Biomass and Renewable Energy (Faculty of Agriculture, University J. J. Strossmayer in Osijek) in the period from January 2016 to May 2017, and was performed through four stages. In the first stage, lignocellulosic substrates (corn stover, soybean straw and sunflower stalks) were collected from the field and brought to the laboratory where they were dried and chopped, while dairy cow manure was used always in fresh form by being taken from the farm on the day of the beginning of anaerobic co-digestion. Each lignocellulosic substrate and manure was analyzed for basic physico-chemical properties. In the second stage, pretreatment of lignocellulosic substrates was performed employing: a) heat and b) electric field. Previously, a procedure for pretreatment of lignocellulosic substrates by electric field was developed. First, the conditions were determined under which degradation occurs, after pretreatment of lignocellulosic substrates employing the electric field (an indicator of degradation was a lower lignin content in pretreated substrate), afterwards a set of parameters for the pretreatment of lignocellulosic substrates was determined. In the third stage, anaerobic co-digestion of pretreated lignocellulosic substrates and fresh dairy cow manure was conducted. In the fourth stage, the following analyses were performed: a) determination of physico-chemical properties of pretreated lignocellulosic substrates, b) determination of physico-chemical properties of experimental samples prior to anaerobic co-digestion, and c) determination of physico-chemical properties of experimental samples after anaerobic co-digestion. In addition, lignocellulosic substrates that were pretreated employing an electric field were analyzed by

scanning electron microscopy, and also the energy balance of the total process (pretreatment and anaerobic co-digestion of lignocellulosic substrates) was calculated for lignocellulosic substrates whereby their addition to manure had an impact to a statistically significant biogas and/or methane yield increase, or had an impact to a biogas and/or methane yield increase by more than 10 % with respect to the control sample.

After the conducted pretreatment and anaerobic co-digestion, the statistical data analysis showed statistically significant differences in biogas and/or methane yield for all three lignocellulosic substrates. It was concluded that, after the pretreatment of lignocellulosic substrates employing heat and electric field, it is possible to improve the anaerobic co-digestion process with reference to higher biogas and/or methane yield depending on the type of lignocellulosic substrate, pretreatment method and conditions employed during pretreatment, and to achieve positive energy balance of the total process.

The effect of heat pretreatment of lignocellulosic substrates to a statistically significant increase of biogas and/or methane yield (6 and 9 % higher in comparison to the control sample), was determined only in the case of corn stover pretreated at $T = 175$ °C for $t = 30$ min. Although the thermal pretreatment of corn stover did not yield a positive energy balance (- 4,58 kWh t^{-1}), this kind of corn stover pretreatment should not be ignored because the heat that is needed for pretreatment can be exploited from a cogeneration plant and thus additional costs that incur during pretreatment when heat from central distribution network is employed can be avoided.

The effect of pretreatment employing electric field of lignocellulosic substrates to a statistically significant increase of biogas and/or methane yield was determined for all three lignocellulosic substrates and their fractions (fine and coarse).

In the case of corn stover, the highest net energy gain (+ 13,30 kWh t^{-1}) was achieved after anaerobic co-digestion of fine fraction pretreated employing the electric field strength $E = 0,94 - 1,66$ kV/cm and the duration of pretreatment $t = 30$ min. In the case of soybean straw, the highest net energy gain (+ 14,95 kWh t^{-1}) was achieved after anaerobic co-digestion of fine fraction pretreated employing the electric field strength $E = 5,71 - 6,11$ kV/cm and the duration of pretreatment $t = 20$ s. In the case of sunflower stalks, the highest net energy gain (+ 15,25 kWh t^{-1}) was achieved after anaerobic co-digestion of sunflower stalks pretreated employing the electric field strength $E = 0,90 - 1,60$ kV/cm and the duration of pretreatment $t = 30$ min.

Key words: anaerobic co-digestion, biogas, electric field pretreatment, energy balance, heat pretreatment lignocellulosic substrates.

*Tri su puta do mudrosti. Prvi je razmišljanje – taj je najplemenitiji.
Drugi je oponašanje – taj je najlakši. Treći je iskustvo – taj je najteži.*

~Konfucije~

Mojaj obitelji

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	4
2.1. Politika poticanja uporabe biogoriva	4
2.2. Definicija i podjela biogoriva	5
2.3. Biomasa - osnova za proizvodnju biogoriva	7
2.4. Tehnologije proizvodnje energije iz biomase	8
2.5. Proces anaerobne digestije	9
2.6. Parametri koji utječu na proces anaerobne digestije	9
2.6.1. Vrsta supstrata	9
2.6.1.1. Raspoložive količine žetvenih ostataka u Republici Hrvatskoj, EU i svijetu	11
2.6.1.2. Procjena mogućnosti proizvodnje energije iz otpada iz stočarstva u Republici Hrvatskoj i Europskoj Uniji	13
2.6.1.3. Proizvodnja bioplina u Republici Hrvatskoj i Europskoj Uniji	14
2.6.2. Temperatura	14
2.6.3. pH vrijednost	15
2.6.4. Intenzitet miješanja	15
2.6.5. Prisutnost inhibitora	16
2.7. Lignocelulozna biomasa	16
2.8. Predobrada lignocelulozne biomase	17
2.8.1. Nastanak inhibitornih spojeva tijekom predobrade lignocelulozne biomase	17
2.8.2. Osnovni tipovi inhibitornih spojeva koji nastaju predobradom lignocelulozne biomase	17
2.9. Metode predobrade lignocelulozne biomase	18
2.9.1. Fizikalne metode predobrade	19
2.9.2. Kemijske metode predobrade	22
2.9.3. Biološka predobrada	25
3. MATERIJALI I METODE	28

3.1. Materijali	28
3.1.1. Kemikalije	28
3.1.2. Lignocelulozni supstrati	29
3.1.3. Goveđa gnojovka.....	30
3.2. Fizikalno-kemijske analize supstrata	30
3.2.1. Određivanje pH vrijednosti	30
3.2.2. Određivanje udjela suhe tvari.....	30
3.2.3. Određivanje udjela hlapljive organske tvari i pepela	30
3.2.4. Određivanje udjela ukupnog organskog ugljika.....	30
3.2.5. Određivanje udjela ukupnog dušika	31
3.2.6. Određivanje C/N omjera	31
3.2.7. Određivanje kemijske potrošnje kisika	31
3.2.8. Određivanje koncentracije topljivih šećera iz lignoceluloznih supstrata.....	31
3.2.9. Određivanje udjela kiselinski netopivog Klason-ovog lignina u lignoceluloznim supstratima	32
3.2.10. Određivanje udjela celuloze u lignoceluloznim supstratima.....	32
3.2.11. Određivanje udjela kiselih detergenskih vlakana (ADF), neutralnih detergenskih vlakana (NDF) i kiselog detergent lignina (ADL) u lignoceluloznim supstratima.....	32
3.3. Predobrada lignoceluloznih supstrata.....	33
3.3.1. Predobrada lignoceluloznih supstrata toplinom	34
3.3.2. Predobrada lignoceluloznih supstrata električnim poljem	35
3.4. Provedba procesa anaerobne kodigestije smjese goveđe gnojovke i lignoceluloznih supstrata obrađenih toplinom i električnim poljem.....	40
3.5. Analiza kemijskog sastava bioplina	44
3.6. Statistička obrada podataka	44
3.7. Analiza lignoceluloznih supstrata pretražnim elektronskim mikroskopom	44
3.8. Postupak izračuna ukupno utrošene energije za predobradu lignoceluloznih supstrata električnim poljem.....	45
3.9. Energetska bilanca.....	46

4. REZULTATI.....	47
4.1. Analiza osnovnih fizikalno-kemijskih karakteristika lignoceluloznih supstrata i gnojovke	47
4.1.1. Lignocelulozni supstrati	47
4.1.2. Goveđa gnojovka.....	50
4.2. Jakost električnog polja primjenjena pri obradi lignoceluloznih supstrata	51
4.3. Provedba procesa anaerobne kodigestije.....	51
4.3.1. Provedba procesa anaerobne kodigestije smjese goveđe gnojovke i lignoceluloznih supstrata obrađenih toplinom	51
4.3.1.1. Proizvodnja bioplina	52
4.3.1.2. Prinosi bioplina i metana.....	57
4.3.1.3. C/N omjer.....	58
4.3.1.4. Razgradnja organske tvari	59
4.4. Provedba procesa anaerobne kodigestije smjese goveđe gnojovke i lignoceluloznih supstrata obrađenih električnim poljem	60
4.4.1. Provedba procesa anaerobne kodigestije smjese goveđe gnojovke i lignoceluloznih supstrata obrađenih električnim poljem uz primjenu električnog napona $U = 200 - 365 \text{ V}$.	61
4.4.1.1. Proizvodnja bioplina	61
4.4.1.2. Prinosi bioplina i metana.....	67
4.4.1.3. C/N omjer.....	70
4.4.1.4. Razgradnja organske tvari	72
4.4.2. Provedba procesa anaerobne kodigestije smjese goveđe gnojovke i lignoceluloznih supstrata obrađenih električnim poljem uz primjenu električnog napona $U = 1,16 - 1,24 \text{ i } 3,00 - 3,10 \text{ kV}$	74
4.4.2.1. Proizvodnja bioplina	74
4.4.2.2. Prinosi bioplina i metana.....	78
4.4.2.3. C/N omjer.....	80
4.4.2.4. Razgradnja organske tvari	81
4.4.3. Provedba procesa anaerobne kodigestije smjese goveđe gnojovke i lignoceluloznih supstrata obrađenih primjenom električnog napona $U = 200 - 365 \text{ V}$ i $1,16 - 1,24 \text{ kV}$	82
4.4.3.1. Proizvodnja bioplina	83
4.4.3.2. Prinosi bioplina i metana.....	89

4.4.3.3. C/N omjer.....	92
4.4.3.4. Razgradnja organske tvari.....	94
4.5. Određivanje udjela lignoceluloznih komponenti i koncentracije topljivih šećera u obrađenim lignoceluloznim supstratima	96
4.6. Snimke lignoceluloznih supstrata prije i nakon provedene obrade električnim poljem utvrđene analizom pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa.....	99
4.7. Energetska bilanca.....	101
5. RASPRAVA.....	104
5.1. Analiza osnovnih fizikalno-kemijskih karakteristika lignoceluloznih supstrata i gnojovke	104
5.2. Predobrada lignoceluloznih supstrata.....	104
5.3. Provedba procesa anaerobne kodigestije smjese goveđe gnojovke i lignoceluloznih supstrata obrađenih toplinom i električnim poljem.....	106
5.4. Određivanje udjela lignoceluloznih komponenti i koncentracije topljivih šećera u obrađenim lignoceluloznim supstratima	112
5.5. Snimke lignoceluloznih supstrata prije i nakon provedene obrade električnim poljem utvrđene analizom pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa.....	114
5.6. Energetska bilanca.....	114
6. ZAKLJUČCI.....	117
7. POPIS LITERATURE	120
8. PRILOZI.....	139
8.1. Popis simbola	139
8.2. Popis skraćenica	143
8.3. Utrošena energija za predobradu lignoceluloznih supstrata.....	144
9. ŽIVOTOPIS	147

1. UVOD

Onečišćenje prirode i okoliša, potreba za smanjenjem emisija stakleničkih plinova, pitanja vezana uz zdravlje ljudi i životinja te sigurnost hrane, stalno rastući trend u potrošnji fosilnih goriva i brzorastuća gospodarstva upozoravaju na energetske i krizu ljudskog društva (Cavinato i sur. 2010). Kyoto protokol, EU Direktiva o obnovljivim izvorima energije i EU akcijski plan za biomasu bave se ovim problemima i nastoje poticati razvoj sektora obnovljivih izvora energije te time utjecati na smanjenje proizvodnje otpada, emisije stakleničkih plinova i povećanje energetske učinkovitosti što vodi ka održivoj budućnosti.

Svojim pristupanjem u punopravno članstvo u Europskoj Uniji (EU), Republika Hrvatska se obvezala postići prethodno navedene ciljeve te je bila obvezna usvojiti Nacionalni akcijski plan o obnovljivim izvorima energije. U ovom je dokumentu navedeno da će u 2020. godini kruta biomasa (drvena biomasa i biomasa iz poljoprivrede) činiti najveći udio u sektoru obnovljive energije za proizvodnju toplinske energije u Republici Hrvatskoj (MINGO, 2013). Eksploatacija poljoprivredne biomase najzastupljenija je u Osječko-baranjskoj i Vukovarsko-srijemskoj županiji, u istočnom dijelu Hrvatske. Upravo je u ovom dijelu Republike Hrvatske detaljnom analizom utvrđen najveći energetske potencijal biomase (Ćosić i sur. 2011; Voća i Hrkać, 2011).

U ovom je radu prikazana prosječna proizvodnja najzastupljenijih kultura (kukuruz, soje i suncokreta) u Republici Hrvatskoj za period od 5 godina (2011. - 2015.) te je procijenjen prosječni tehnički potencijal njihovih žetvenih ostataka. Utvrđene vrijednosti nisu zanemarive (tehnički potencijal kukuruzovine procijenjen je na 363 793 t, soje na 28 693 t, i suncokreta na 8 385 t), osobito ako se uzme u obzir da se iskorištavanjem navedene biomase s ciljem proizvodnje bioplina ne narušava gospodarenje tлом, zadovoljene su potrebe za slamom u stočarstvu i hortikulturi, da je zatvoren energetske ciklus, te da se radi o izvoru energije (sirovinama koje se koriste za proizvodnju druge generacije biogoriva) koji ne predstavlja izvor hrane za čovjeka i životinje (Naik i sur. 2010; Harrison i sur. 2014).

Proizvodnja bioplina iz gnojovki i gnojnica svinja, goveda i drugih domaćih životinja u kombinaciji s prethodno navedenim žetvenim ostacima procesom anaerobne kodigestije, izvrstan je način zbrinjavanja i iskorištavanja otpada i ostataka iz poljoprivrede (Kulišić i Par, 2009). Osim toga, ovakav način proizvodnje energije smatra se i jednom od najvažnijih alternativa u energetske sektoru jer predstavlja potpunu pretvorbu otpada u energiju (Cavinato i sur. 2010).

Bioplinska postrojenja mogu se kategorizirati prema veličini, prema vrsti supstrata koji se koristi za proizvodnju bioplina ili prema tehnologiji kojom se proizvodi bioplin. U EU postoji veliki broj poljoprivrednih bioplinskih postrojenja i ona najčešće koriste gnojovke različitih domaćih životinja i energetske bogate kosupstrate za kodigestiju poput različitih energetske nasada i usjeva, trava, silaža i ostataka iz poljoprivredne proizvodnje (Holm-Nielsen i sur. 2009). Gnojovka je bogata dušikom ali je deficitarna ugljikom te monodigestija gnojovke ne predstavlja najučinkovitije rješenje za proizvodnju bioplina. Stoga joj se najčešće dodaje biljni materijal kao kosupstrat s ciljem poboljšanja C/N omjera i smanjenja rizika od inhibicije amonijakom (Wu i sur., 2010; Wei i sur. 2014). No, usjevi koji predstavlja izvor hrane za čovjeka i životinje ne bi

smjeli biti korišteni za proizvodnju energije, osobito ne u budućnosti kada se očekuje porast potražnje za hranom. Osim toga, korištenje usjeva kao sirovine za proizvodnju biogoriva općenito, može utjecati na smanjenje bioraznolikosti te na smanjenje količine obradivih površina koje se inače koriste za proizvodnju hrane. Kako bi se izbjegli svi navedeni negativni utjecaji na prirodu, okoliš i čovjeka poželjno je, kao zamjenu za poljoprivredne usjeve, koristiti lignoceluloznu biomasu te je posljednjih godina sve izražajnije tendencija prelaska na proizvodnju druge generacije biogoriva. U drugu generaciju sirovina za proizvodnju biogoriva svrstavaju se i lignocelulozni nusprodukti iz agro-industrijske proizvodnje za koje većinom ne postoji razvijeno tržište, ostaju na tlu nakon žetve ili završavaju na odlagalištu otpada. No, tehnologije koje se koriste za proizvodnju biogoriva iz navedenih supstrata nisu ekonomski isplative i još uvijek su u fazi razvoja (Naik i sur. 2010; Dinucio i sur. 2010).

U literaturi postoji veliki broj provedenih istraživanja anaerobne kodigestije gnojovke različitih domaćih životinja i lignoceluloznih supstrata od kojih su najzastupljeniji kukuruzovina (Zhang i sur. 2013; Wu i sur. 2010; Li i sur. 2009; Wang i sur. 2012), slama pšenice (Zhang i sur. 2013; Krishania i sur. 2013), slama riže (Zhang i sur. 2013; Dinucio i sur. 2010), slama ječma (Dinucio i sur. 2010; Wei i sur. 2014 i dr. Navedeni lignocelulozni kosupstrati sadrže lignin koji biljci daje čvrstoću, a zbog svoje hidrofobne prirode nepropustan je za vodu, što vrlo otežava njegovu razgradnju (Monlau 2013c). Istraživane su različite vrste predobrade s ciljem razgradnje lignoceluloznog materijala uključujući mehaničku predobradu (Menardo i sur., 2012; Mshandete i sur. 2006; Tsapekos i sur. 2015), toplinsku (Qiao i sur. 2011; Menardo i sur. 2012; Sambusiti i sur. 2013), kemijsku (Chandra i sur. 2012; Zheng i sur. 2009; Frigon i sur. 2012), biološku (Mackul'ak i sur. 2012; Planinić i sur. 2016; Yuan i sur. 2014) te kombinacije svih navedenih (Hjorth i sur. 2011; Monlau i sur. 2012; Hesami i sur. 2015). Mehanička predobrada lignoceluloznih supstrata obično se preporučuje kao neizostavni prvi korak u procesu proizvodnje bioplina jer se mehaničkim usitnjavanjem reducira stupanj polimerizacije i kristalichnost celuloze, a mehanički usitnjene čestice supstrata imaju veću dostupnu površinu što omogućuje učinkovitiju hidrolizu supstrata (Risberg i sur.; Brown i sur. 2012).

U literaturi ne postoji veliki broj istraživanja u kojima su korišteni žetveni ostaci soje i suncokreta s ciljem proizvodnje bioplina te su i podaci o mogućnosti njihove razgradnje šturi. Znatno je veći broj znanstvenih istraživanja dostupno u kojima je korištena kukuruzovina, no češće su prethodno provedene biološka (Schroyen i sur. 2014; Zhou i sur. 2012; Liu i sur. 2014b) i kemijska (Zheng i sur. 2009; Fang i sur. 2015) predobrada s ciljem poboljšanja procesa anaerobne kodigestije. Stoga su u pregledu literature prikazani rezultati različitih metoda predobrade supstrata čiji je kemijski sastav najvećim dijelom sastavljen od lignoceluloze, supstrata koji su po kemijskoj strukturi vrlo slični lignoceluloznim supstratima korištenim u ovom istraživanju.

U posljednjih tridesetak godina, u istraživanjima predobrade električnim poljem, nastojalo se poboljšati razgradnju otpadnih voda, muljeva i gnojovki (Salerno i sur. 2009; Rittmann i sur. 2008; Choi i sur. 2006) te su komercijalno dostupni i uređaji poput BioCrack (Vogelsang, Njemačka) i OpenCEL (OpenCEL, SAD) za predobradu takovih tekućih i polutekućih supstrata (Pliquett, 2015). No, predobrada krutih materijala složene lignocelulozne

građe do sada je u velikoj mjeri neistražena te utjecaj električnog polja na biljnu stanicu i pojava elektroporacije nisu u potpunosti razjašnjeni. Dostupna su istraživanja u kojima su lignocelulozni materijali podvrgnuti obradi električnim poljem s ciljem ekstrakcije staničnog sadržaja, primjerice iz lucerne (Gachovska i sur. 2009), iz stabljike uljane repice (Yu i sur. 2015), iz koštice masline (Rosello-Soto i sur. 2015). No, vrlo je oskudan broj istraživanja provedenih u kojima su lignocelulozni materijali obrađeni električnim poljem s ciljem poboljšanja procesa anaerobne kodigestije te su potrebna daljnja istraživanja kako bi se efekt elektroporacije mogao u potpunosti objasniti.

Obrada lignoceluloznog materijala konvencionalnim termo-kemijskim metodama (poput obrade koncentriranom kiselinom ili obrada eksplozijom kiselom parom) pomoću kojih je do sada ostvaren najviši stupanj razgradnje lignoceluloze (Fernandes i sur. 2009; Rafique i sur. 2010; Costa i sur. 2014) je skup i okolišno neprihvatljiv postupak te zahtijeva i visok utrošak energije. Osim toga, često rezultira razgradnjom šećera i formiranjem tvari koje djeluju inhibitory na proces anaerobne digestije. Za očekivati je kako će predobrada električnim poljem doprinijeti boljim mogućnostima razgradnje lignocelulozne biomase (primjerice uspješnijoj delignifikaciji i poboljšanju hidrolize celuloze) (Golberg i sur. 2016).

Na temelju svega navedenog postavljeni su ciljevi istraživanja:

1. Istražiti potencijal tri različita lignocelulozna materijala (kukuruzovine, slame soje i stabljike suncokreta) u procesu proizvodnje bioplina u anaerobnoj kodigestiji s goveđom gnojovkom,
2. Razviti proces toplinske predobrade i predobrade električnim poljem tri različita lignocelulozna materijala (kukuruzovina, slama soje i stabljika suncokreta) u svrhu unaprijeđenja procesa proizvodnje bioplina,
3. Izraditi ukupnu energetska bilancu procesa na temelju utroška energije za predobradu te izračuna energije dobivene iz metana.

Razvijene su sljedeće hipoteze za doktorski rad:

1. Kukuruzovinu, slamu soje i stabljike suncokreta moguće je koristiti u procesu anaerobne kodigestije s goveđom gnojovkom, unatoč visokim udjelima lignoceluloznih komponenti,
2. Toplinskom predobradom i predobradom električnim poljem moguće je razgraditi lignin iz lignoceluloznog materijala, a odabirom odgovarajućih parametara predobrade moguće je unaprijediti proces proizvodnje bioplina upotrebom obrađenog materijala u anaerobnoj kodigestiji s goveđom gnojovkom,
3. Moguće je provesti učinkovit i ekonomski prihvatljiv sustav predobrade lignoceluloznih materijala za upotrebu u proizvodnji bioplina anaerobnom kodigestijom sa stajskom gnojovkom.

2. OPĆI DIO

2.1. Politika poticanja uporabe biogoriva

Početak devedesetih godina prošlog stoljeća, tri su temeljna razloga inicirala proizvodnju biogoriva u Europi i Sjedinjenim Američkim Državama (SAD-u) za potrebe sektora prijevoza:

- podupiranje održivog razvoja ruralnih područja i poljoprivrede,
- smanjenje ovisnosti sektora prijevoza o nafti i povećanje sigurnosti opskrbe,
- smanjenje udjela emisije stakleničkih plinova iz cestovnog prometa.

Glavni su pokretač proizvodnje i upotrebe biogoriva u Europi bile mjere agrarne politike EU donesene u svibnju 1992. godine, ali i spoznaja o prekomjernoj zagađenosti Zemljine atmosfere uslijed naglog rasta i razvoja stanovništva i velikih gradova, industrijskog i prometnog sektora te cjelokupne čovjekove aktivnosti (Fabulić Ruszkowski i sur. 2007; Dominis, 2006). Osim toga, opsežnim je istraživanjima utvrđeno da će zalihe nafte (u ovisnosti o lokaciji), ako se nastave trošiti dosadašnjim intenzitetom, biti dostatne za narednih 50 do 100 godina. Istovremeno bilježimo nezaustavljiv rast svjetske potrošnje energije i njezine cijene (Krička i sur. 2007).

EU je u ožujku 2007. godine donijela paket klimatskih i energetske mjera popularno nazvan „20/20/20“, što podrazumijeva ispunjavanje tri ključna cilja do kraja 2020. godine:

- smanjiti emisije stakleničkih plinova za 20 %,
- povećati udio obnovljivih izvora energije na 20 %,
- poboljšati energetske učinkovitost za 20 %,

u odnosu na razine i stanje iz 1990. godine (Vijeće EU). U skladu sa zacrtanim ciljevima, EU je donijela niz zakonskih direktiva i regulativa kojima nastoji smanjiti uvoz goriva zbog što manje ovisnosti o članicama Organizacije zemalja izvoznica nafte (OPEC-a) (*engl. Organization of the Petroleum Exporting Countries*), smanjiti emisije stakleničkih plinova u atmosferu, potaknuti veću proizvodnju i korištenje obnovljivih izvora energije, veću upotrebu biomase u proizvodnji energije, te veću upotrebu biogoriva za prijevoz (Rujnić-Sokele, 2011; Dundović i Krička, 2007).

Republika Hrvatska se pristupanjem EU i postankom njezinom punopravnom članicom obvezala na usklađivanje zakonodavstva s pravnom stečevinom EU i poduzimanje određenih koraka te je, u skladu s time, bila dužna donijeti Nacionalni akcijski plan za obnovljive izvore energije (dalje u tekstu: Plan) koji definira ciljeve za tri sektora:

- elektroenergetski sektor,
- sektor prijevoza,
- sektor grijanja i hlađenja.

U elektroenergetskom sektoru se povećanje proizvodnje energije iz obnovljivih izvora temelji na novim kapacitetima u elektranama na biomasu i bioplin, vjetroelektranama, sunčanim elektranama, geotermalnim elektranama te na malim i velikim hidroelektranama.

U sektoru prijevoza, obnovljiva se energija uglavnom sastoji od energije biogoriva (bioetanol, biodizel i biometan). U Planu je predviđeno uvođenje druge generacije biogoriva proizvedenih iz lignocelulozne biomase nakon 2016. godine.

U sektoru grijanja i hlađenja, kruta će biomasa (drvena biomasa i biomasa iz poljoprivrede) imati glavnu ulogu u ukupnoj energiji iz obnovljivih izvora (MINGO, 2013).

Zbog iscrpljenja ležišta, domaća proizvodnja nafte i prirodnog plina opada, čime se ovisnost Republike Hrvatske o uvozu energije konstantno povećava. Međutim, Republika Hrvatska ima veliki potencijal za proizvodnju obnovljivih izvora energije, osobito iz drvne biomase i biomase iz poljoprivrede (Amižić Jelovčić i sur. 2013).

Kod pripreme Zakona o biogorivima za prijevoz, pripadajućih podzakonskih akata te Nacionalnog akcijskog plana za biogoriva uzeti su u obzir ciljevi i propisi definirani strateškim dokumentima Europske zajednice o promicanju proizvodnje i korištenja biogoriva:

- Direktiva 2003/30/EZ o poticanju korištenja biogoriva i drugih obnovljivih goriva za prijevoz
- Akcijski plan za biomasu (COM (2005) 628)
- EU strategija za biogoriva (COM (2006) 34)
- Direktiva 2009/28/EZ o promicanju uporabe energije iz obnovljivih izvora te dopuni i kasnijem ukidanju Direktiva 2001/77/EZ i 2003/30/EZ
- Direktiva 2009/33/EZ o promicanju čistih i energetski učinkovitih vozila u cestovnom prijevozu (MINGO, 2010).

Republika Hrvatska također je punopravna članica Pariškog sporazuma o klimatskim promjenama koji je stupio na snagu u listopadu 2016. godine a koji za ciljeve ima ograničavanje globalnog zatopljenja i borbu sa posljedicama klimatskih promjena te razvoj novih „zelenih“ tehnologija (EC, 2017).

2.2. Definicija i podjela biogoriva

Prema članku 4. Zakona o biogorivima za prijevoz (NN 65/09, 145/10, 26/11, 144/12), biogorivo je tekuće ili plinovito gorivo za pogon motornih vozila i brodova za potrebe prijevoza, proizvedeno iz biomase.

Biogoriva služe kao obnovljiva alternativa fosilnim gorivima u prometnom sektoru, a njihovom upotrebom smanjuje se emisija stakleničkih plinova i poboljšava sigurnost opskrbe gorivima za prijevoz (EC, 2017).

Prema načinu proizvodnje i sirovini koja se koristi, biogoriva se mogu podijeliti u tri generacije (Tablica 1) (Naik i sur. 2010).

Najzastupljenija je skupina komercijalnih biogoriva koja se trenutno proizvodi u svijetu prva generacija biogoriva, koja se proizvode iz sirovina koje predstavljaju izvor hrane za čovjeka i životinje. Intenziviranje proizvodnje prve generacije biogoriva u budućnosti utjecalo bi na porast cijene hrane i siromaštva u svijetu. Također, natjecanje za zemlju povećalo bi se s povećanjem potražnje za hranom što bi uzrokovalo daljnju deforestaciju, eroziju tla, uništenje ekosustava, gubitak bioraznolikosti te narušavanje osnovnih socijalnih prava. Iz navedenih razloga, postojanost i održivost prve generacije biogoriva vrlo je upitna te se kao moguće rješenje nameće proizvodnja druge generacije biogoriva (Rosillo-Calle, 2012; Singh i sur. 2011a; Mohr i Raman, 2013).

Tablica 1. Tri generacije biogoriva (Izvor: Naik i sur. 2010; Singh i sur. 2011a; Krička, 2014)

Vrsta biogoriva	Sirovina	Način proizvodnje
Prva generacija biogoriva		
biodizel	životinjske masti uljarice	transesterifikacija ekstrakcija + transesterifikacija
bioetanol biljno ulje bioplín	šećerne i škrobne sirovine uljarice biomasa	hidroliza + fermentacija hladno prešanje/ekstrakcija anaerobna digestija
Druga generacija biogoriva		
biodizel	otpadno jestivo ulje	hidrogenacija
bioetanol	lignoceluloza, otpadna biomasa	predobrada + alkoholna fermentacija
bioplín	lignoceluloza, otpadna biomasa	predobrada + anaerobna digestija
biovodik	lignoceluloza, otpadna biomasa	uplinjavanje + sinteza
sintetska biogoriva (bio dimetileter, Fischer-Tropsch biodizel i dr.)	lignoceluloza, otpadna biomasa	uplinjavanje + sinteza
Treća generacija biogoriva		
bioetanol	alge, morska trava	ekstrakcija + alkoholna fermentacija
biodizel	alge, morska trava	ekstrakcija + transesterifikacija
bioplín	alge, morska trava	anaerobna digestija
biovodik	alge, morska trava	anaerobna digestija/ biofotoliza
bioulje	alge, morska trava	uplinjavanje/piroliza/ likvefakcija
toplinska i električna energija	alge, morska trava	direktno izgaranje

Druga se generacija biogoriva proizvodi iz biljne (lignocelulozne) i otpadne biomase koja ne predstavlja izvor hrane za čovjeka i životinje, već jeftin, široko rasprostranjen i dostupan obnovljivi izvor energije (Naik i sur. 2010). Sirovine koje se koriste za proizvodnju druge generacije biogoriva uključuju nusproizvode (slama žitarica, žetveni i šumski ostaci), otpad (organske komponente komunalnog otpada te otpada iz različitih industrija) te namjenske

energetske sirovine (trave, brzorastuće drveće, energetske usjevi) (Sims i sur. 2010). No, trenutno proizvodnja druge generacije biogoriva nije isplativa jer postoje brojne tehničke prepreke i nedostaci u tehnologiji kojom se proizvode (Naik i sur. 2010). Naime, navedene su sirovine pretežno lignoceluloznog sastava što otežava njihovu razgradnju i zahtijeva dodatnu predobradu. Tehnologije predobrade, koje su do sada razvijene, su skupe i nedovoljno učinkovite te su potrebna daljnja ulaganja u području znanosti i istraživanja s ciljem njihovog unaprjeđenja i postizanja većeg stupnja iskorištenja lignoceluloznog materijala (Sims i sur. 2010).

Kao moguće rješenje prepreka vezanih uz proizvodnju prve i druge generacije biogoriva, javila se ideja o proizvodnji treće generacije biogoriva. Treća se generacija biogoriva proizvodi iz različitih vrsta algi (Singh i sur. 2011a). Zbog različitog kemijskog sastava, iz algi je moguće proizvesti i različite vrste biogoriva, a zbog sposobnosti brzog umnožavanja, moguće je ostvariti vrlo visoke prinose biogoriva, no budući da je tehnologija proizvodnje treće generacije biogoriva vrlo skupa, za sada je najmanje isplativa (Botin, 2010).

Mnogi znanstvenici vjeruju kako bi u budućnosti biogoriva druge i treće generacije mogla u potpunosti zamijeniti fosilna goriva (Picazo-Espinoza i sur. 2011).

2.3. Biomasa - osnova za proizvodnju biogoriva

Biomasa je, prema članku 4. Zakona o obnovljivim izvorima energije i visokoučinkovitoj kogeneraciji (NN 100/2015), 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 industrijskog i komunalnog otpada.

Postoje različite podjele prema vrsti biomase, no najčešća je prema biološkoj raznolikosti te izvoru ili porijeklu:

- drvo i drvna biomasa (bjelogorična i crnogorična, tvrdo i meko drvo, stabljike, grane, lišće, kora, iverje, peleti, briketi, piljevina, strugotine i dr.),
- biljna ili poljoprivredna biomasa (jednogodišnji i višegodišnji usjevi, krmno bilje, slama i ostali ostaci kao npr. ljuške, mahune, koštice, sjemenke, klipovi, otpad iz prerade šećerne trske, melasa iz prerade šećera i dr.),
- vodena biomasa (morske ili slatkovodne alge, makro ili mikroalge, morska trava i dr.),
- otpad ljudskog ili životinjskog porijekla (kosti, mesno-koštano brašno, stajski gnoj),
- kontaminirana biomasa, gradski i industrijski otpad (komunalni kruti otpad, kanalizacijski mulj, bolnički otpad, mulj papirne suspenzije, drvni peleti i dr.),
- različite smjese biomase (smjese gore navedenih biomasa).

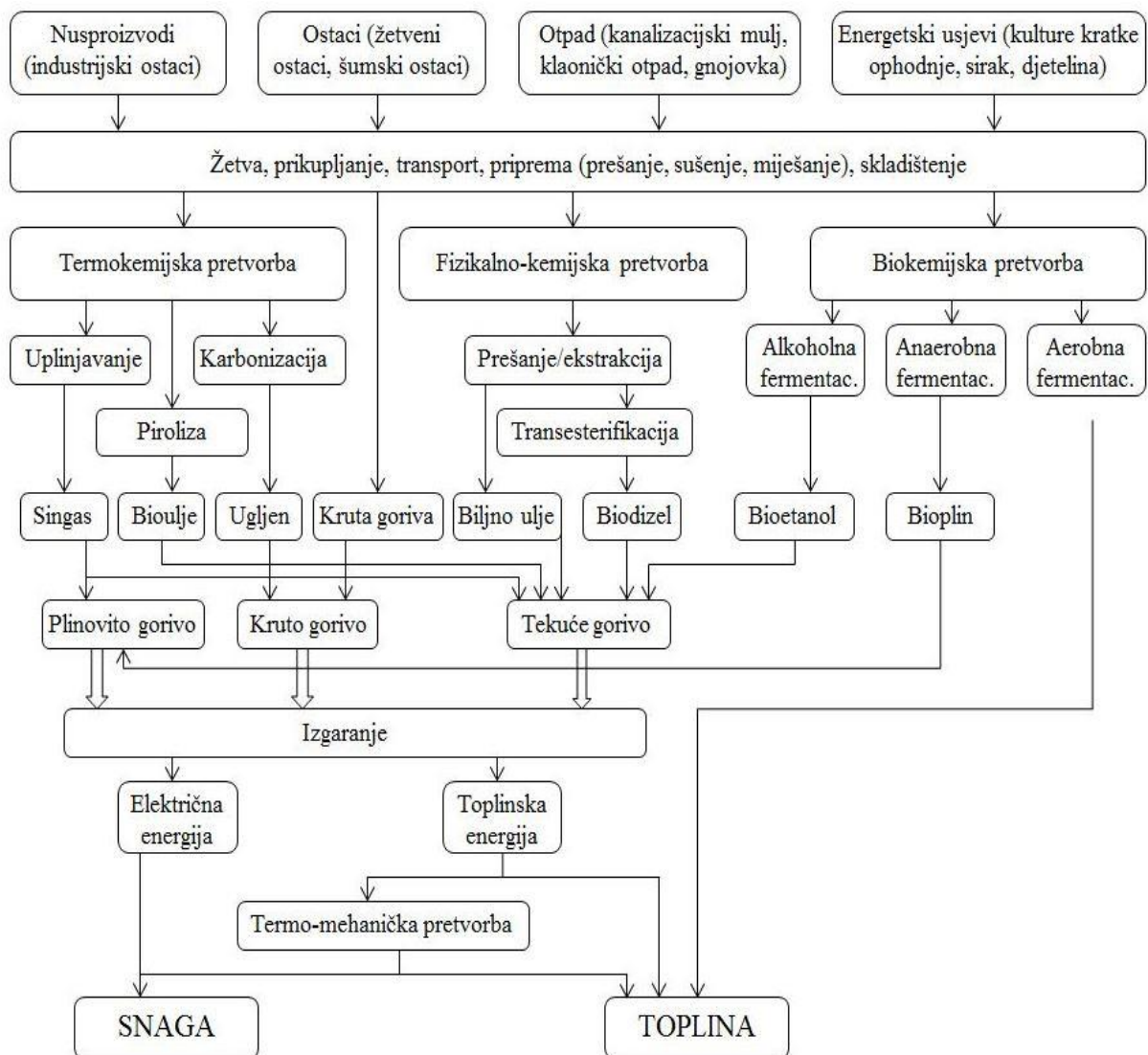
U EU, najčešća je jednostavna podjela u tri kategorije prema porijeklu:

- biomasa iz poljoprivrede,
- biomasa iz šumarstva,
- otpadna biomasa (Gusiatin i Pawłowski, 2016).

2.4. Tehnologije proizvodnje energije iz biomase

Postoje brojne tehnološke mogućnosti pretvorbe biomase u obnovljivu energiju (Slika 1). Najčešće se primjenjuje izravno iskorištavanje biomase pri čemu ona, bez prethodne pretvorbe u druge oblike, služi kao gorivo u ložištima (kamini, peći, kotlovi za grijanje) ili velikim energetske postrojenjima (energane, toplane, elektrane, kogeneracijska postrojenja), pri čemu se proizvode toplinska ili električna energija.

Posredno iskorištavanje najprije podrazumijeva pretvorbu biomase različitim biokemijskim postupcima u plinovita i tekuća goriva, čijim se izgaranjem u ložištima raznih izvedbi ili u motorima s unutarnjim izgaranjem dobivaju toplinska i električna energija ili mehanički rad (Labudović i Grđan, 2012).



Slika 1. Postupci pretvorbe biomase u energiju (Izvor: Kaltschmitt i sur. 2007)

2.5. Proces anaerobne digestije

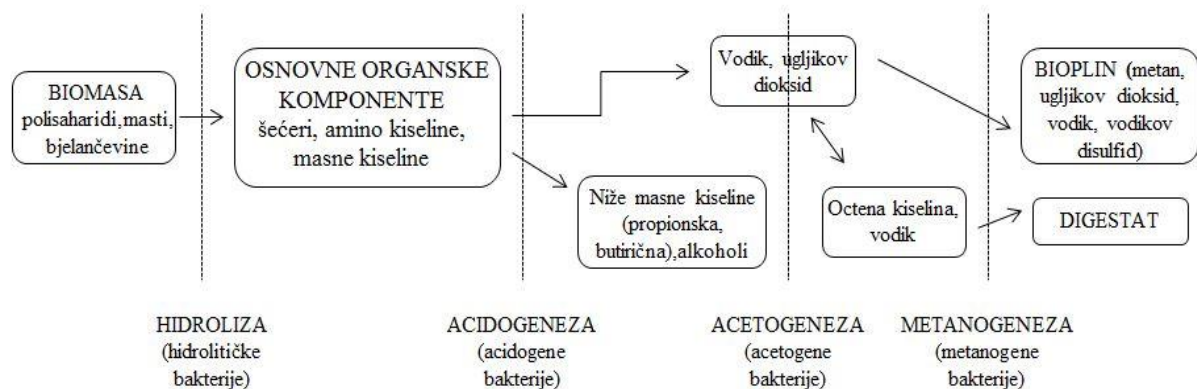
Anaerobna digestija (fermentacija) organske biomase predstavlja jednu od najvažnijih tehnologija u sektoru obnovljivih izvora energije jer u potpunosti prevodi otpad u energiju (Cavinato i sur. 2010, te je procijenjena kao jedna od energetski najučinkovitijih okolišno prihvatljivih tehnologija (Weiland, 2010).

Anaerobna digestija je biokemijski proces u kojemu se složeni organski spojevi posredstvom različitih skupina bakterija u anaerobnim uvjetima razlažu na jednostavnije spojeve pri čemu, kao konačni produkt, nastaju bioplin i digestat (Slika 2).

Bioplin, koji nastaje procesom anaerobne digestije, se najvećim dijelom sastoji od metana i ugljikovog dioksida, s malim udjelima amonijaka i sumporovodika, i plinovima u tragovima poput dušika, vodika, kisika, ugljikovog monoksida i dr. (Panjičko i sur. 2015; Balat i Balat, 2009).

Digestat je ostatak supstrata (nerazgrađene organske molekule i mineralni materijal) nastao nakon proizvodnje bioplina, bogat hranjivim tvarima (Panjičko, 2015).

Kada se u procesu digestije koristi homogena mješavina dvaju ili više supstrata postupak se naziva kodigestija. Kodigestija je najčešći način proizvodnje bioplina (Al-Seadi i sur. 2008).



Slika 2. Faze anaerobne digestije organske biomase (Izvor: Kaltschmitt i sur. 2007)

2.6. Parametri koji utječu na proces anaerobne digestije

Učinkovitost anaerobne digestije ovisi o nizu parametara pa je važno osigurati optimalne uvjete za razvoj anaerobnih mikroorganizama kako bi se postigao što veći stupanj razgradnje organskog materijala i prinos bioplina. Na rast i razvoj anaerobnih mikroorganizama snažno utječe vrsta i sastav supstrata, temperatura, pH vrijednost, intenzitet miješanja, prisutnost inhibitora i dr. (Al Seadi i sur. 2008).

2.6.1. Vrsta supstrata

Pri izboru supstrata za proizvodnju bioplina važno je voditi računa o njegovoj dostupnosti, prikladnosti za anaerobnu obradu te da ga se može osigurati u dovoljnoj količini, u dovoljno velikom prostoru, u kojem se može pravilno skladištiti.

Prikladnost supstrata za anaerobnu digestiju određena je svojstvima kao što su udio lako razgradive organske tvari, metanski potencijal, usitnjenost, udio suhe tvari, pH vrijednost, C/N omjer te sadržaj makro i mikroelemenata (Angelidaki, 2002).

U Tablici 2 prikazani su neki od najčešće korištenih supstrata za anaerobnu digestiju i njihovi prinosi bioplina.

Tablica 2. Najčešće korišteni supstrati za anaerobnu digestiju i njihov prinos bioplina

Supstrat	Prinos bioplina (m ³ /t)	Izvor
Različite vrste gnojovke i gnojnice	15-300	Biteco Biogas, 2013; NNFCC, 2017; Schnurer i Jarvis, 2010
Slama	100-324	NNFCC, 2017; Schnurer i Jarvis, 2010
Različite vrste trava	20-520	NNFCC, 2017; Schnurer i Jarvis, 2010
Različite vrste silaže	75-660	NNFCC, 2017
Različite vrste žitarice	300-658	Biteco Biogas, 2013; NNFCC, 2017; Schnurer i Jarvis, 2010
Otpad i ostaci iz prerade voća i povrća	200-650	Biteco Biogas, 2013; Schnurer i Jarvis, 2010
Otpad iz mliječne industrije	567-800	Biteco Biogas, 2013
Klaonički otpad	600-900	Schnurer i Jarvis, 2010
Različite vrste ulja	1197-1222	Biteco Biogas, 2013
Otpad iz domaćinstva	400-600	Schnurer i Jarvis, 2010

Usitnjenost i homogenost supstrata važno je svojstvo koje značajno utječe na početnu brzinu razgradnje supstrata. Općenito, usitnjavanje i povećanje specifične površine čestica supstrata omogućuje brži i učinkovitiji proces razgradnje supstrata (Raposo i sur. 2011).

Biorazgradivost organske tvari supstrata ovisi i o njegovom sastavu te će se supstrati bogati bjelančevinama, lipidima i ekstrahiranim ugljikohidratima lakše razgraditi, dok će kod onih bogatim lignocelulozom razgradnja biti otežana.

Za optimalan proces i rad digestora važan je povoljan C/N omjer supstrata u digestoru. Gnojovka, najčešći supstrat koji se koristi za anaerobnu digestiju, obiluje hranjivim tvarima neophodnim za rast anaerobnih mikroorganizama te sadrži visok udio dušika, ali nizak udio ugljika. Stoga se najčešće miješa sa supstratima koji imaju visok udio ugljika (ostaci iz prehrambene i poljoprivredne proizvodnje, ostaci i otpad iz poljoprivrede i šumarstva). Na taj način postiže se povoljan C/N omjer (Angelidaki i Ellegaard, 2003; Al Seadi i sur. 2008). Optimalan C/N omjer za stabilan proces anaerobne kodigestije nalazi se u rasponu između 20-30 (Borowski i sur. 2014; Kafle i sur. 2013), iako neki autori preporučuju niži C/N omjer (15-25) (Zhang i sur. 2014; Ward i sur. 2008), a neki viši (20-35) (Zhang i sur. 2013).

Žetveni ostaci predstavljaju lako dostupne i rasprostranjene lignocelulozni supstrate koji sadrže visok udio ugljika i posjeduju veliki potencijal za proizvodnju energije te se u novije vrijeme sve više istražuju s ciljem proizvodnje energije anaerobnom kodigestijom s različitim vrstama gnojovki.

2.6.1.1. Raspoložive količine žetvenih ostataka u Republici Hrvatskoj, EU i svijetu

U ovom je poglavlju, prema raspoloživim podacima, prikazana ukupna proizvodnja triju kultura (kukuruz, soja i suncokret) koje su među najznačajnijima u svijetu, a u Republici Hrvatskoj se najviše uzgajaju. Iz dostupnih podataka o ukupnoj godišnjoj proizvodnji i uz određene pretpostavke, izračunate su prosječne vrijednosti količine žetvenih ostataka koji nastaju nakon žetve u svijetu, EU i Republici Hrvatskoj.

Procijenjeno je, prema prosjeku za period od 10 godina (2002. - 2011.), da se u EU godišnje proizvede 367 milijuna tona žetvenih ostataka. Od toga, 62 milijuna tona nastaje od proizvodnje kukuruza, 9 milijuna tona od proizvodnje suncokreta, te 2 milijuna tona od proizvodnje soje (Searle i Malins, 2013). Kada se uzme u obzir da je 1/3 ostataka namijenjena održavanju kvalitete tla (za očuvanje vlažnosti i ugljika u tlu, hraniva i strukture tla te zaštite od erozije), a 1/3 da je namijenjena za potrebe životinja (krmiva, stelja) i hortikulturu, tada je otprilike 122 milijuna tona ostataka u EU raspoloživo za proizvodnju bioenergije (Harrison i sur. 2014).

Za izračun proizvodnje žetvenih ostataka kukuruza, soje i suncokreta u svijetu, uzet je period dviju godina (2014. - 2015.) (Tablica 3).

Tablica 3. Proizvodnja kukuruza, soje i suncokreta u svijetu te količina proizvedenih žetvenih ostataka u svijetu iskazana kao srednja vrijednost dviju godina (2014. - 2015.) (Izvor: USDA, 2016)

	Kukuruz	Soja	Suncokret
Ukupna proizvodnja kultura (t)	1 009 680 000	318 570 000	39 620 000
Ukupna proizvodnja žetvenih ostataka kultura (t)	1 009 680 000	318 570 000	15 850 000

Izračun za proizvodnju bioenergije iz žetvenih ostataka kukuruza, soje i suncokreta u svijetu izrađen je na osnovu količine proizvedenih žetvenih ostataka za svaku od pojedinih kultura za 2014. i 2015. godinu izraženih u toni (Tablica 3). Iz ukupne prosječne proizvodnje i uz pomoć žetvenog indeksa procijenjena je količina proizvedenih žetvenih ostataka koji se mogu koristiti kao tehnički potencijal, odnosno za proizvodnju bioenergije. Izračun je izrađen uz pretpostavku da 30 % žetvenih ostataka mora ostati na tlu, a da se 30 % može koristiti kao tehnički potencijal. Ostatak je namijenjen za uzgoj stoke i potrebe u hortikulturi (Tablica 4).

Poljoprivredne površine u Republici Hrvatskoj zauzimaju 2 955 728 ha, odnosno čine oko 52 % ukupne površine. Žitarice se uzgajaju na oko 600 000 ha, a industrijsko bilje na oko 146 000 ha. Gotovo 1/4 od ukupne obradive površine zasijana je kukuruzom, sojom i

suncokretom (Državni zavod za statistiku, 2016) te stoga značajna količina žetvenih ostataka ostaje na tlu nakon njihove žetve. U tim ostacima leži veliki potencijal za proizvodnju energije.

Tablica 4. Prosječna proizvodnja kukuruza, soje i suncokreta u svijetu za period od 2 godine (2014. i 2015.) i prosječni tehnički potencijal njihovih žetvenih ostataka

	Kukuruz	Soja	Suncokret
Prosječna proizvodnja (t)	1 009 680 000	318 570 000	39 620 000
Procjena proizvodnje žetvenih ostataka prema žetvenom indeksu* (t)	1 009 680 000	318 570 000	15 848 000
30 % žetvenih ostataka za održavanje kvalitete i zaštite tla (t)	302 904 000	95 571 000	4 754 400
30 % žetvenih ostataka koji predstavljaju tehnički potencijal (t)	212 032 800	66 899 700	3 328 080

* Izračuni su napravljeni pomoću preporučenih vrijednosti za žetveni indeks: za kukuruz 1.0, za soju 1.0 i za suncokret 0.4.

Prema Voća i Hrkać (2011) te Ćosić i sur. (2011), najveći se potencijal u žetvenim ostacima nalazi u istočnom dijelu kontinentalne Hrvatske, u županijama Osječko-baranjskoj i Vukovarsko-srijemskoj. Budući da je Osječko-baranjska županija, prema klasifikaciji po Nomenklaturi prostornih jedinica za statistiku (NUTS) (*fr.* Nomenclature des unités territoriales statistiques), najveća županija u tom dijelu Republike Hrvatske, u njoj leži i najveći potencijal za proizvodnju bioenergije iz navedenih žetvenih ostataka.

Žetvene površine te ukupna proizvodnja kukuruza, soje i suncokreta prikazane su za period od pet godina u Republici Hrvatskoj (2011. - 2015.) (Tablica 5) te je potom iz srednje vrijednosti ukupne proizvodnje za navedeni period izračunato koliki tehnički potencijal za proizvodnju bioenergije leži u navedenoj biomasi (Tablica 6).

Tablica 5. Žetvena površina i proizvodnja kukuruza, soje i suncokreta u Republici Hrvatskoj za period od 5 godina (2011. - 2015.)

		2011.	2012.	2013.	2014.	2015.
Kukuruz	Žetvena površina (ha)	305 130	299 161	288 365	252 567	263 970
	Ukupna proizvodnja (t)	1 733 664	1 297 590	1 874 372	2 046 966	1 709 152
Soja	Žetvena površina (ha)	58 896	54 109	47 156	47 104	88 867
	Ukupna proizvodnja (t)	147 271	96 718	111 316	131 424	196 431
Suncokret	Žetvena površina (ha)	30 041	33 534	40 805	34 869	34 494
	Ukupna proizvodnja (t)	84 960	90 019	130 576	99 489	94 075

* Izvor: Hrvatski zavod za statistiku, 2016

Tablica 6. Prosječna proizvodnja kukuruza, soje i suncokreta u Republici Hrvatskoj za period od 5 godina (2011. - 2015.) i prosječni tehnički potencijal njihovih žetvenih ostataka

	Kukuruz	Soja	Suncokret
Prosječna proizvodnja na bazi 5 godina (t)	1 732 349	136 632	99 824
Procjena proizvodnje žetvenih ostataka prema žetvenom indeksu (t)	1 732 349	136 632	39 930
30 % žetvenih ostataka za održavanje kvalitete i zaštite tla (t)	519 705	40 990	11 979
30 % žetvenih ostataka koji predstavljaju tehnički potencijal (t)	363 793	28 693	8 385

2.6.1.2. Procjena mogućnosti proizvodnje energije iz otpada iz stočarstva u Republici Hrvatskoj i Europskoj Uniji

Stočarstvo je veliki proizvođač životinjskih ekskremenata (gnojovke i gnojnice) te stoga predstavlja stalnu opasnost od onečišćenja s potencijalno negativnim utjecajem na okoliš. Neki od glavnih negativnih utjecaja na okoliš nastaju uslijed ispiranja hraniva s obradivih površina (najčešće dušika i fosfora), emisije stakleničkih plinova i kontaminacije patogenima.

Stočarstvo je, uz sektor prijevoza i energetski sektor, najveći proizvođač emisija stakleničkih plinova. Od ukupne količine emitiranih stakleničkih plinova u svijetu, sektor stočarstva odgovoran je za udio od 18 % (izraženo kao ekvivalent CO₂). Nadalje, izvor je emisije 37 % od ukupnog antropogenog metana, 65 % antropogenog dušikovog oksida te 64 % emisija antropogenog amonijaka.

Pravilnim zbrinjavanjem i anaerobnom obradom, životinjski ekskrementi predstavljaju koristan izvor obnovljive energije i kvalitetnog organskog gnojiva (Holm-Nielsen i sur. 2009).

U EU cilj je anaerobno obraditi 33 % ukupno proizvedenih životinjskih ekskremenata godišnje te na taj način smanjiti emisiju stakleničkih plinova za 105 milijuna tona ekvivalenta CO₂ (EBA, 2016).

U EU se godišnje proizvede 1,27 milijardi tona životinjskih ekskremenata, od čega se 3,3 % koristi za anaerobnu digestiju, odnosno za proizvodnju bioplina i digestata. Time je količina emisije stakleničkih plinova smanjena za 10,5 milijuna tona ekvivalenta CO₂ (FAOSTAT, 2016; EBA, 2016).

U Republici Hrvatskoj sektor stočarstva ima najveći potencijal za proizvodnju bioplina. Od ukupne stočarske proizvodnje, najvećim su dijelom zastupljene grane govedarstvo i svinjogojstvo te stoga i nose najveći potencijal za proizvodnju bioplina (Pukšec i Duić, 2010; Špicnagel i sur. 2016).

Pukšec i Duić (2010) su proveli studiju u kojoj je ukupni godišnji potencijal za proizvodnju bioplina od uzgoja svinja i goveda (na temelju broja uvjetnih grla (UG)) na velikim

farmama i manjim obiteljskim gospodarstvima u Republici Hrvatskoj procijenjen na 0,28 milijardi tona.

2.6.1.3. Proizvodnja bioplina u Republici Hrvatskoj i Europskoj Uniji

Prema podacima European Biogas Association, u Europi je do kraja 2015. godine postojalo 17 376 bioplinskih postrojenja, ukupne instalirane snage 60,6 TWh_{el}. U odnosu na 2014. godinu, zabilježeno je povećanje broja novih bioplinskih postrojenja za 3 %. Zemlje Velika Britanija, Belgija i Nizozemska bilježe najveći porast broja novih postrojenja.

Od ukupno postojećih bioplinskih postrojenja u Europi, najveći se broj nalazi u Njemačkoj (10 846), a zatim slijede Italija (1 555), Francuska (717), Švicarska (638) i Češka (554).

Najčešće korišteni supstrati u bioplinskim postrojenjima u Europi jesu energetske usjevi i silaže, gnojovke različitih životinja te u manjoj mjeri različiti organski otpad kao kanalizacijski mulj, separirani komunalni otpad te otpad iz domaćinstava i industrije. Mali broj postrojenja koristi žetvene ostatke za kodigestiju (EBA, 2016; EurObserv'ER, 2014; Dinucio i sur. 2010). Prema statističkim podacima, vidljiv je sve veći trend prerade organskog otpada, koji sve više zamjenjuje poljoprivredne kulture (EBA, 2016).

Sektor bioplina je u Republici Hrvatskoj jedan od manje razvijenih, ali s velikim potencijalom (Kulišić, 2009). Prema podacima iz EBA-e iz 2017. godine, u Republici Hrvatskoj postoji 27 bioplinskih postrojenja ukupne instalirane snage 34 MW_{el} (HROTE, 2017), a prevladavaju postrojenja snage do 1 MW_{el} (INEMAD, 2016). Najzastupljenije sirovine koje prerađuju jesu poljoprivrednog porijekla - gnojovka (kao osnovni supstrat) i silaže različitih usjeva (kao kosupstrat). Za sada ni jedno postrojenje ne prerađuje žetvene ostatke (HGK, 2015). Više od pola od ukupnog broja postrojenja, nalazi se u Osječko-baranjskoj županiji (INEMAD, 2016).

Krajem 2014. godine Republika Hrvatska je ispunila sve ciljeve predviđene u paketu klimatskih i energetske mjera „20/20/20“ za 2020. godinu, osim za biogoriva. Kvota za proizvodnju bioplina je 40 MW_{el} (HROTE, 2017).

Tijekom 2016. godine zabilježeno je udvostručenje broja bioplinskih postrojenja u odnosu na dotadašnji broj postojećih postrojenja, što se može pripisati promjeni iz *feed-in* tarife u *feed-in premium* tarifu. Naime, u prošlosti su se zbog *feed-in* tarife financijski značajnije poticala postrojenja od 1 MW, a prema zadnjoj Uredbi (NN 133/2013) model poticanja je izmijenjen te najveću potporu imaju tzv. mikropostrojenja snage do 300 kW (INEMAD, 2016).

2.6.2. Temperatura

Temperatura utječe na fizikalno-kemijske karakteristike svih komponenata reakcijske smjese (npr. viskozitet, površinsku napetost) kao i na termodinamičke i kinetičke karakteristike bioloških procesa (Hublin, 2012). Proces anaerobne digestije može se odvijati pri različitim temperaturama, no tri su najčešća temperaturna područja pri kojima se odvija: psihrofilno ($T < 20$ °C), mezofilno ($T = 20 - 40$ °C), i termofilno ($T = 45 - 60$ °C). Duljina trajanja postupka u

direktnoj je vezi s temperaturom na kojoj se postupak odvija. Anaerobna digestija, koja se provodi unutar psihrofilnog temperaturnog područja, traje između 70 i 80 dana, unutar mezofilnog područja između 30 i 40 dana i termofilnog područja između 15 i 20 dana (Al Seadi i sur. 2008; Raposo i sur. 2011). U većini se digestora na bioplinskim postrojenjima proces anaerobne digestije odvija unutar mezofilnog temperaturnog raspona, iako postoje i oni koji rade unutar termofilnog temperaturnog raspona. Osim što termofilni uvjeti prilikom anaerobne digestije povoljnije djeluju na metabolizam mikroorganizama te uklanjanje patogena i neugodnih mirisa, također omogućuju postizanje višeg stupnja razgradnje organske tvari i iskoristivost supstrata. Nestabilnost procesa i općenito veća potrošnja energije u odnosu na mezofilne uvjete jesu osnovni nedostaci termofilnog temperaturnog raspona pri radu digestora (Moset i sur. 2015; Chen i sur. 2008).

Stabilnost temperature ključna je za provedbu anaerobne digestije jer su metanogene bakterije vrlo osjetljive na temperaturne promjene. Temperaturni šok, odnosno promjena temperature (bilo sniženje ili porast) značajno utječe na aktivnost metanogena što ima za posljedicu smanjenu proizvodnju bioplina. Nakon prilagodbe na nove uvjete metanogeni mikroorganizmi najčešće opet postaju aktivni. Termofilnim mikroorganizmima potrebno je dulje vrijeme prilagodbe na novonastale uvjete u odnosu na mezofilne mikroorganizme (Weiland, 2010; Al Seadi i sur. 2008).

2.6.3. pH vrijednost

pH vrijednost unutar digestora važan je faktor koji utječe na rast i razvoj mikroorganizama. Nastanak metana odvija se u relativno uskom području pH vrijednosti, između pH 5,5 i 8,0, dok se optimalni raspon pH vrijednosti kreće između pH 7,0 i 8,0 (Raposo i sur. 2011; Al Seadi i sur. 2008). Acidogeni su mikroorganizmi aktivni unutar nešto nižeg pH raspona, između pH 5,0 i 7,0 (Pind i sur. 2003).

Unutar anaerobnih digestora pH vrijednost se kontrolira sustavom bikarbonatnih pufera te ovisi o parcijalnom tlaku ugljikovog dioksida i udjelu bazičnih i kiselih spojeva u tekućoj fazi supstrata. Bikarbonatni puferi sprečavaju promjenu pH vrijednosti do određene razine. Kada se kapacitet puferskog sustava iscrpi, dolazi do značajnih promjena pH vrijednosti, što u konačnici može dovesti do potpune inhibicije procesa (Hublin, 2012).

2.6.4. Intenzitet miješanja

Pasivno je miješanje minimalno miješanje biomase u digestoru koje se događa dodavanjem svježe sirovine, a uzrokuje toplinsku konvekciju i stvaranje mjehurića plina koji odlaze prema površini. Međutim, za optimalan proces nije dovoljno samo pasivno miješanje te se stoga u digestorima koristi još i mehanička, hidraulička ili pneumatska oprema za miješanje. Do 90 % bioplinskih postrojenja koristi mehaničku opremu za miješanje.

Miješanjem se sprječava stvaranje plutajuće kore i slojeva koji tonu (sedimenti), dovodi bakterije u kontakt sa česticama supstrata, pomaže pri ispuštanju mjehurića nastalog plina, a ujednačava se raspodjela topline i hranjivih tvari. Miješanje se može provoditi stalno ili u intervalima. Uobičajena je praksa miješanje provoditi u intervalima te optimirati i prilagođavati

posebnostima pojedinog bioplinskog postrojenja (veličina digestora, kvaliteta supstrata, sklonost stvaranja plutajućih slojeva i dr. (Al Seadi i sur. 2008; Raposo i sur. 2011).

2.6.5. Prisutnost inhibitora

Acidogeni i metanogeni mikroorganizmi međusobno se značajno razlikuju u smislu fiziologije, potrebi za hranjivim tvarima, kinetici rasta i osjetljivosti na okolišne uvjete. U slučajevima nemogućnosti održavanja ravnoteže između ovih dviju skupina mikroorganizama, doći će do nestabilnosti procesa anaerobne digestije. Inhibitorni se spojevi smatraju jednim od osnovnih uzroka poremećaja procesa anaerobne digestije jer mogu biti prisutni u vrlo visokim koncentracijama (Chen i sur. 2008). Inhibicija je reverzibilnog karaktera jer se proces anaerobne digestije nastavlja kada se koncentracija inhibirajućih tvari smanji. Tvari koje uzrokuju inhibicijsko djelovanje mogu biti prisutne u supstratu, poput dugolančanih masnih kiselina, antibiotika ili teških metala, ili nastaju tijekom procesa anaerobne digestije kao što su hlapive masne kiseline, dugolančane masne kiseline, sulfidi, amonijak i dr. (Hublin i sur. 2012; Chen i sur. 2008).

2.7. Lignocelulozna biomasa

Termin lignocelulozna biomasa odnosi se na više biljke (trave, meko i tvrdo drvo) čiji sastav značajno ovisi o porijeklu, no u prosjeku ga čini 40-50 %_{ST} celuloze, 20-30 %_{ST} hemiceluloze i 10-25 %_{ST} lignina (Harmsen i sur. 2010; Shahzadi i sur. 2014).

Celuloza je osnovna komponenta lignocelulozne stanične stijenke koja biljci daje čvrstoću i kemijsku stabilnost. Linearni je polisaharidni polimer sastavljen od dugolančanih jedinica celobioze povezane β -1,4 glikozidnim vezama. Zasebne se molekule celuloze povezuju u veće jedinice - protofibrile, koje se nakupljaju u još veće jedinice - mikrofibrile, koji u konačnici čine celulozna vlakna.

Celuloza se sastoji od kristalnih, visoko uređenih područja te manje uređenih, amorfnih područja (Sun i sur. 2005). Kristalična struktura prevladava u većem dijelu molekule teže se hidrolizira u odnosu na amorfnu strukturu. Stoga je za očekivati da će celuloza s višim stupnjem kristaličnosti biti rezistentnija na hidrolizu, a smanjenjem kristaličnosti povećat će se njezina razgradivost (Taherzadeh i Karimi 2008; Taherzadeh i Karimi, 2016).

Hemiceluloza je kolektivan naziv za skupinu strukturno različitih polisaharida kao što su pentoze (ksiloze i arabinoze), heksoze (glukoza, galaktoza, manoza i/ili ramnoza) i kiseline (glukuronska, metil glukuronska i galakturonska) (Harmsen i sur. 2010; Bénes i sur. 2013; Zheng i sur. 2014).

Hemiceluloza je manje molekularne težine od celuloze, a njezina amorfnost i razgranatost molekule čini je vrlo podložnom hidrolizi (Zheng i sur. 2014; Monlau i sur. 2013).

Lignin je najsloženiji polimer koji se javlja u prirodi (Harmsen i sur. 2010). Amorfni je heteropolimer koji se sastoji od tri različita fenilpropan alkohola (*p*-kumaril, koniferil i sinapil alkohol) i hidroksilnih, metoksilnih i karbonilnih funkcionalnih grupa. Osnovna je uloga lignina je dati čvrstoću biljnoj strukturi, nepropusnost te otpornost prema mikroorganizmima i

oksidativnom stresu. Netopljivost u vodi i optička inaktivnost čine lignin vrlo teško razgradivim te predstavlja najveću barijeru u procesu pretvorbe lignocelulozne biomase u biogoriva (Monlau i sur. 2013; Zheng i sur. 2014; Planinić i sur. 2016).

2.8. Predobrada lignocelulozne biomase

Različite metode predobrade ključni su korak u procesu proizvodnje bioplina iz lignocelulozne biomase jer omogućuju efikasnije iskorištenje komponenti stanične stijenke. Razvijen je niz tehnologija predobrade, no mnoge od njih su skupe i agresivne za okoliš (Harmsen i sur. 2010).

Ciljevi predobrade lignocelulozne biomase su (Kumar i sur. 2009; Harmsen i sur. 2010):

- povećati površinu i poroznost biomase,
- razgraditi lignin u što većoj mjeri,
- depolimerizirati hemicelulozu,
- smanjiti kristaličnost celuloze.

Predobrada mora ispuniti nekoliko zahtjeva (Kumar i sur. 2009):

- utjecati na povećanje koncentracije fermentabilnih šećera,
- izbjeći razgradnju ili gubitak ugljikohidrata,
- izbjeći nastanak nusprodukata koji djeluju inhibirajuće na proces anaerobne digestije,
- biti ekonomski isplativa.

2.8.1. Nastanak inhibitornih spojeva tijekom predobrade lignocelulozne biomase

Predobrada lignocelulozne biomase može u nekim slučajevima rezultirati nastankom produkata razgradnje koji imaju inhibitorno djelovanje na proces anaerobne digestije što može rezultirati smanjenom produktivnošću, odnosno manjim prinosom bioplina. Razina toksičnosti ovisi o faktorima kao što su koncentracija otopljenog kisika i pH sredine. Osim toga, anaerobni mikroorganizmi mogu do određene mjere biti otporni na inhibitorni učinak ili se potpuno prilagoditi nastalim uvjetima. Ipak, podešavanjem parametara predobrade poželjno je u što većoj mjeri spriječiti nastanak inhibitornih spojeva (Harmsen i sur. 2010).

2.8.2. Osnovni tipovi inhibitornih spojeva koji nastaju predobradom lignocelulozne biomase

Parametri predobrade lignocelulozne biomase podešavaju se s ciljem postizanja što višeg stupnja razgradnje. Istovremeno procesni parametri djeluju i na druge čimbenike te mogu izazvati i neželjene učinke. Na primjer, podešavanje parametara na način da se ostvari što veća topljivost hemiceluloze ili degradacija lignina utječe i na degradaciju već hidroliziranih fragmenata lignoceluloze pri čemu mogu nastati različiti inhibitorni spojevi (Jönsson i Martín, 2016).

Osnovne tipove inhibitornih spojeva koji nastaju predobradom lignocelulozne biomase dijelimo u četiri skupine: a) derivate furana, b) karboksilne kiseline, c) derivate fenola, i d) ione

teških metala. Kolika će koncentracija inhibitornog spoja nastati ovisi prvenstveno o kemijskom sastavu supstrata koji se obrađuje, a potom o metodi i uvjetima predobrade (temperatura, tlak, duljina obrade i dr.) (Behera i sur. 2014; Jönsson i Martín, 2016). Općenito, inhibitorni spojevi djeluju inhibirajuće na rast i aktivnost metanogenih mikroorganizama (Taherzadeh i Karimi, 2008).

Derivati furana koji imaju inhibitorno djelovanje na proces anaerobne digestije jesu furfural i hidroksimetil-furfural, koji nastaju dehidratacijom pentoza i heksoza šećera nastale hidrolizom hemiceluloze (Capuano i Fogliano, 2011; Harmsen i sur. 2010).

Karboksilne kiseline - octena, mravlja i levulinska su kiseline koje su najčešće detektirane u hidrolizatu nakon provedene predobrade, a nastaju hidrolizom acetilnih skupina hemiceluloze i lignina (Behera i sur. 2014).

Derivati fenola (aromatski i poliaromatski spojevi) nastaju razgradnjom lignina ili hidrolizom šećera tijekom predobrade lignocelulozne biomase, a njihov inhibitorni učinak još nije u potpunosti objašnjen.

Ioni teških metala (Fe, Cr, Ni i Cu) potječu iz korodirane opreme i digestora (Behera i sur. 2014; Harmsen i sur. 2010), a kationi (Ca, Na i Mg) iz kemikalija se koriste za predobradu ili za podešavanje pH sredine (Jönsson i Martín, 2016).

2.9. Metode predobrade lignocelulozne biomase

Metode predobrade lignoceluloznog materijala mogu se podijeliti u tri osnovne kategorije: fizikalne, kemijske i biološke (Tablica 7). Također, često se provodi i predobrada primjenom dviju ili više metoda iz iste ili različitih kategorija (Zheng i sur. 2014; Harmsen i sur. 2010; Monlau i sur. 2013).

Tablica 7. Metode predobrade lignocelulozne biomase (Izvor: Harmsen i sur. 2010; Zheng i sur. 2014)

Fizikalne metode	Kemijske metode	Biološke metode
Mehaničko usitnjavanje	Predobrada lužinama	Predobrada gljivama
Eksplozija vrućom parom	Predobrada kiselinama	Predobrada mikrobnim konzorcijem
Toplinska predobrada	Predobrada primjenom katalizatora i pare	Enzimska predobrada
Predobrada tekućom vrelom vodom	Predobrada vlažnom oksidacijom	
Ekstruzija	Predobrada primjenom ozona	
Zračenje (mikrovalovi, ultrazvuk i dr.)	Predobrada oksidacijom peroksidima	
Predobrada električnim poljem	Predobrada organskim otapalima	

2.9.1. Fizikalne metode predobrade

Najčešće primjenjivana metoda fizikalne predobrade lignoceluloznog materijala je mehaničko usitnjavanje. Povećanjem dostupne površine i poroznosti supstrata moguće je utjecati na povećanje učinkovitosti hidrolitičke razgradnje što rezultira višim prinosom bioplina, pri čemu ne dolazi do nastanka spojeva koji djeluju toksično i inhibirajuće na proces anaerobne digestije (Barakat i sur. 2014; Kumar i Sharma, 2017). No, ovaj način predobrade lignoceluloznog materijala mnogi autori smatraju neekonomičnim jer se prilikom provedbe usitnjavanja troši znatna količina energije, osobito kod materijala sa višim udjelom vlage (iznad 15 - 20 %) (Kratky i Jirout, 2011; Ghizzi i sur. 2011). Kolika će se količina energije utrošiti pri mehaničkom usitnjavanju supstrata ovisi o vrsti mlina, početnoj i završnoj veličini čestica supstrata te karakteristikama materijala koji se usitjava (kemijski sastav i udio vlage) (Sun i Cheng, 2002).

Eksplozija vrućom parom (autohidroliza) provodi se naglim zagrijavanjem lignoceluloznog materijala ($T = 160-260\text{ }^{\circ}\text{C}$), uz prisustvo zasićene visokotlačne pare ($p = 0,69-4,83\text{ MPa}$) u trajanju od nekoliko sekundi do nekoliko minuta, nakon čega se tlak naglo smanji što u konačnici uzrokuje eksploziju materijala. Eksplozija vrućom parom jedna je od najčešće korištenih metoda za predobradu lignoceluloznog materijala, a komercijalno je najdostupnija (Zheng i sur. 2014; Sambusiti, 2013).

Primjer bioplinskog postrojenja na kojem se provodi predobrada supstrata eksplozijom vrućom parom nalazi se u Češkoj (Biomass Technology, Republika Češka). Reaktor, čiji je maseni protok 300 kg OT h^{-1} , se puni peletima prethodno samljevenim u mlinu pri $T = 80 - 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ na veličinu čestica od 3 mm . Prethodno zagrijavanje supstrata provodi se s ciljem izbjegavanja mogućih fluktuacija tlaka u visoko-tlačnom dijelu reaktora ($p = 3\text{ MPa}$) gdje se smjesa dodatno zagrijava te potom podvrgne eksploziji parom (Maroušek, 2012).

Predobrada toplinom utječe na dezintegraciju stanične membrane lignoceluloznog materijala na način da dovedena toplinska energija cijepa kemijske veze unutar stanične membrane i stanične stijenke, pri čemu dolazi do razgradnje složenih molekula na jednostavnije i oslobađanja unutarstaničnog sadržaja koji postaje dostupan anaerobnim mikroorganizmima. Optimalan temperaturni raspon za predobradu lignoceluloznog materijala kreće se od $T = 160$ do $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ pri trajanju od $t = 30$ do 60 min (Das i sur. 2015; Aboulfotoh i sur. 2015). Pri višim temperaturama ($T = > 170\text{ }^{\circ}\text{C}$) i duljem vremenu predobrade pri nižim temperaturama, dolazi do promjene boje supstrata uslijed reakcije posmeđivanja (Maillardove reakcije) što rezultira stvaranjem melanoidnih spojeva (npr. furfural i 5-hidroksimetil-2-furfural) koji imaju inhibitorni učinak na ukupni proces anaerobne fermentacije (Kowalski i sur. 2013; Capuano i Fogliano, 2011; Ferreira i sur. 2013).

Predobrada tekućom vrelom vodom (hidrotermoliza) visoko je djelotvorna metoda kojom se lignocelulozni materijal obrađuje pri visokom tlaku ($p = < 5\text{ MPa}$) i visokoj temperaturi vode ($T = 170 - 240\text{ }^{\circ}\text{C}$). Visoki se tlak primjenjuje kako bi voda pri visokim temperaturama ostala u tekućem stanju (Kumar i sur. 2009; Kumar i Sharma, 2017). Prilikom obrade voda prodire u biomasu uslijed čega dolazi do razgradnje hemiceluloze i lignina te povećanja dostupne površine celuloze (Zheng i sur. 2014).

Ekstruzija je metoda predobrade lignoceluloznog materijala koja kombinira više jediničnih operacija kao što su visoko smicanje, temperatura ($T = 60$ do 300 °C) i tlak ($p = < 30$ Mpa) (Zheng i sur. 2014; Montgomery i Bochmann, 2014). Supstrat se unosi u ekstruder te se pomoću pužnice prenosi duž cijele duljine ekstrudera pri čemu se podvrgava toplini trenja, miješanju i smicanju. U središnjem dijelu ekstrudera nalazi se zona kompresije, a na kraju istisna zona u kojoj dolazi do prihvata stlačenog materijala, homogenizacije te potiskivanja kroz sapnicu pri konstantnom tlaku. Nakon izlaska materijala kroz sapnicu tlak pada na atmosferski, uslijed čega dolazi do depolimerizacije celuloze i smanjenja njezine kristalichnosti, hidrolize hemiceluloze, strukturnih promjena lignina te povećanja dostupne površine supstrata (Lovrić, 2003; Hjorth i sur. 2011). Obradom lignoceluloznog materijala pomoću ekstruzije troši se znatna količina energije te ovakva metoda predobrade za sada nije pronašla primjenu u industriji (Kumar i Sharma, 2017).

Predobrada lignoceluloznog materijala zračenjem uključuje niz metoda kao što su predobrada ultrazvukom, mikrovalovima, gama zrakama, elektronskim zrakama te elektrokinetičku dezintegraciju (Zheng i sur. 2014; Taherzadeh i Karimi, 2008; Montgomery i Bochmann, 2014). Najčešće istraživane metode predobrade ove skupine jesu predobrada mikrovalovima i ultrazvukom (Zheng i sur. 2014). Predobrada materijala primjenom mikrovalova i ultrazvuka rezultira depolimerizacijom lignina, celuloze i hemiceluloze, a vrlo često se provode u kombinaciji s nekom od kemijskih metoda predobrade (Beszédes i sur. 2011; Singh i sur. 2011b; Singh i sur. 2013). Predobrada ultrazvukom najčešće se koristi za obradu otpadnih voda porijeklom iz različitih industrija, muljeva i gnojovki (Montgomery i Bochmann, 2014; Oz i Yarimtepe, 2014). Predobrada materijala zračenjem ima ograničenu komercijalnu primjenu jer rezultira velikom potrošnjom energije, zahtijeva strogi nadzor opreme tijekom procesa te vrlo često rezultira nastankom inhibitornih spojeva (npr. fenolne kiseline) (Sambusiti, 2013).

Predobrada materijala električnim poljem (elektroporacija) do sada je našla praktičnu primjenu u prehrambenoj industriji (inaktivacija mikroorganizama, difuzija topljivih tvari, ekstrakcija staničnih sadržaja i uklanjanje vode) (Lebovka i sur. 2000; Asavasanti i sur. 2010; Kempkes i sur. 2007; Fincan i Dejmek, 2002; Ersus i sur. 2010; Zderic i sur. 2013) te u obradi otpadnih voda i muljeva (Safavi i Unnthorsson, 2017). Utjecaj električnog polja na razgradnju lignoceluloze još nije u potpunosti razjašnjen (Lebovka i sur. 2001; Montgomery i Bochmann, 2014), no poznato je da obrada električnim poljem može prouzročiti strukturne promjene biljnog tkiva koje nastaju uslijed pucanja veza između složenih molekula koje izgrađuju staničnu membranu i stvaranja pukotina u membrani, pri čemu dolazi do oslobađanja unutarstaničnog fermentabilnog sadržaja (Golberg i sur. 2016; De Vito, 2006; Chen i sur. 2006; Weaver i Chizmadzhev, 1996; Angersbach i sur. 2000). Elektroporacija je netoplinski postupak obrade materijala pri kojem se troši znatno manja količina energije u usporedbi s konvencionalnim toplinskim procesima, a omogućuje efikasnije energetske iskoristenje komponenti stanične stijenke. Raspon jačine električnog polja neophodnog za obradu biljnog materijala kreće se između $E = 0,5$ i 20 kV/cm (Golberg i sur. 2016; Asavasanti i sur. 2010; Kumar i sur. 2009). Utjecaj elektroporacije na poboljšanje procesa anaerobne digestije do sada je pretežno istraživan

na tekućim i polutekućim supstratima (otpadne vode, muljevi, gnojovke) (Safavi i Unnthorsson, 2017; Koners i sur. 2006; Rittmann i sur. 2008; Banaszak i sur. 2008; Choi i sur. 2006; Kopplov i sur. 2004; Salerno i sur. 2009). Utjecaj elektroporacije na razgradnju lignoceluloznog materijala s ciljem poboljšanja procesa anaerobne digestije do sada je vrlo slabo istražen (Kumar i sur. 2011; Lindmark i sur. 2014).

Tablica 8 daje pregled fizikalnih metoda predobrade lignoceluloznih materijala provedenih s ciljem poboljšanja procesa proizvodnje bioplina.

Tablica 8. Pregled fizikalnih metoda predobrade lignoceluloznih materijala provedenih s ciljem poboljšanja procesa proizvodnje bioplina

Supstrat	Uvjeti predobrade	Sredstvo/uređaj	Učinci	Izvor
Mehaničko usitnjavanje				
žetveni ostaci ječma, pšenice, riže i kukuruza	veličina čestica: 0,02 - 10 cm	škare kuhinjski sjekač hrane nož	povećanje prinosa CH ₄ : 8 - 83,5 % porast prinosa bioplina: 11,7 %	Menardo i sur. 2012 Mshandete i sur. 2006 Krishania i sur. 2013 Tsapekos i sur. 2015
sisal vlakna slama pšenice silaža livadne vlasnjače silaža trave separirana digestirana biovlakna		laboratorijski mlin kuhinjski mlin industrijska drobilica		Lindmark i sur. 2012 Lindmark, 2014 Bruni i sur. 2010
Toplinska predobrada				
vodeni zumbul žetveni ostaci ječma, pšenice, riže i kukuruza	$T = 30 - 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 20\text{ s} - 24\text{ h}$	sušionik mikrovalna pećnica autoklav	povećanje prinosa CH ₄ : 3 - 64,3 % povećanje prinosa bioplina: 12,2 - 35,1 %	Barua i sur. 2017 Menardo i sur. 2012 Hesami i sur. 2015 Monlau i sur. 2012
stabljike suncokreta peleti stabljika suncokreta otpad s tržnice ostaci žitarica iz pivarske proizvodnje trava kuhinjski otpad		vodena kupelj visokotlačni reaktor macerator	ubrzanje hidrolitičke faze anaerobne fermentacije mogućnost nastanka inhibitora pri visokim temperaturama	Maroušek, 2013 Das i Mondal, 2015 Bochmann i sur. 2015 Li i sur. 2012 Li i sur. 2017 Li i sur. 2016a
Eksplozija vrućom parom				
peleti stabljika suncokreta kukuruzovina slama pšenice ostaci hrane sijeno	$p = 0,62 - 3,4\text{ MPa}$ $T = 160 - 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 1 - 20\text{ min}$	visokotlačni reaktor autoklav	povećanje prinosa CH ₄ : 13,1 - 221 % povećanje prinosa bioplina: 10,5 - 158 % mogućnost nastanka inhibitora pri visokom tlaku i visokim temperaturama obrađeni uzorak rezultirao 9,7 % nižim prinosom CH ₄ (ostaci hrane) u odnosu na neobrađeni uzorak	Maroušek, 2013 Bondesson i sur. 2013 Risberg i sur. 2013 Ferreira i sur. 2013 Tampio i sur. 2013 Bauer i sur. 2014 Capári i sur. 2016
Ekstruzija				
slama ječma trava duboka stelja silaža kukuruza trava (<i>Lolium multiflorum</i>) slama riže silaža slame kukuruza	$T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 45\text{ s}$	dvovijčani ekstruder	povećanje prinosa CH ₄ : 8 - 70 %	Hjorth i sur. 2011 Menardo i sur. 2013 Pilarski i sur. 2016
Supstrat	Uvjeti predobrade	Sredstvo/uređaj	Učinci	Izvor

Predobrada ultrazvukom				
kuhinjski otpad	$f = 20$ kHz	ultrazvuk	povećanje prinosa CH ₄ : 23,8 - 95 %	Elbeshbishy i Nakhla, 2011
kukuruzovina	$t = 1 - 24$ min			
kruta frakcija	$P = 750$ W		povećanje prinosa bioplina:	Capári i sur. 2016
komunalnog otpada	$T = 25$ °C		16 - 53 %	Cesaro i Belgiorno, 2012
Predobrada mikrovalovima				
trava	$P = 400 - 1600$ W	mikrovalna laboratorijska pećnica	povećanje prinosa CH ₄ : 7,5 %	Jackowiak i sur. 2011
slama ječma, pšenice i zobi	$T = 84 - 300$ °C		specifični prinos CH ₄ : niži za 13,7 % u obrađenoj travi	Sapci, 2013 Li i sur. 2012
trave (<i>Pennisetum americanum</i> i <i>Pennisetum purpureum</i>)	$t = 3 - 32,1$ min $f = 2,450$ MHz $p = 3,3$ MPa		povećanje prinosa bioplina: 4,5 % (slama ječma); kod slame pšenice i zobi te trava (<i>Pennisetum americanum</i> i <i>Pennisetum purpureum</i>) predobradom nije ostvareno povećanje prinosa bioplina ubrzanje procesa anaerobne razgradnje	
Predobrada tekućom vrelom vodom				
otpad s trznice (voće i povrće)	$T = 25 - 200$ °C $t = 10 - 120$ min	hidrotermalni reaktor	povećanje prinosa bioplina: 9,2 - 129 %	Qiao i sur. 2011 Chandra i sur. 2012
slama pšenice	$p = 0,1 - 0,9$ MPa	visokotlačni reaktor	povećanje prinosa CH ₄ : 6,5 - 86 %	Fernández-Cegrí i sur. 2012
suncokretova pogača kukuruzovina			možućnost nastanka inhibitora pri visokim temperaturama	Capári i sur. 2016
Predobrada električnim poljem				
silazna smjesa trave i djeteline	veličina čestica: 25 i 50 mm $E = 48$ i 96 kV/cm $f = 5$ i 10 Hz broj pulseva = 65 i 100	-	povećanje prinosa bioplina: 16 %	Lindmark i sur. 2014

2.9.2. Kemijske metode predobrade

Predobrada lignoceluloznog materijala lužinama utječe na povećanje poroznosti i površine materijala, bubrenje i smanjenje stupnja polimerizacije i kristalčnosti, prekidanje veza između lignina i drugih polimera te djelomičnu razgradnju lignina. Najčešće korištene lužine u kemijskoj predobradi lignoceluloznog materijala jesu NaOH, KOH i Ca(OH)₂. Predobrada lužinama općenito se provodi pri atmosferskim uvjetima, a duljina predobrade kreće se u rasponu od nekoliko sati do nekoliko dana. Ovakav način predobrade najčešće nije ekonomski isplativ, no može biti koristan prilikom obrade kiselih supstrata i onih koji imaju visok udio lignina (Montgomery i Bochmann, 2014; Zheng i sur. 2014; Kumar i sur. 2009).

Tijekom predobrade mogu nastati inhibitorni spojevi poput karboksilnih kiselina (saharinske, mliječne, mravlje, octene i dr.) i fenolnih spojeva koji se često oksidiraju do karboksilnih kiselina. Pri lužnatom pH ugljikohidrati su bolje očuvani nego kod obrade pri niskom pH (obrada kiselinama) te u ovom slučaju rjeđe nastaju inhibitorni spojevi (Jönsson i Martín, 2016).

Predobrada lignoceluloznog materijala kiselinama komercijalno je najčešće upotrebljavana metoda predobrade lignocelulozne biomase (Kumar i Sharma, 2017) i najčešće se provodi u kombinaciji sa zagrijavanjem - korištenjem koncentriranih kiselina (30 - 70 %) pri

niskoj temperaturi ($T = < 40\text{ }^{\circ}\text{C}$) ili razrijeđenih kiselina (0,1 %) pri visokoj temperaturi ($T = < 230\text{ }^{\circ}\text{C}$). Najčešće korištene kiseline prilikom kiselinske predobrade lignoceluloznog materijala jesu H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , octena i maleinska. Iako se primjenom koncentriranih kiselina u predobradi lignoceluloznih materijala može postići znatno viši stupanj razgradnje lignoceluloze nego primjenom razrijeđenih kiselina, zbog izrazite korozivnosti i toksičnosti koncentriranih kiselina za okoliš, preferiraju se razrijeđene kiseline. Također, za predobradu koncentriranim kiselinama neophodno je koristiti reaktore konstruirane od posebnih materijala (legura). Osim toga, predobrada materijala primjenom koncentriranih kiselina skupocjen je i ekonomski neisplativ postupak. Iz navedenih razloga preferira se predobrada lignoceluloznih materijala razrijeđenim kiselinama. Predobrada lignoceluloznog materijala razrijeđenim kiselinama, ovisno o procesnim parametrima predobrade, može rezultirati gotovo 100 %-tnom razgradnjom hemiceluloze i visokim stupnjem razgradnje lignina (Zheng i sur. 2014).

Također, tijekom predobrade lignoceluloznog materijala kiselinama može doći do nastanka visokih koncentracija inhibitornih spojeva poput furfurala i HMF-a, fenolnih aromatskih spojeva (vanilina, 4-hidroksibenzoične kiseline, 4-hidroksibenzaldehida, *p*-kumarinska i ferulične kiseline i dr.), fenilnih aromatskih spojeva (benzojeve, cinamične kiseline, *p*- i *o*-toluične kiseline i dr.) te metalnih iona (Cu, Ni, Cr, Fe) i kationa (Ca, Na i Mg). Nadalje, uslijed agresivnih uvjeta predobrade (primjena koncentrirane kiseline, dulje vrijeme obrade pri visokoj temperaturi), HMF se može razgraditi do levulinske i mravlje kiseline, a furfural do mravlje kiseline i smola (Jönsson i Martín, 2016).

Predobrada primjenom katalizatora i pare vrlo je rijetko korištena metoda predobrade lignoceluloznog materijala s ciljem poboljšanja procesa proizvodnje bioplina. U provedenim istraživanjima najčešće su korišteni H_2SO_4 , SO_2 i NaOH kao katalizatori. Iako ovakav način predobrade može biti vrlo efikasan za razgradnju lignoceluloze, također može rezultirati i nastankom spojeva koji djeluju inhibirajuće na ukupni proces anaerobne fermentacije.

Predobrada vlažnom oksidacijom provodi se nakon pripreme suspenzije lignoceluloznog supstrata i vode koja se prvo izlaže oksidacijskom sredstvu (npr. zrak, kisik, H_2O_2) te se potom smjesa zagrijava pri povišenoj temperaturi ($T = 125 - 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) i tlaku ($p = 0,5 - 20\text{ MPa}$), u trajanju od nekoliko minuta do nekoliko sati. Reakcija je egzotermna te je nastala toplina u većini slučajeva dovoljna za održavanje procesne temperature što uvelike smanjuje troškove predobrade. Predobrada vlažnom oksidacijom vrlo je djelotvorna metoda kada se primjenjuje za predobradu lignoceluloznog materijala jer utječe na sve tri osnovne lignocelulozne komponente: visoki stupanj razgradnje hemiceluloze do monomernih šećera i organskih kiselina, razgradnju i oksidaciju lignina te djelomičnu razgradnju celuloze. Na taj se način povećava biološka dostupnost celuloze mikroorganizmima koji provode anaerobnu fermentaciju (Zheng i sur. 2014). Unatoč djelotvornosti, zbog visoke cijene oksidacijskog sredstva predobrada vlažnom oksidacijom do sada nije primjenjivana u industrijskoj proizvodnji (Bajpai, 2016).

Tablica 9. Pregled kemijskih metoda predobrade lignoceluloznih materijala provedenih s ciljem poboljšanja procesa proizvodnje bioplina

Supstrat	Uvjeti predobrade	Učinci	Izvor
Predobrada lužinama			
listovi akacije	lužine: NaOH,	povećanje prinosa bioplina: 12,1 – 207,07	Chaiyapong i
stabljike suncokreta	NH ₃ · H ₂ O	%	Chavalparit, 2016
slama kukuruza	<i>t</i> = 10 min – 25 dana	povećanje prinosa CH ₄ : 21,4 - 181,2 %	Monlau i sur. 2013
kukuruzovina	<i>T</i> = 0 - 100 °C	ubrzanje procesa anaerobne razgradnje	Zheng i sur. 2009
slama pšenice			Chandra i sur. 2012
kora banane			Zhang i sur. 2013
piljevina bora			Krishania i sur. 2013
trava			Salehian i sur. 2013
			Frigon i sur. 2012
			Li i sur. 2009
Predobrada kiselinama			
pogača uljane repice	kiseline: H ₂ SO ₄ , HNO ₃ ,	povećanje prinosa CH ₄ : 18,5 - 65,4 %	Antonopoulou i sur. 2010
pogača suncokreta	octena, HCl, FeCl ₃ ,	nije ostvareno povećanje prinosa CH ₄	Monlau i sur. 2013
slama uljane repice	H ₃ PO ₄	nakon predobrade pogače i slame uljane	Xiao i Clarkson, 1997
slama suncokreta	<i>t</i> = 1 - 3 h	repice i suncokreta	Us i Perendeci, 2012
papirne novine	<i>T</i> = 25 - 210 °C	moгуćnost nastanka inhibitora	
otpad iz plasteničke proizvodnje (korijenje, stabljike, listovi, truli i oštećeni plodovi)			
Predobrada primjenom katalizatora i pare			
slama pšenice	katalizator: H ₂ SO ₄ ,	povećanje prinosa CH ₄ : 18 %	Krishania i sur. 2013
digestirana biovlakna	H ₃ PO ₄ , NaOH, SO ₂	slama pšenice - nije ostvareno povećanje	Bruni i sur. 2010
industrijska konoplja	<i>T</i> = 120 - 160 °C <i>t</i> = 15 - 30 min <i>p</i> = 100 kPa	prinosa bioplina i CH ₄ (24,2 % niži prinos bioplina i 34,6 % niži prinos CH ₄ u odnosu na neobrađeni uzorak) povećanje prinosa CH ₄ : 6 - 38 % ubrzanje procesa anaerobne razgradnje	Kreuger i sur. 2011
Predobrada vlažnom oksidacijom			
digestirana vlakna	oksidacijsko sredstvo:	povećanje prinosa CH ₄ : 10 - 136 %	Biswas i sur. 2012
gnojovke	O ₂ , H ₂ O ₂		Lissens i sur. 2004
biootpad (iz dvorišta i domaćinstva)	<i>t</i> = 5 - 20 min <i>T</i> = 145 - 220 °C		Wang i sur. 2009
digestirani biootpad	<i>p</i> = 0,22 - 1,24 MPa		
slama pšenice			
Predobrada oksidacijom peroksidima			
slama riže	peroksidi: NH ₃ · H ₂ O,	povećanje prinosa bioplina: 31 - 126 %	Song i sur. 2012
stabljike suncokreta	H ₂ O ₂	nije ostvareno povećanje prinosa bioplina	Monlau i sur. 2012
papirne tube	<i>T</i> = 25 - 220 °C <i>t</i> = 10 min - 7 dana	(papirne tube)	Teghammar i sur. 2010
Predobrada organskim otapalima			
slama	organska otapala:	povećanje prinosa CH ₄ : 9,1 - 270 %	Aslanzadeh i sur. 2011
piljevina smreke i breze	NMMO (<i>N</i> -	ubrzanje procesa anaerobne razgradnje	Matsakas i sur. 2017
stabljike suncokreta	metilmorfolin- <i>N</i> -oksid),		Hesami i sur. 2015
piljevina bora	etanol, izopropanol		Shafiei i sur. 2014
stabljike sirka	katalizator: H ₂ SO ₄ <i>T</i> = 100 - 200 °C <i>t</i> = 30 min - 15 h		Ostovareh i sur. 2015

Predobrada oksidacijom peroksidima provodi se dodatkom oksidirajućeg sredstva supstratu koji je suspendiran u vodi. Najčešće korištena oksidirajuća sredstva u predobradi lignoceluloznih materijala jesu H_2O_2 i peroctena kiselina. Cilj predobrade lignoceluloznog materijala oksidacijom je povećati dostupnost celuloze mikroorganizmima razgradnjom lignina i hemiceluloze (Deepanraj i sur. 2013 ; Zheng i sur. 2014).

Prilikom predobrade lignocelulozne biomase različitim oksidirajućim sredstvima vrlo često može doći do nastanka spojeva koji djeluju inhibirajuće na proces anaerobne fermentacije. Na primjer: karboksilne kiseline poput glukuronske koja se daljnjom oksidacijom može razgraditi do ksilonske kiseline; fenolnih spojeva koji se daljnjom oksidacijom razgrađuju do karboksilnih kiselina; te derivata furana koji se daljnjom oksidacijom razgrađuju do furoične kiseline (Jönsson i Martín, 2016).

Ozonoliza ili predobrada materijala primjenom ozona provodi se pri sobnoj temperaturi i tlaku uz dodatak vode supstratu pri čemu u vodi nastaju slobodni hidroksilni radikali koji oksidiraju supstrat (Zheng i sur. 2014). Primjenom ozonolize moguće je u znatnoj mjeri utjecati na depolimerizaciju lignina, samim time i celuloze i hemiceluloze, što čini ovu metodu vrlo atraktivnom. Sadržaj vlage supstrata značajno utječe na uspješnost predobrade ozonolizom - što je niži sadržaj vlage, depolimerizacija lignoceluloze ozonolizom je učinkovitija (Kumar i Sharma, 2017). Zbog blagih uvjeta predobrade ne dolazi do nastanka inhibitornih spojeva, no ozonoliza općenito nije ekonomski isplativa metoda predobrade jer su za proces potrebne velike količine ozona. Do sada je predobrada ozonom najčešće primjenjivana prilikom obrade otpadnih voda i muljeva (Zheng i sur. 2014). Zbog svih prednosti ove metode provodi se veliki broj istraživanja kako bi započela njezina primjena i u industrijskoj proizvodnji (Kumar i Sharma, 2017).

Predobrada materijala primjenom organskih otapala provodi se s ciljem razgradnje kemijskih veza između lignina i hemiceluloze, a najčešće korištena organska otapala jesu metanol, etanol, aceton, etilen glikol, trieten glikol i tetrahidrofurfuril alkohol. Čest je slučaj korištenja i organskih kiselina kao katalizatora u procesu razgradnje. Nakon postupka predobrade neophodno je potpuno ukloniti organsko otapalo jer može djelovati inhibirajuće na rast mikroorganizama kao i na ukupni proces anaerobne fermentacije. Osim toga, zbog visoke cijene poželjno je jednom upotrijebljeno organsko otapalo ponovno koristiti u daljnjim postupcima predobrade (Kumar i sur. 2009).

Tablica 9 daje pregled kemijskih metoda predobrade lignoceluloznih materijala provedenih s ciljem poboljšanja procesa proizvodnje bioplina.

2.9.3. Biološka predobrada

Biološki način predobrade uglavnom podrazumijeva predobradu gljivama, mikrobnim konzorcijem ili enzimima, a ne zahtijeva visok utrošak energije i provodi se pri blagim procesnim uvjetima čime se umanjuje mogućnost nastanka inhibitora. Osnovni nedostatak je mala brzina hidrolize složenih polimera i stroga kontrola uvjeta rasta mikroorganizama što

uvelike ograničava njihovu komercijalnu primjenu (Harmsen i sur. 2010; Zheng i sur. 2014; Saritha i sur. 2012; Čater i sur. 2014).

Tablica 10. Pregled bioloških metoda predobrade lignoceluloznih materijala provedenih s ciljem poboljšanja procesa proizvodnje bioplina

Supstrat	Uvjeti predobrade	Učinci	Izvor
Predobrada mikrobnim konzorcijem			
lignocelulozna frakcija komunalnog krutog otpada kukuruzovina ostaci iz prerade manioke	MC1 (<i>Clostridium straminisolvens</i> CSK1, <i>Clostridium</i> sp. FG4b, <i>Pseudoxanthomonas</i> sp. M1-3, <i>Brevibacillus</i> sp. M1-5, <i>Bordetella</i> sp. M1-6) kvasac: <i>Saccharomyces cerevisiae</i> sp., plijesni: <i>Coccidioides immitis</i> sp., <i>Hansenula anomala</i> sp. + celulolitičke bakterije: <i>Bacillus licheniformis</i> sp., <i>Pseudomonas</i> sp., <i>Bacillus subtilis</i> sp., <i>Pleurotus florida</i> sp. + bakterije mliječne kiseline: <i>Lactobacillus deiliehii</i> sp. mikrobni konzorcij ekstrahiran iz lignoceluloznih supstrata u procesu truljenja (slama, goveđa gnojovka, mulj iz polja riže i termofilno odlagalište otpada) $T = 20 - 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 14 - 15$ dana sa sterilizacijom	povećanje prinosa bioplina: 33,1 – 58,8 % povećanje prinosa CH_4 : 56,8 – 96,6 % ubrzanje procesa anaerobne razgradnje	Yuan i sur. 2014 Zhong i sur. 2011 Zhang i sur. 2011
Predobrada gljivama			
silaza kukuruzovine silaza kukuruzovine isprana deioniziranom vodom slama riže japanska cedrovina sijeno i lišće pitomog keštena strugotine japanske cedrovine sisal lišće slama pšenice	gljive bijelog truljenja: <i>Phanerochaete</i> <i>chrysosporium</i> , <i>Ceriporiopsis</i> <i>subvermispora</i> , <i>Pleurocybella porrigens</i> , <i>Auricularia auriculajudae</i> , <i>Trichoderma</i> <i>reesei</i> , <i>Trametes versicolor</i> , <i>Cyanthus</i> <i>stercoreus</i> , <i>Pleurotus ostreatus</i> gljive smeđeg truljenja: <i>Polyporus</i> <i>ostreiformis</i> gljive bazidiomicete: <i>Ischnoderma</i> <i>resinosum</i> , <i>Fomitella fraxinea</i> , <i>Mycoleptodonoides</i> <i>aitchisonii</i> , <i>Trichaptum abietinum</i> , <i>Cyathus</i> <i>stercoreus</i> , <i>Trametes hirsuta</i> sa sterilizacijom $T = 28 - 37\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 12$ dana - 10 tjedana aerobni uvjeti	povećanje prinosa CH_4 : 6,9 - 101 % povećanje prinosa bioplina: 15 - 100 %	Liu i sur. 2014a Ghosh i Bhattacharyya, 1999 Amirta i sur. 2006 Schroyen i sur. 2014 Mackul'ak i sur. 2012 Take i sur. 2006 Vasmara i sur. 2015
Predobrada komercijalnim enzimima			
digestirana biovlakna ostaci hmelja iz pivarske proizvodnje suhi ostatak iz prerade šećerne repe slama soje sijeno trava	enzimi: lakaza, peroksidaze, celulaze, hemicelulaze, endoglukanaze, ksilanaze, pektinaze $T = 22 - 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t = 8\text{ h} - 8$ dana	povećanje prinosa bioplina: 4 - 35 % povećanje prinosa CH_4 : 6,3 - 24,1 % predobrada digestiranih biovlakana nije rezultirala povećanjem prinosa CH_4 povećanje prinosa bioplina: 13 - 19 %	Bruni i sur. 2010 Ziemiński i sur. 2012 Gerhardt i sur. 2007 Romano i sur. 2009 Frigon i sur. 2012

Predobrada gljivama većinom je bazirana na korištenju gljiva koje posjeduju sposobnost produkcije različitih enzima (lignin peroksidaze, mangan peroksidaze, lakaze) koji mogu razgraditi i mineralizirati celulozu, hemicelulozu i lignin. Općenito, u postupcima biološke predobrade lignoceluloznih materijala najčešće su korištene gljive smeđeg, bijelog i mekog truljenja te rjeđe aktinomicete i bakterije. Gljive bijelog truljenja pokazale su se najučinkovitijima prilikom predobrade lignoceluloznog materijala s ciljem poboljšanja procesa proizvodnje bioplina (Pointing, 2001; Bajpai, 2016; Zheng i sur. 2014).

Predobrada mikrobnim konzorcijem provodi se pomoću mikroorganizama sakupljenih iz prirodnog okoliša u kojem kao supstrat za razgradnju koriste lignoceluloznu biomasu. Za razliku od predobrade gljivama, predobrada mikrobnim konzorcijem obično utječe na razgradnju celuloze i hemiceluloze. Osim primjene mikroba sakupljenih iz prirodnog okoliša, provodi se predobrada i kompleksom praškastih mikrobnih agenata dobivenih postupkom liofilizacije.

Hidrolitički se enzimi, kao što su različite celulaze i hemicelulaze, koriste za predobradu lignoceluloznog materijala s ciljem povećanja prinosa bioplina anaerobnom digestijom. U većini je slučajeva utjecaj enzima na poboljšanje proizvodnje bioplina minimalan, dok je cijena enzima visoka te je stoga njihova primjena u predobradi lignoceluloznih materijala ograničena (Zheng i sur. 2014).

U Tablici 10. dan je pregled bioloških metoda predobrade lignoceluloznih materijala provedenih s ciljem poboljšanja procesa proizvodnje bioplina.

3. MATERIJALI I METODE

U ovom je radu istraživana utjecaj dodatka lignoceluloznih supstrata (kukuruzovine, slame soje i stabljike suncokreta) goveđoj gnojovki na poboljšanje procesa anaerobne kodigestije odnosno na prinos bioplina i metana. Lignocelulozni supstrati prethodno su usitnjeni te potom obrađeni na dva različita načina (toplinski i primjenom električnog polja).

Istraživanje se odvijalo u četiri faze.

U prvoj su fazi prikupljeni lignocelulozni supstrati s polja i doneseni u laboratorij te su osušeni i usitnjeni, dok je goveđa gnojovka korištena u svježem obliku na način da je donesena s farme na dan početka anaerobne fermentacije. Analizirane su osnovne fizikalno-kemijske karakteristike supstrata i gnojovke.

U drugoj je fazi istraživanja provedena predobrada lignoceluloznih supstrata na dva načina: a) toplinom i b) električnim poljem.

Prethodno je razvijen postupak predobrade lignoceluloznih supstrata električnim poljem. Prvo su utvrđeni uvjeti pri kojima, nakon obrade lignoceluloznih supstrata električnim poljem, dolazi do razgradnje (pokazatelj da je došlo do razgradnje bio je smanjeni udio lignina nakon predobrade), a zatim je određen set parametara pri kojima će se provesti predobrada primjenom električnog polja.

U trećoj je fazi provedena anaerobna kodigestija sveže goveđe gnojovke i obrađenih lignoceluloznih supstrata.

U četvrtoj su fazi napravljene analize: a) fizikalno-kemijske karakteristike obrađenih lignoceluloznih supstrata, b) fizikalno-kemijske karakteristike eksperimentalnih uzoraka prije provedbe anaerobne kodigestije, i c) fizikalno-kemijske karakteristike eksperimentalnih uzoraka nakon provedene anaerobne kodigestije.

Tijekom provedbe istraživanja analizirani su pH vrijednost, udio suhe tvari, udio pepela, udio organske tvari, ukupni organski ugljik, ukupni dušik, kemijska potrošnja kisika, udio celuloze, hemiceluloze, lignina i šećera, prinos bioplina, prinos metana te sastav bioplina (CH₄, CO₂ i N₂). Dodatno su lignocelulozni supstrati, obrađeni električnim poljem, analizirani pretražnim elektronskim mikroskopom, a u konačnici je izrađena i energetska bilanca ukupnog procesa predobrade i anaerobne kodigestije.

3.1. Materijali

3.1.1. Kemikalije

Prilikom istraživanja korištene su slijedeće kemikalije:

neutral detergent - dry concentrate - ANKOM Technology, USA

acetone (99,5 %) - Lach-Ner, EU

acid detergent - dry CTAB powder - ANKOM Technology, USA

sumporna kiselina (H_2SO_4 , 95 % p.a.) - Lach-Ner, EU
ledena octena kiselina (99,5 - 100 %) - J.T. Baker, USA
dušična kiselina (HNO_3 , ACS 69-70 %) - VWR, USA
dietil-eter - Lach-Ner, EU
natrij-borat-dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) - Sigma-Aldrich, Francuska
natrij etilendiamintetraacetat (EDTA) ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$) - T.T.T. d.o.o., Republika Hrvatska
natrijev lauril sulfat neutralni ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$) - Acros Organics, New Jersey, USA
2-etoksietanol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$) - Sigma-Aldrich, Kina
dinatrijev fosfat bezvodni (Na_2HPO_4) - Sigma-Aldrich, Njemačka
2-oktanol ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$) - Aldrich Chemistry, Kina
natrijev sulfat (Na_2SO_3) - Sigma-Aldrich, Njemačka
acetone - Gram-Mol, Hrvatska
sumporna kiselina (H_2SO_4) - T.T.T. d.o.o., Hrvatska
acetonitril HPLC Grade (HPLC čistoće) - J.T.Baker, USA
D(-)-fruktoza - Acros Organics, New Jersey, USA
D(+)-glukoza - Gram-Mol, Hrvatska
D(+)-saharoza - Acros Organics, New Jersey, USA
D(+)-ksiloza - AppliChem GmbH, Njemačka
D(+)-glukoza (p.a. bezvodna) - Kemika, Hrvatska
kalij dikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) - Kemika, Hrvatska
sumporna kiselina (H_2SO_4 , 96%) - VWR Prolabo Chemicals, Francuska
testni kit LCK 514 (sumporna kiselina 90 %, živa (II) sulfat, kalij dikromat) - Hach Lange, Njemačka
perklorna kiselina (HClO_4 , 4 %) - Kemika, Hrvatska
natrij hidroksid (NaOH , 40 %) - Carlo Erba, Italija
natrij hidroksid (NaOH , 0,02 M) - Kefo, Slovenija
sumporna kiselina (H_2SO_4 , 0,01 M) - Kefo, Slovenija

3.1.2. Lignocelulozni supstrati

Lignocelulozni supstrati - kukuruzovina, slama soje i stabljike suncokreta, prikupljeni su sa polja nakon žetve u Osječko-baranjskoj županiji tijekom rujna i listopada 2015. godine. Dugačke stabljike kukuruza i suncokreta izrezane su škarama na duljinu od 3 do 5 cm te stavljene u pletene plastične vreće i dostavljene u Laboratorij za biomasu i obnovljive izvore energije na Poljoprivrednom fakultetu u Osijeku.

Lignocelulozni supstrati sušeni su u sušioniku na 60 °C tijekom 24 sata do udjela vlage manjeg od 10 %. Osušeni supstrati samljeveni su u mlinu (Retsch SM 100, GmbH) te prosijani kroz sita veličine otvora 1 i 2 mm. Frakcije prosijanih supstrata klasificirane su kao „sitna frakcija“ (prosijana kroz sito veličine otvora 1 mm) i „krupna frakcija“ (prosijana kroz sito veličine otvora 2 mm). Najkrupnije čestice (koje nisu prošle kroz sito veličine otvora 2 mm) nisu korištene u istraživanju.

Prije početka provedbe postupaka predobrade, određene su fizikalno-kemijske karakteristike usitnjenih i prosijanih lignoceluloznih supstrata (sitna i krupna frakcija): pH vrijednost, udio suhe tvari (ST), udio organske tvari (OT), udio pepela, udio ukupnog organskog ugljika (TOC), udio ukupnog dušika (TN), C/N omjer, udio celuloze, kisela detergentska vlakna (ADF), neutralna detergentska vlakna (NDF) i kiseli detergent lignin (ADL).

Usitnjeni i prosijani lignocelulozni supstrati uskladišteni su u hladnjaku na + 4 °C do daljnjeg korištenja.

3.1.3. Goveda gnojovka

Goveda gnojovka korištena u istraživanju bila je porijeklom sa farme muznih krava „Orlovnjak“ u blizini Osijeka. Svježa je gnojovka uzeta iz prihvatne jame u kojoj se sakuplja sva gnojovka s farme prije ulaska u separator. Kako bi se dobio što homogeniji uzorak, gnojovka je izmiješana pomoću mehaničkog mješača i u laboratorij donesena u hermetički zatvorenim plastičnim kantama od 15 dm³. Za provedbu anaerobne kodigestije korištena je svježa gnojovka donesena u laboratorij na dan pripreme eksperimentalnih uzoraka te su joj određena osnovna fizikalno-kemijska svojstva.

3.2. Fizikalno-kemijske analize supstrata

3.2.1. Određivanje pH vrijednosti

pH vrijednost gnojovke i eksperimentalnih uzoraka pripremljenih za anaerobnu fermentaciju mjerena je direktno pomoću pH-metra Methrom i kombinirane staklene elektrode Methrom (Mettler Toledo Five Easy, Švicarska) na sobnoj temperaturi. Prije mjerenja elektroda je baždarena pomoću standardnih puferskih otopina (pH = 4,01 i pH = 7,00) (EN13037).

pH neobrađenih i obrađenih lignoceluloznih supstrata mjeren je iz suspenzije pripremljene na način da je u 1 g odvagano supstrata dodano 20 cm³ destilirane vode. Homogenizirana smjesa je ostavljena da stoji 30 min nakon čega joj je određena pH vrijednost.

3.2.2. Određivanje udjela suhe tvari

Udio suhe tvari određen je gravimetrijski sušenjem uzoraka pri 105 °C u laboratorijskom sušioniku (Memmert UFE 600, Njemačka) do konstantne mase (APHA, 1998).

3.2.3. Određivanje udjela hlapljive organske tvari i pepela

Udio hlapljive organske tvari i pepela određen je žarenjem suhих uzoraka u mufolnoj peći pri 550 °C do konstantne mase (EN13039:1999).

3.2.4. Određivanje udjela ukupnog organskog ugljika

Ukupni organski ugljik u uzorku određen je oksidacijom s otopinom smjese kalijevog dikromata i sumporne kiseline pri 135 °C. Dikromatni ion, koji otopinu boji u narančasto, reducira se do Cr³⁺ iona koji otopinu boji u zeleno. Intenzitet zelene boje u uzorcima mjereno je

spektrofotometrijski pri $\lambda = 585$ nm (UV-VIS spektrofotometar Cary 50, Varian, Australija) (HRN ISO14235:1994).

3.2.5. Određivanje udjela ukupnog dušika

Ukupni dušik određen je Kjeldahl metodom (Büchi sustav za digestiju K-437, Büchi jedinica za destilaciju B-324, Švicarska) pri čemu se homogeni uzorak prokuhavao u koncentriranoj sumpornoj kiselini čime se dušik prevodi u amonijev sulfat. Dodatkom amonijeve lužine oslobađa se amonijak koji je predestiliran u standardiziranu otopinu kiseline. Preostali suvišak kiseline određen je titracijom sa natrijevom lužinom (EN13654-1).

3.2.6. Određivanje C/N omjera

C/N odnos dobiven je matematički iz odnosa ukupnog organskog ugljika i ukupnog dušika. Obje su veličine izražene u odnosu na suhu tvar.

$$C/N = \text{ukupni organski C (\%}_{ST}) \div \text{ukupni N (\%}_{ST})$$

3.2.7. Određivanje kemijske potrošnje kisika

Kemijska potrošnja kisika ili KPK vrijednost određena je oksidacijom s mješavinom otopine natrijevog dikromata i sumporne kiseline te mjerenjem apsorbancije pri $\lambda = 605$ nm (UV-Vis spektrofotometar Hach Lange DR 3900, SAD).

KPK vrijednost je mjera za količinu kisika potrebnog za oksidaciju organske tvari u uzorku koja je podložna oksidaciji s jakim kemijskim oksidansom. Kao oksidans korišten je kalijev dikromat u 50 %-tnoj otopini sumporne kiseline, uz dodatak srebro-sulfata kao katalizatora. Za digestiju su korištene Hach kivete u koje se stavi 2 cm³ uzorka i 3 cm³ smjese za digestiju. Zagrijavanje je provedeno u termostatu (Hach HT 200S, SAD) pri 170 °C u trajanju od 2 sata, nakon čega se kivete hlade te se direktno očitava KPK vrijednost u mg O₂ u dm⁻³ spektrofotometrijski pri $\lambda = 605$ nm (APHA, 1998).

3.2.8. Određivanje koncentracije topljivih šećera iz lignoceluloznih supstrata

Iz neobrađenih i obrađenih lignoceluloznih supstrata ekstrahirani su topljivi šećeri metodom kruto-tekuće ekstrakcije, na način da je u staklene tikvice odvagano 1 g uzorka te dodano 25 cm³/g otapala (destilirana voda). Tikvice su potom postavljene u vodenu kupelj s tresilicom (GFL Gesellschaft für Labortechnik, Njemačka) u kojoj je provedena ekstrakcija pri zadanim procesnim uvjetima ($t = 30$ min; $T = 30$ °C; $n = 170$ rpm).

Nakon provedene ekstrakcije suspenzija uzorka i otopine je centrifugirana (centrifuga Sigma 3-18K, Njemačka) pri 10 000 g tijekom 10 minuta. Dobiveni supernatant filtriran je na membranskom filteru promjera 0,20 μm u viala koje su potom stavljene u automatski uzorkivač. Za otplinjavanje mobilne faze korištena je ultrazvučna kupelj (Elmasonic P 120 H, Elma, Njemačka).

Određivanje koncentracije topljivih šećera u prethodno pripremljenom supernatantu provedeno je tekućinskom kromatografijom ultravisoke djelotvornosti (Nexera XR UHPLC,

Shimadzu, Japan). Koncentracije pojedinačnih topljivih šećera u uzorcima su analizirani izokratnom metodom, kromatografijom normalnih faza prema navedenim uvjetima:

- Kolona InertSustain: NH₂
- Mobilna faza acetonitril : voda = 75 : 25
- Vrijeme analize: 20 min
- Tlak: 50 bar
- Temperatura kolonske pećnice: 40 °C
- Protok mobilne faze: 1 mL/min
- Volumen injektiranja uzorka: 10 µL
- Detektor: detektor indeksa refrakcije (RID – A).

3.2.9. Određivanje udjela kiselinski netopivog Klason-ovog lignina u lignoceluloznim supstratima

Određivanje udjela kiselinski netopivog Klason lignina provedeno je gravimetrijski prema Goering & Van Soest metodi (VELP Scientifica, Italija), a sastojalo se od tri dijela. U prvom dijelu provedena je ekstrakcija pomoću neutralne otopine detergenta, a u drugom dijelu hidroliza sa 72 %-tnom sumpornom kiselinom, nakon čega je slijedila vakuum filtracija. Osušeni je ostatak na sinter lončiću predstavljao udio kiselinski netopivog Klason-ovog lignina.

3.2.10. Određivanje udjela celuloze u lignoceluloznim supstratima

Određivanje udjela celuloze provedeno je gravimetrijski prema modificiranoj metodi po Scharrer-u (ISO 6541:1981) koja se sastojala od kuhanja usitnjenog lignoceluloznog supstrata s mješavinom octene, dušične i trikloroctene kiseline, nakon čega je slijedilo odvajanje i ispiranje netopljivog ostataka filtriranjem. Ostatak na filter papiru je nakon sušenja izvagan te izžaren, a razlika u masi nakon žarenja predstavljala je udio ukupne celuloze.

3.2.11. Određivanje udjela kiselih detergentskih vlakana (ADF), neutralnih detergentskih vlakana (NDF) i kiselog detergent lignina (ADL) u lignoceluloznim supstratima

Udjeli kiselih detergentskih vlakana (ADF), neutralnih detergentskih vlakana (NDF) i kiselog detergent lignina (ADL) određeni su metodom po ANKOM-u (Fibertherm Gerhard, Njemačka).

Udio kiselih detergentskih vlakana (ADF) predstavlja netopivi ostatak (najvećim dijelom celuloza i lignin) nakon digestije sa smjesom sumporne kiseline i otopine kiselog detergenta (CTAB), dok udio neutralnih detergentskih vlakana (NDF) predstavlja netopivi ostatak (hemiceluloza, celuloza i lignin) nakon digestije sa otopinom detergenta (CTAB). Koncentracija hemiceluloze računa se kao razlika između NDF i ADF vlakana.

Udio kiselog detergent lignina (ADL) određen je iz neutralnih detergentskih vlakana (NDF) naknadnom digestijom sa 72 %-tnom sumpornom kiselinom pri čemu dolazi do ispiranja celuloza, a netopivi ostatak nakon sušenja predstavljao je kiselini detergent lignin (ADL).

3.3. Predobrada lignoceluloznih supstrata

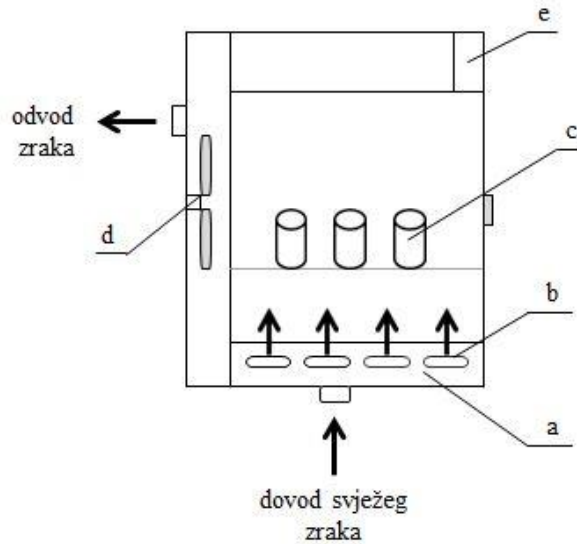
Lignocelulozni supstrati obrađeni su na dva načina: a) toplinski i b) električnim poljem (Tablica 11).

Tablica 11. Parametri predobrade lignoceluloznih supstrata

Metoda obrade	Lignocelulozni supstrat	T (°C)	t (min)	E (kV/cm)
Obrada toplinom	kukuruzovina - sitna frakcija; slama soje - sitna frakcija; stabljika suncokreta - sitna frakcija	121	30	-
	kukuruzovina - sitna frakcija; slama soje - sitna frakcija; stabljika suncokreta - sitna frakcija	121	90	-
	kukuruzovina - sitna frakcija; slama soje - sitna frakcija; stabljika suncokreta - sitna frakcija	175	30	-
	kukuruzovina - sitna frakcija; slama soje - sitna frakcija; stabljika suncokreta - sitna frakcija	175	90	-
Obrada električnim poljem	kukuruzovina - sitna frakcija	-	5	0,935 - 1,664
	kukuruzovina - krupna frakcija			0,669 - 1,191
	kukuruzovina - sitna frakcija	-	10	0,935 - 1,664
	kukuruzovina - krupna frakcija			0,669 - 1,191
	slama soje - sitna frakcija			0,985 - 1,754
	slama soje - krupna frakcija			0,760 - 1,354
	stabljika suncokreta - sitna frakcija	0,897 - 1,596		
	kukuruzovina - sitna frakcija	-	30	0,935 - 1,664
	kukuruzovina - krupna frakcija			0,669 - 1,191
	slama soje - sitna frakcija			0,985 - 1,754
	slama soje - krupna frakcija			0,760 - 1,354
	stabljika suncokreta - sitna frakcija	0,897 - 1,596		
	slama soje - sitna frakcija	-	40	0,985 - 1,754
	slama soje - krupna frakcija			0,760 - 1,354
	kukuruzovina - sitna frakcija	-	0,33	5,421 - 5,794
	kukuruzovina - krupna frakcija			3,880 - 4,147
slama soje - sitna frakcija	5,714 - 6,108			
slama soje - krupna frakcija	4,411 - 4,715			
stabljika suncokreta - sitna frakcija	5,202 - 5,561			
kukuruzovina - sitna frakcija	-	0,67	5,421 - 5,794	
kukuruzovina - krupna frakcija			3,880 - 4,147	
slama soje - sitna frakcija			5,714 - 6,108	
stabljika suncokreta - sitna frakcija			5,202 - 5,561	
kukuruzovina - sitna frakcija	-	3	5,421 - 5,794	
slama soje - sitna frakcija			5,714 - 6,108	
stabljika suncokreta - sitna frakcija			5,202 - 5,561	
slama soje - sitna frakcija	-	0,33	14,78 - 15,27	
stabljika suncokreta - sitna frakcija			13,45 - 13,90	

3.3.1. Predobrada lignoceluloznih supstrata toplinom

Toplinska predobrada provedena je u sušioniku (Memmert UFE 600, Njemačka) (Slika 3) cirkulacijom zraka zagrijanog na zadanu temperaturu.



Slika 3. Shematski prikaz toplinske predobrade lignoceluloznih supstrata u sušioniku: a) komora za predgrijavanje svježeg zraka, b) otvori za ventilaciju kroz koje zagrijani zrak ulazi u komoru s uzorcima, c) staklene čaše s uzorcima, d) ventilator, e) kontrolna ploča

Lignocelulozni supstrati su odvažani u staklene čaše i pokrivene aluminijskom folijom koje su stavljene u sušionik (Slika 4). Vrijeme predobrade počelo se računati u trenutku kada je, nakon stavljanja uzoraka u sušionik i zatvaranja sušionika, postignuta zadana temperatura ($T = 121$ ili $175 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$). Po isteku zadanog vremena ($t = 30$ i 90 min) predobrade uzorci su izvađeni iz sušionika, ohlađeni na $T = 25 \text{ °C}$ te čuvani na $T = 4 \text{ °C}$ do početka anaerobne kodigestije.

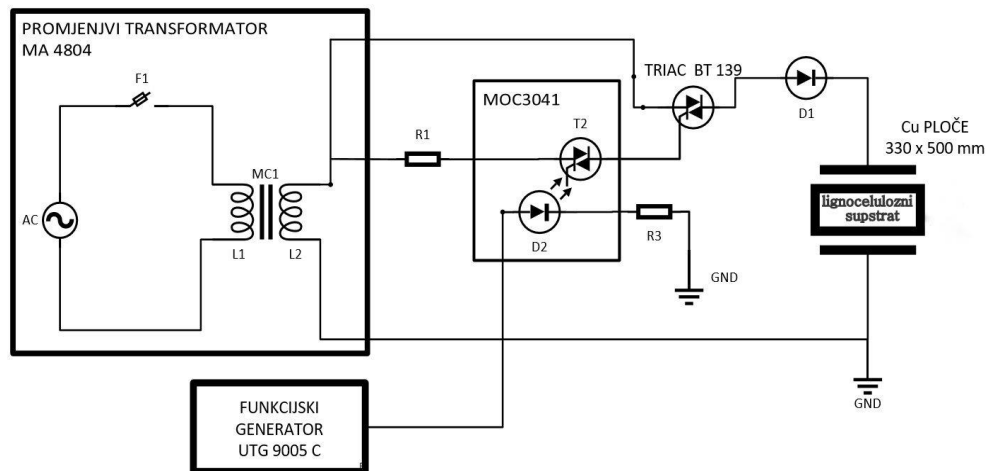


Slika 4. Toplinska predobrada lignoceluloznih supstrata u sušioniku

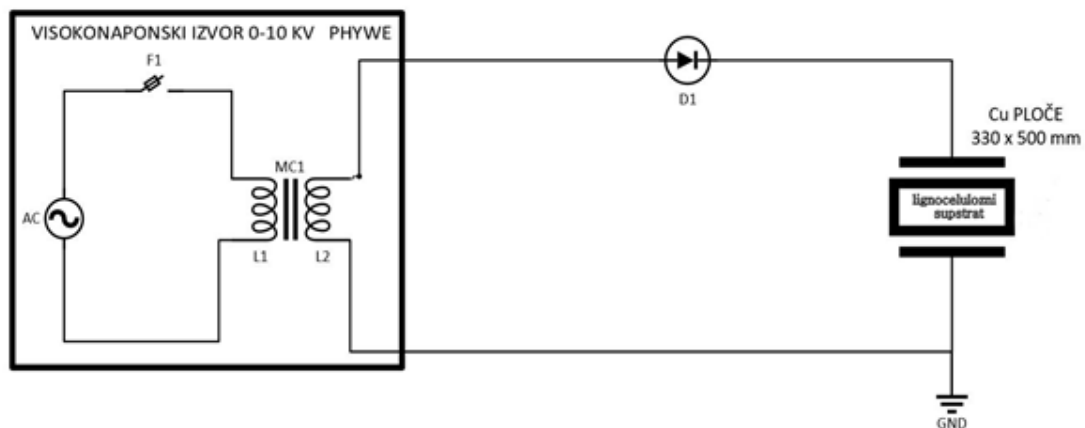
3.3.2. Predobrada lignoceluloznih supstrata električnim poljem

Predobrada električnim poljem provedena je pomoću uređaja spojenih na način da stvaraju homogeno električno polje (Slike 5 i 7).

Shematski prikaz na Slici 5 predstavlja električku shemu uređaja spojenih za obradu lignoceluloznih supstrata s istosmjernim impulsnim poljem (valovitosti $\gamma = U_{ef} / U_{dc} = 0,198$; gdje je U_{ef} - efektivna izmjenična komponenta napona u periodu bez prekida, U_{dc} - istosmjerna komponenta napona u periodu bez prekida. Uređaji koji čine ovakav sustav za obradu jesu spoj elektroničke sklopke, jednofazni poluvalni ispravljač (dioda D1), generator izmjeničnog signala (transformator MA 4804), funkcijski generator (UTG 9005C) i pločasti kondenzator (Cu ploče).



Slika 5. Električka shema sustava za predobradu lignoceluloznih supstrata istosmjernim impulsnim električnim poljem (primijenjeni napon $U = 200 - 365 \text{ V}$)



Slika 6. Električka shema sustava za predobradu lignoceluloznih supstrata istosmjernim impulsnim električnim poljem (primijenjeni napon $U = 1,14 - 1,24 \text{ kV}$ i $3,00 - 3,10 \text{ kV}$)

Shematski prikaz na Slici 6 predstavlja električku shemu jednofaznog poluvalnog ispravljača (dioda D1), generatora izmjeničnog signala (visokonaponski generator HV Power Supply 0-10 kV Phywe) i Cu ploča kondenzatora za obradu lignoceluloznih supstrata istosmjernim kontinuiranim poljem (valovitosti $\gamma = U_{ef} / U_{dc} = 0,033$).

Slika 7 prikazuje sustav za predobradu lignoceluloznih supstrata električnim poljem.

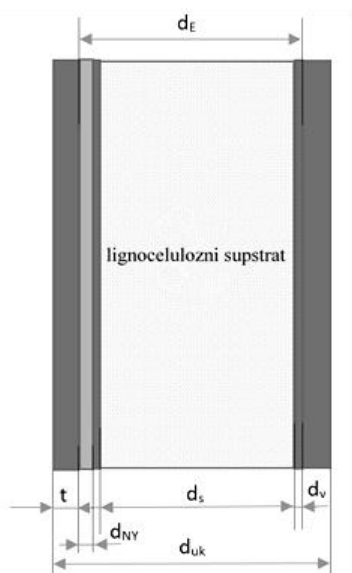


Slika 7. Predobrada lignoceluloznih supstrata električnim poljem: A) lignocelulozni supstrati u plastičnim zip vrećicama postavljenim na Cu ploče kondenzatora, B) lignocelulozni supstrati u plastičnim zip vrećicama postavljeni između Cu ploča kondenzatora pričvršćenih drvenim daskama i vijčanim stegama, C) sustav za predobradu lignoceluloznih supstrata

Lignocelulozni je supstrat odvagano ($m = 60$ g) u plastične zip vrećice koje se, nakon zatvaranja, postavljene između dviju Cu ploča kondenzatora (Slika 8) i zatim su dodatno pričvršćene daskama i vijčanim stegama kako bi se osigurao što ravnomjerniji razmak između ploča kondenzatora. Homogeno električno polje koje je nastalo između ploča kondenzatora, polje je kojim su obrađeni lignocelulozni supstrati.

Korišteni izolatori (najlon i zip vrećice) te Cu ploče kondenzatora nisu u svakoj točki jednake debljine, stoga im je na nekoliko mjesta izmjerena debljina kako bi se dobila srednja vrijednost debljine (Tablica 12). Dobivene vrijednosti korištene su za računanje jakosti električnog polja.

Također, zbog razlike u teksturi i težini, različiti lignocelulozni supstrati i različite frakcije istog lignoceluloznog supstrata ne čine uvijek između ploča Cu kondenzatora sloj jednake debljine, što utječe na različite vrijednosti jakosti električnog polja. Stoga je prilikom obrade svakog lignoceluloznog supstrata mjerena debljina sloja lignoceluloznog supstrata u zip vrećici između Cu ploča kondenzatora (Tablica 13). Osim toga, nije moguće dobiti idealni istosmjerni napon, već on ima neku valovitost (osciliranje vrijednosti napona oko srednje vrijednosti).



Slika 8. Shematski prikaz kondenzatora (u presjeku) sa označenim dimenzijama svih komponenti sustava za obradu lignoceluloznih supstrata: d_{uk} - ukupna debljina sustava za predobradu (Cu ploče kondenzatora + najlon + zip vrećica + lignocelulozni supstrat), d_s - debljina sloja lignoceluloznog supstrata, d_{ny} - debljina dielektrika (najlona), d_v - debljina sloja dielektrika (najlon) i zip vrećica, d_E - razmak između Cu ploča kondenzatora, t - debljina Cu ploče

Tablica 12. Izmjerene i srednje vrijednosti izolatora (najlona i zip vrećice) i Cu ploča kondenzatora

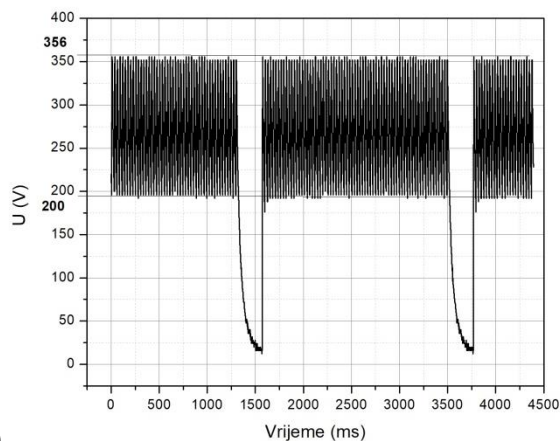
Izmjerene vrijednosti d_{NY} (mm)	Srednja vrijednost d_{NY} (mm)	Izmjerene vrijednosti $2d_v$ (mm)	Srednja vrijednost $2d_v$ (mm)	Izmjerene vrijednosti debljine Cu ploče kondenzatora t (mm)	Srednja vrijednost debljine Cu ploče kondenzatora t (mm)
0,08		0,08		0,94	
0,11		0,10		0,96	
0,12	0,102	0,10	0,096	1,00	0,966
0,09		0,09		0,93	
0,11		0,11		1,00	

Zbog navedenih razlika tijekom obrade lignoceluloznih supstrata, iznos jakosti električnog polja varira te je pomoću izmjerenih parametara moguće utvrditi raspon u kojem varira (minimalnu i maksimalnu vrijednost jakosti električnog polja). Jakost električnog polja E računa se prema formuli $E = U \div d$ (kV/cm), gdje je U = napon na pločama kondenzatora, a d = udaljenost između Cu ploča kondenzatora.

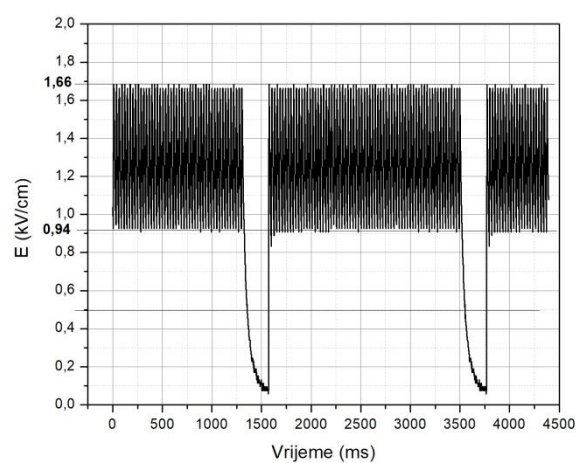
Tablica 13. Izmjerene i srednje vrijednosti ukupne debljine sustava i debljina sloja lignoceluloznog supstrata

Lignocelulozni supstrat	Izmjerene vrijednosti d_{uk} (mm)	Srednja vrijednost d_{uk} (mm)	Srednja vrijednost debljine Cu ploče kondenzatora t (mm)	Srednja vrijednost razmaka između Cu ploča kondenzatora d_E (mm) ($d_E = d_{uk} - 2t$)
Sitna frakcija kukuruzovine	3,42	4,07	0,966	2,14
	4,42			
	4,38			
Krupna frakcija kukuruzovine	4,72	4,92	0,966	2,99
	4,92			
	5,11			
Sitna frakcija slame soje	3,73	3,96	0,966	2,03
	4,76			
	3,54			
Krupna frakcija slame soje	4,33	4,56	0,966	2,63
	4,95			
	4,40			
Sitna frakcija stabljika suncokreta	4,06	4,16	0,966	2,23
	4,73			
	3,68			

Na energetski se ulaz elektroničke sklopke sastavljene od optoprekidača MOC3041 i triaca BT 139 dovodi izmjenični napon amplitude $U = 200 - 365$ V iz promjenjivog transformatora (MA4804), dok se na upravljački ulaz dovodi pravokutni napon iz funkcijskog generatora (UTG 9005). Upravljački napon uključuje i isključuje triac s frekvencijom $f = 450$ mHz i odnosom ukupnog perioda pravokutnog signala i trajanja visokog nivoa od 90 % (*engl.* duty cycle). Valni oblik napona na pločama kondenzatora koji se realizira s takvom pobudom pločastog kondenzatora (dimenzije Cu ploča: 330 x 500 x 1 mm) prikazan je na Slici 9a. Slika 9b prikazuje valni oblik jakosti električnog polja na pločama kondenzatora.



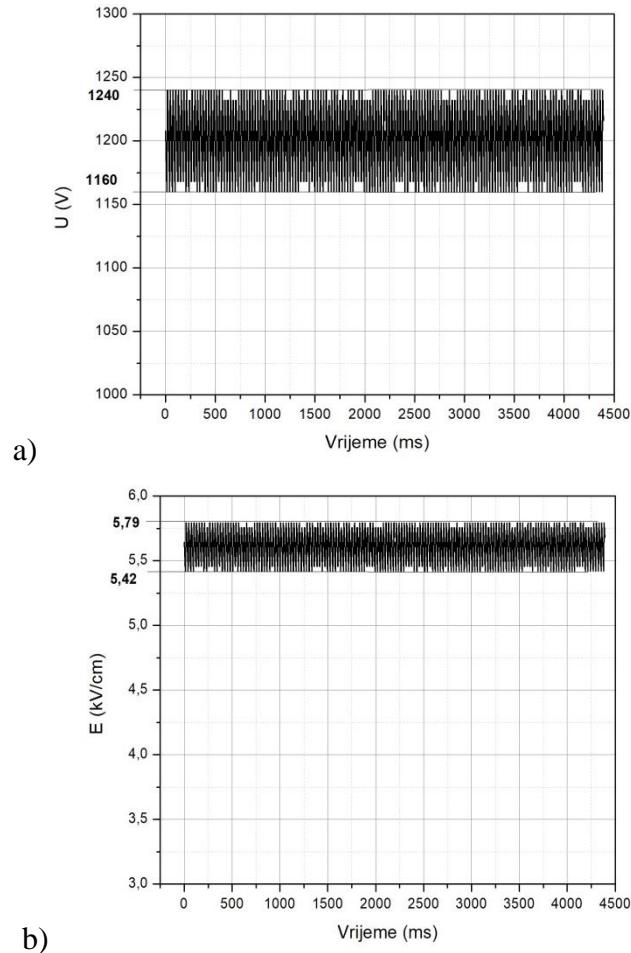
a)



b)

Slika 9. a) Valni oblik napona na pločama Cu kondenzatora, b) valni oblik jakosti električnog polja na pločama Cu kondenzatora (primjer mjerenja za sitnu frakciju kukuruzovine)

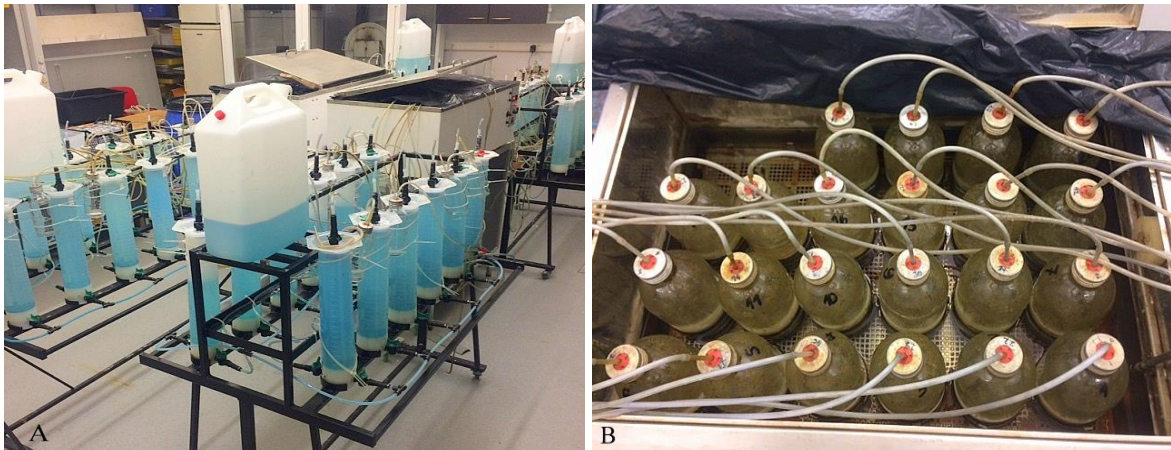
Na ispravljачke diode (D1) dovodi se izmjenični napon vršne vrijednosti $U = 1,16 - 1,24$ kV iz visokonaponskog izvora te se ispravljeni napon dovodi na ploče Cu kondenzatora. Valni oblik napona na pločama kondenzatora koji se realizira s takvom pobudom pločastog kondenzatora (Cu dimenzija 330 x 500 x 1 mm) prikazan je na Slici 10a. Slika 10b prikazuje valni oblik jakosti električnog polja na Cu pločama kondenzatora.



Slika 10. a) Valni oblik napona na pločama Cu kondenzatora, b) valni oblik jakosti električnog polja na pločama Cu kondenzatora (primjer mjerenja za sitnu frakciju kukuruzovine)

3.4. Provedba procesa anaerobne kodigestije smjese goveđe gnojovke i lignoceluloznih supstrata obrađenih toplinom i električnim poljem

Proces anaerobne kodigestije proveden je šaržno pri termofilnim uvjetima ($T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$) tijekom $t = 26$ dana u aparaturi izrađenoj u Laboratoriju za biomasu i obnovljive izvore energije na Poljoprivrednom fakultetu u Osijeku (Slika 9). Aparatura se sastoji od 2 vodene kupelji od kojih svaka ima $n = 24$ mjesta u koja se postavljaju reaktorske boce. Anaerobna je kodigestija provedena u staklenim reaktorskim bocama volumena $V = 1\text{ dm}^3$. Obrađeni i neobrađeni lignocelulozni supstrati i svježa goveđa gnojovka su odvagani u reaktorske boce i homogenizirani. Reaktorske su boce potom hermetički zatvorene i postavljene u termostatirane vodene kupelji. Reaktorske boce su povezane preko gumene cijevi s plastičnim menzurama ($V = 2\text{ dm}^3$), napunjenim prezasićenom otopinom NaCl (u kojoj se bioplina ne otapa). Proizvedeni bioplina iz reaktorskih boca odlazi u menzure što se odvija po načelu istiskivanja tekućine (Slika 11).



Slika 11. a) aparatura za provedbu anaerobne kodigestije, b) reaktorske boce u termostatiranoj vodenoj kupelji

Volumen proizvedenog bioplina očitavan je svaki dan pomoću markiranih oznaka volumena na menzurama, a zbroj svih ukupnih volumena dnevne proizvodnje bioplina činio je kumulativnu proizvodnju bioplina. Uzorkovanje i analiza sastava proizvedenog bioplina provedeni su svaki dan do početka faze metanogeneze, a kada je započela faza metanogeneze svaki 3. dan.

Radni volumen u reaktorskoj boci bio je $V = 500 \text{ cm}^3$, a omjer supstrat/inokulum 1/2,4. Sve eksperimentalne grupe uzoraka pripremljene su u $n = 3$ ponavljanja. Također su pripremljene i kontrolne grupe koje su činili:

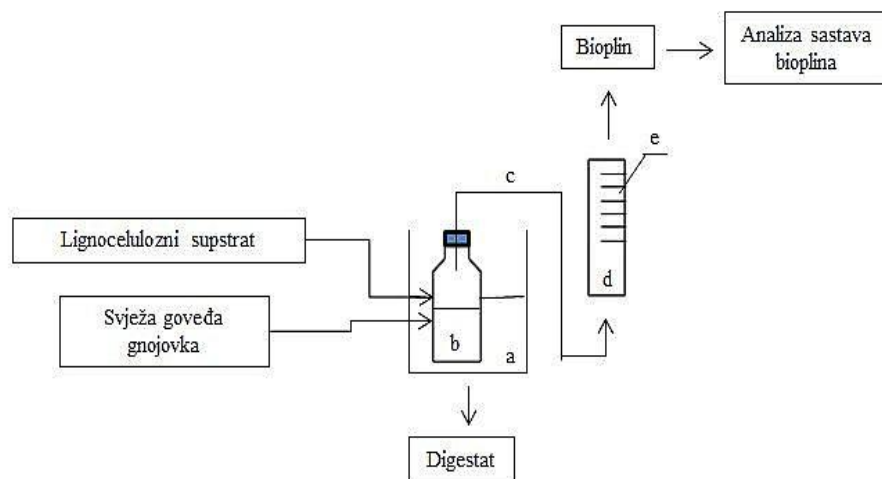
- svježa goveđa gnojovka
- svježa goveđa gnojovka + neobrađena sitna frakcija kukuruzovine
- svježa goveđa gnojovka + neobrađena krupna frakcija kukuruzovine
- svježa goveđa gnojovka + neobrađena sitna frakcija slame soje
- svježa goveđa gnojovka + neobrađena krupna frakcija slame soje
- svježa goveđa gnojovka + neobrađena sitna frakcija stabljike suncokreta.

Kako bi se održala stalna homogenost eksperimentalne smjese tijekom anaerobne digestije, svi reaktori su lagano ručno miješani 5 puta dnevno.

Završetak fermentacije bio je na dan kada je dnevna proizvodnja bioplina činila manje od 1 % ukupno proizvedenog bioplina.

Prije i nakon provedene anaerobne kodigestije određene su fizikalno-kemijske karakteristike eksperimentalnih uzoraka: pH vrijednost, udio suhe tvari, udio organske tvari, udio pepela, ukupni organski ugljik, ukupni dušik te kemijska potrošnja kisika.

Slika 12 prikazuje shematski prikaz provedbe šaržnog procesa anaerobne kodigestije. U Tablici 15 prikazan je plan istraživanja anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i obrađenih lignoceluloznih supstrata.



Slika 12. Shematski prikaz provedbe šaržnog procesa anaerobne kodigestije: a) termostatirana vodena kupelj ($n = 2$), b) reaktorska boca ($n = 48$), c) gumeno crijevo, d) prezasićena otopina NaCl, e) menzura za prikupljanje bioplina ($n = 48$)

Tablica 15. Plan istraživanja anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i obrađenih lignoceluloznih supstrata

Eksperiment	Parametri obrade	Sastav eksperimentalnog uzorka i simbol				
		Kukuruzovina sitna frakcija + gnojovka	Kukuruzovina krupna frakcija + gnojovka	Slama soje sitna frakcija + gnojovka	Slama soje krupna frakcija + gnojovka	Stabljike suncokreta + gnojovka
Anaerobna kodigestija smjese goveđe gnojovke i lignoceluloznih supstrata obrađenih toplinom						
kontrola	bez obrade	A	-	C	-	E
1	121 °C, 30 min	F1	-	G1	-	H1
2	121 °C, 90 min	L1	-	M1	-	N1
3	175 °C, 30 min	P1	-	R1	-	S1
4	175 °C, 90 min	T1	-	V1	-	Z1
Anaerobna kodigestija smjese goveđe gnojovke i lignoceluloznih supstrata obrađenih električnim poljem s primijenjenim naponom $U = 200 - 365$ V						
kontrola	bez obrade	A	B	C	D	E
1	0,935 - 1,664 i 0,669 - 1,191 kV/cm, 5 min	F2	G2	-	-	-
2	0,935 - 1,664 i 0,669 - 1,191; 0,985 - 1,754 i 0,760 - 1,354 kV/cm, 10 min	H2	L2	P2	R2	-
3	0,935 - 1,664 i 0,669 - 1,191; 0,985 - 1,754 i 0,760 - 1,354; 0,897 - 1,596 kV/cm, 30 min	M2	N2	S2	T2	V2
Anaerobna kodigestija smjese goveđe gnojovke i lignoceluloznih supstrata obrađenih električnim poljem s primijenjenim naponom $U = 1,16 - 1,24$ i $3,00 - 3,10$ kV						
kontrola	bez obrade	A	-	C	-	D
1	5,714 - 6,108 kV/cm, 20 s	-	-	G3	-	-
2	5,421 - 5,794; 5,714 - 6,108 kV/cm, 40 s	F3	-	L3	-	-
3	14,78 - 15,27; 13,45 - 13,90 kV/cm, 20 s	-	-	M3	-	N3
Anaerobna kodigestija smjese goveđe gnojovke i lignoceluloznih supstrata obrađenih električnim poljem s primijenjenim naponom $U = 200 - 365$ V i $1,16 - 1,24$ kV						
kontrola	bez obrade	A	B	C	D	E
1	5,421 - 5,794 i 3,8802 - 4,147; 4,411 - 4,715; 5,202 - 5,561 kV/cm, 20s	F4	H4	-	P4	T4
2	5,421 - 5,794; 5,714 - 6,108; 5,202 - 5,561 kV/cm, 3 min	G4	-	M4	-	Z4
3	3,880 - 4,147; 5,202 - 5,561 kV/cm, 40 s	-	L4	-	-	V4
4	0,985 - 1,754 i 0,760 - 1,354 kV/cm, 40 min	-	-	N4	S4	-
5	0,897 - 1,596 kV/cm, 10 min	-	-	-	-	R4

3.5. Analiza kemijskog sastava bioplina

Proizvedeni bioplin koji je uzorkovan za analizu kemijskog sastava prikupljan je u plastične boce ($V = 0,25 \text{ dm}^3$) preko gumenog crijeva spojenog na gornji izlazni ventil menzure. Drugi se kraj gumenog crijeva uroni u plastičnu bocu koja je potpuno napunjena prezasićenom otopinom NaCl-a, grlom okrenuta prema dolje te uronjena u prezasićenu otopinu NaCl-a. Otvaranjem ventila na menzuri bioplin se ispušta u plastičnu bocu. Kada se uzme dovoljno uzorka, boca se zatvara tako da je stalno zaronjena ispod razine slane otopine, a u boci je neophodno uvijek ostaviti manju količinu tekućine kako ne bi došlo do gubitka bioplina.

Plin za analizu je pomoću spojenih posuda prenesen iz plastične boce u plinsku biretu (prethodno napunjenu prezasićenom otopinom NaCl) korištenjem podtlaka stvorenog istjecanjem prezasićene otopine NaCl. Bireta je spojena s ventilom za uzorkovanje pomoću kojeg se plin uvodi u plinski kromatograf (Varian 3900, SAD). Plinski kromatograf je sadržavao jedan TCD detektor, a plinovi nosioci bili su helij (čistoće 5,0) i sintetski zrak (bez ugljikovodika). Detektor je radio pri temperaturi $T = 150 \text{ °C}$ i referentnom protoku 1 mL/min . Na instrumentu je bila instalirana jedna kolona ($10 \times 1/8$ " od nehrđajućeg čelika, Restek SN: C14030) koja je radila na referentnom protoku $p = 1 \text{ bar}$.

Udjeli CH_4 , CO_2 i N_2 su određeni prema modificiranoj metodi (HRN ISO 6974-4:2000).

3.6. Statistička obrada podataka

Statistička je obrada podataka provedena analizom varijance (ANOVA) podataka prinosa bioplina i metana nakon provedene anaerobne kodigestije svih eksperimentalnih uzoraka koje su činili smjesa goveđe gnojovke i obrađenih lignoceluloznih supstrata.

Za statističku je obradu podataka korišten statistički paket SAS 9.0 (SAS Institute Inc, Cary, NC), a za usporedbu srednjih vrijednosti izračunate su najmanje značajne razlike LSD (engl. *Least Significant Differences*) za statističku značajnost $p < 0,05$, u skladu s Fisher-ovim testom.

Značajna je razlika između srednjih vrijednosti u svim tablicama obilježena u skladu s Duncan-ovim slovnim označavanjem, gdje su srednje vrijednosti koje se međusobno ne razlikuju obilježene istim slovom.

3.7. Analiza lignoceluloznih supstrata pretražnim elektronskim mikroskopom

Morfologija površine lignoceluloznih supstrata analizirana je primjenom pretražne elektronske mikroskopije (engl. scanning electron microscopy (SEM)) (pretražni elektronski mikroskop JEOL JSM-6390LV, SAD). Prethodno su uzorci napareni zlatom ($t = 100 \text{ s}$, $A = 30 \text{ mA}$) u uređaju za napanje (Sputter Coater Bal-Tec SCD 005, SAD). Površina analiziranih uzoraka je potom skenirana fokusiranim snopom elektrona koji pobuđuje

elektrone u sustavu atoma uzorka, uz napon ubrzanja od $U = 10$ kV. Energije proizašlih elektrona iz uzorka skupljaju se i mjere detektorima, a uz pomoć mikroprocesora stvara se pseudotrodimezionalna slika. Snimci uzoraka izrađeni su pri povećanjima od 500, 1500 i 2000 \times .

3.8. Postupak izračuna ukupno utrošene energije za predobradu lignoceluloznih supstrata električnim poljem

Postupak određivanja utrošene energije za predobradu lignoceluloznih supstrata proveden je korištenjem izmjerenih efektivnih vrijednosti struja i valnih oblika napona na Cu pločama kondenzatora za predobradu. Važan parametar za ovaj izračun jest faktor dielektričnih gubitaka (u lignoceluloznom supstratu) kondenzatora za predobradu, a izmjeren je za svaki pojedini lignocelulozni supstrat pomoću RLC metra UNI-T tipa UT612.

Mjerenje efektivnih vrijednosti struja izvedeno je korištenjem univerzalnog mjernog uređaja METEX M-4640 A, a valnog oblika napona korištenjem osciloskopa Tektronix TDS 3012B.

Izmjenična disipirana snaga računata je prema relaciji za izmjeničnu snagu:

$$P_{AC} = U_{acef} \cdot I_{acef} \cdot \cos\varphi \approx U_{acef} \cdot I_{acef} \cdot D \quad (1)$$

gdje je P_{AC} - izmjenična snaga (W), U_{acef} - efektivna vrijednost izmjeničnog napona (V), I_{acef} - efektivna vrijednost izmjenične struje (mA), $\cos\varphi \approx D$ - faktor dielektričnih gubitaka kondenzatora.

Istosmjerna snaga je računata korištenjem relacije:

$$P_{DC} = U_{DC} \cdot I_{DC} \quad (2)$$

gdje je P_{DC} - istosmjerna snaga (W), U_{DC} - istosmjerni napon (V), I_{DC} - istosmjerna struja (mA).

Ukupna snaga koja se troši računa se prema relaciji:

$$P_{UK} = P_{AC} + P_{DC} \quad (3)$$

gdje je P_{UK} - ukupno utrošena snaga za predobradu lignoceluloznih supstrata (W).

Ukupna energija koja se troši računa se prema relaciji:

$$W_{UK} = P_{UK} \cdot t \quad (4)$$

gdje je W_{UK} - ukupno utrošena energija za predobradu lignoceluloznih supstrata (Wh), a t - vrijeme trajanja predobrade (s).

Ako energiju računamo po satu (Wh), tada je $t = 1$ h. Ovaj je vremenski period za predobradu primjenom napona $U = 200 - 365$ V, kada dolazi do prekida napona, izbačen jer

tada na lignoceluloznom supstratu nema električnog polja. Za taj je slučaj trajanje predobrade izraženo po satu $t = 0,9$ h.

Prilikom predobrade lignoceluloznih supstrata višim naponima $U = 1,16 - 1,24$ i $3,00 - 3,10$ kV ne dolazi do izbacivanja vremenskog perioda, budući da je napon neprekidno primijenjen na Cu ploče za predobradu te je za taj slučaj trajanje predobrade izraženo po satu $t = 1$ h.

Izraz za utrošak energije za predobradu 1 t lignoceluloznog supstrata, za slučaj kada je predobradom tretirano 60 g lignoceluloznog supstrata:

$$W_{UK} (\text{Wh}t^{-1}) = (W_{0,06 \text{ kg}} (\text{Wh} / 0,06 \text{ kg}) / 0,06) \cdot 1000 \quad (5)$$

gdje je W_{UK} - ukupno utrošena energija za predobradu lignoceluloznih supstrata izražena po 1 t supstrata ($\text{Wh}t^{-1}$), $W_{0,06 \text{ kg}} (\text{Wh} / 0,06 \text{ kg})$ - ukupno utrošena energija za predobradu lignoceluloznih supstrata izražena za 60 g supstrata.

3.9. Energetska bilanca

Ukupna bilanca energije lignoceluloznog supstrata (jednadžba (6)) za provedene metode predobrade računata je kao razlika volumnog prinosa CH_4 (sadržaj energije 10 kWhNm^{-3}) nastalog nakon anaerobne kodigestije obrađenog lignoceluloznog supstrata i energije utrošene za predobradu supstrata (Xavier i sur. 2015).

$$\text{Ukupna bilanca energije}_{LS} (\text{kWh}t^{-1}) = V_{\text{CH}_4_{LS}} (\text{m}^3\text{CH}_4t^{-1}) \cdot 10 \text{ kWhNm}^{-3} - \text{utrošena energija za predobradu} (\text{kWhNm}^{-3}) \quad (6)$$

Volumni prinos CH_4 iz proizvedenog bioplina izražen je na $\text{L CH}_4\text{kg}^{-1}$ (jednadžba 7).

$$V_{\text{CH}_4_{LS}} = V_{\text{CH}_4_{\text{obrađ.LS}}} - V_{\text{CH}_4_{\text{neobrađ.LS}}} \cdot (100 - R_{LS}) \div 100 \quad (7)$$

R_{LS} je postotak biomase supstrata izražen na bazi mase, $V_{\text{CH}_4_{GG}}$ je volumni prinos CH_4 kontrolnog uzorka koji je sadržavao neobrađeni lignocelulozni supstrat i $V_{\text{CH}_4_{\text{obrađ.LS}}}$ je volumni prinos CH_4 eksperimentalnog uzorka koji je sadržavao obrađeni lignocelulozni supstrat.

Izračun bilance energije predstavlja omjer energije proizvedene anaerobnom kodigestijom smjese goveđe gnojovke i obrađenog lignoceluloznog supstrata i energije utrošene za predobradu lignoceluloznog supstrata korištenog u smjesi podvrgnutoj anaerobnoj kodigestiji. U slučaju kada rezultat ukupne bilance energije ima pozitivan predznak (+), tada je ostvarena pozitivna energetska bilanca.

4. REZULTATI

4.1. Analiza osnovnih fizikalno-kemijskih karakteristika lignoceluloznih supstrata i gnojovke

4.1.1. Lignocelulozni supstrati

Zastupljenost sitne, krupne i najkrupnije frakcije sve tri vrste osušenih lignoceluloznih supstrata samljevenih na mlinu i prosijanih prikazana je u Tablici 16.

Tablica 16. Frakcije usitnjenih i prosijanih lignoceluloznih supstrata

Frakcija	Kukuruzovina (%)	Slama soje (%)	Stabljike suncokreta (%)
sitna frakcija (< 1 mm)	44,1	71,9	48,3
krupna frakcija (1 - 2 mm)	21,4	20,7	51,7*
najkrupnija frakcija (> 2 mm)	34,5	7,4	

*čestice veličine >1 mm koje nisu razdvojene na frakcije (1 < 2 i > 2 mm) - u istraživanju je korištena samo sitna frakcija

U Tablici 17 prikazani su rezultati analize osnovnih fizikalno-kemijskih karakteristika lignoceluloznih supstrata korištenih u istraživanju, a u Tablici 18 rezultati analize sastava osnovnih lignoceluloznih komponenti lignoceluloznih supstrata. Također, usporedno s vrijednostima dobivenim u ovom istraživanju, prikazani su i rasponi vrijednosti literaturnih podataka.

Tablica 17. Osnovne fizikalno-kemijske karakteristike lignoceluloznih supstrata uz pregled raspona vrijednosti literaturnih podataka

Supstrat	pH	ST (%)	OT (% _{ST})	Pepeo (% _{ST})	TOC (% _{ST})	TN (% _{ST})	C/N
Kukuruzovina sitna frakcija	5,15 ± 0,04	94,43 ± 0,05	96,01 ± 0,01	3,99	43,60 ± 0,14	1,39 ± 0,09	31
Kukuruzovina krupna frakcija	5,23 ± 0,03	92,93 ± 0,21	95,92 ± 0,09	3,08	41,80 ± 0,42	1,07 ± 0,11	39
Literaturni podaci (kukuruzovina)	5,5 - 8 (Leask i Daynard, 1976)	91 - 97 (Zheng i sur. 2009; Liew, 2011; Li i sur. 2011; Brown i sur. 2012; Li i sur. 2009)	88 - 96 (Li i sur. 2011; Wang i sur. 2016)	2 - 12 (Guo i sur. 2011; Zhou i sur. 2014; Gao i Kondo, 2012; Li i sur. 2009)	35 - 46 (Zheng i sur. 2009; Zhong i sur. 2011)	0,6 - 1,5 (Zheng i sur. 2009; Wu i sur. 2010)	29 - 74 (Brown i sur. 2012; Wang i sur. 2012)
Slama soje sitna frakcija	7,58 ± 0,02	92,85 ± 0,09	91,60 ± 0,12	8,40	43,20 ± 0,42	1,00 ± 0,39	43
Slama soje krupna frakcija	7,03 ± 0,02	92,78 ± 0,11	95,61 ± 0,24	4,39	39,00 ± 0,33	1,19 ± 0,17	32
Literaturni podaci (slama soje)	6,3 - 7,6 (Yuan i sur. 2011; Abreu i sur. 2013)	87 - 88 (Mule i sur. 2008; Perry i Cecava, 1995)	91 - 96 (Ahn i sur. 2009; Maheri-Sis i sur. 2011)	2 - 10 (Liu i sur. 2015; Zhu i sur. 2008; Manna i sur. 2001)	33 - 46 (Liu i sur. 2015; Abreu i sur. 2013)	0,8 - 1,1 (Zhu i sur. 2008; Manna i sur. 2001)	18 - 44 (Yuan i sur. 2011; Manna i sur. 2001)
Stabljike suncokreta sitna frakcija	6,71 ± 0,02	94,58 ± 0,33	96,98 ± 0,52	3,02	42,40 ± 0,57	0,69 ± 0,12	61
Literaturni podaci (stabljike suncokreta)	8 (Monlau i sur. 2015)	93 - 96 (Monlau i sur. 2015; Monlau i sur. 2012; Monlau i sur. 2013)	88 - 91 (Monlau i sur. 2015; Zhang i sur. 2013)	3 - 12 (Corbeels i sur. 2000; Akpinar i sur. 2011)	42 (Corbeels i sur. 2000)	0,3 - 1,2 (Shi i sur. 1998; Corbeels i sur. 1999)	36 - 88 (Corbeels i sur. 2000; Zhang i sur. 2013)

Tablica 18. Koncentracija topljivih šećera u lignoceluloznim supstratima uz pregled raspona vrijednosti literaturnih podataka

Supstrat	Celuloza (% _{ST})	NDF (% _{ST})	ADF (% _{ST})	Hemiceluloza (% _{ST})	ADL (% _{ST})	Klason lignin (% _{ST})
Kukuruzovina sitna frakcija	27,10	56,60	41,28	15,32	7,90	16,83
Kukuruzovina krupna frakcija	29,50	60,07	44,24	15,83	9,70	n.o.
Literaturni podaci	25 - 41 (Saha i sur. 2013; Hu i Yu, 2005; Hunt i sur. 1992;)	50 - 70 (Hu i Yu, 2005; Hunt i sur. 1992)	31 - 45 (Hu i Yu, 2005; Hunt i sur. 1992)	17 - 34 (Monlau i sur. 2013; Liew, 2011; Shi i sur. 2013;)	5 - 12 (Guo i sur. 2011; Menardo i sur. 2012;)	14 - 18 (Sambusiti, 2012; Liew, 2011)
Slama soje sitna frakcija	28,60	57,07	51,69	5,38	13,60	20,93
Slama soje krupna frakcija	38,70	70,83	60,95	9,88	22,70	n.o.
Literaturni podaci	25 - 49 (Shen i sur. 2015; Yang i sur. 2013)	54 - 80 (Sruamsiri i Silman, 2008; Maheri-Sis i sur. 2011)	42 - 63 (Sruamsiri i Silman, 2008; Maheri-Sis i sur. 2011)	6 - 29 (Shen i sur. 2015; Yang i sur. 2013; Xu i sur. 2007)	12 - 36 (Wan i sur. 2011; Xu i sur. 2007; Kong i sur. 2016)	18 - 22 (Yang i sur. 2013; Liu i sur. 2015)
Stabljike suncokreta sitna frakcija	36,10	75,81	72,10	3,71	15,70	17,62
Literaturni podaci	34 - 42 (Monlau i sur. 2012; Sambusiti, 2012)	n.p.	36 (Maroušek, 2013)	9 - 33 (Monlau i sur. 2012; Sharma i sur. 2002; Monlau i sur. 2013)	8 - 33 (Corbeels i sur. 2000; Monlau i sur. 2013)	12 - 30 (Monlau i sur. 2012; Sambusiti, 2012)

* n.o. - nije određeno; n.p. - nije pronađeno

4.1.2. Goveđa gnojovka

U Tablici 19 prikazani su rezultati analize osnovnih fizikalno-kemijskih karakteristika goveđe gnojovke korištene u provedbi procesa anaerobne kodigestije: (I) uz dodatak lignoceluloznih supstrata obrađenih toplinom, (II) uz dodatak lignoceluloznih supstrata obrađenih električnim poljem pri $U = 200 - 365$ V, (III) uz dodatak lignoceluloznih supstrata obrađenih električnim poljem pri $U = 1,16 - 1,24$ kV i $3,00 - 3,10$ kV, i (IV) uz dodatak lignoceluloznih supstrata obrađenih električnim poljem pri $U = 200 - 365$ V i $1,16 - 1,24$ kV.

Tablica 19. Fizikalno-kemijske karakteristike goveđe gnojovke korištene u provedbi procesa anaerobne kodigestije

Svježa goveđa gnojovka					
	I	II	III	IV	Literaturni podaci
pH	$7,20 \pm 0,00$	$6,72 \pm 0,04$	$7,13 \pm 0,03$	$6,81 \pm 0,04$	6,5 - 7,6 (Massé i sur. 2003; Wang i sur. 2012; Mihić i sur. 2011)
ST (%)	$5,50 \pm 0,13$	$6,19 \pm 0,52$	$6,62 \pm 0,01$	$5,02 \pm 0,10$	4,2 - 20,0 (Rico i sur. 2011; Massé i sur. 2003; Kavacik i Topaloglu, 2010; Mihić i sur. 2011; Demirer i Chen, 2005)
OT (% _{ST})	$80,94 \pm 1,26$	$84,97 \pm 0,02$	$84,60 \pm 0,49$	$84,40 \pm 0,33$	78,6 - 85,3 (Hublin i sur. 2012; Wang i sur. 2012; Mihić i sur. 2011)
Pepeo (% _{ST})	19,1	15,0	15,40	17,0	7 - 13 (Van Horn i sur. 1994)
TOC (% _{ST})	$37,40 \pm 0,28$	$41,43 \pm 0,28$	$40,66 \pm 0,07$	$41,22 \pm 0,04$	20,2 - 42,8 (Hublin i sur. 2012; Hills i Roberts, 1981; Tarkalson i Leytem, 2009)
TN (%)	$4,81 \pm 0,09$	$1,32 \pm 0,00$	$2,48 \pm 0,14$	$2,86 \pm 0,07$	1,0 - 5,6 (Hublin i sur. 2012; Li i sur. 2009)
C/N	7	31	16	14	7 - 30 (Hublin i sur. 2012; Wang i sur. 2012; Wortmann i Shapiro, 2012)
KPK (g/L)	$50,10 \pm 0,71$	$51,10 \pm 1,89$	$50,70 \pm 0,14$	$52,60 \pm 0,84$	45,7 - 54,1 (Castrillón i sur. 2011; Massé i sur. 2003)

4.2. Jakost električnog polja primijenjena pri obradi lignoceluloznih supstrata

U Tablici 20 prikazani su rasponi jakosti električnog polja (minimalne i maksimalne vrijednosti) postignute obradom različitih lignoceluloznih supstrata pri različitim naponima.

Tablica 20. Izračunata jakost električnog polja (minimalne i maksimalne vrijednosti) primijenjena pri obradi lignoceluloznih supstrata

Lignocelulozni supstrat	Srednja vrijednost razmaka Cu ploča kondenzatora d_E (mm)	Minimalne (E_{min}) i maksimalne (E_{max}) vrijednosti jakosti električnog polja E (kV/cm) (pri $U = 200 - 365$ V)	Minimalne (E_{min}) i maksimalne (E_{max}) vrijednosti jakosti električnog polja E (kV/cm) (pri $U = 1,16 - 1,24$ kV)
Kukuruzovina sitna frakcija	2,14	0,935 (E_{min}) 1,664 (E_{max})	5,421 (E_{min}) 5,794 (E_{max})
Kukuruzovina krupna frakcija	2,99	0,669 (E_{min}) 1,191 (E_{max})	3,880 (E_{min}) 4,147 (E_{max})
Slama soje sitna frakcija	2,03	0,985 (E_{min}) 1,754 (E_{max})	5,714 (E_{min}) 6,108 (E_{max})
Slama soje krupna frakcija	2,63	0,760 (E_{min}) 1,354 (E_{max})	4,411 (E_{min}) 4,715 (E_{max})
Stabljike suncokreta sitna frakcija	2,23	0,897 (E_{min}) 1,596 (E_{max})	5,202 (E_{min}) 5,561 (E_{max})

4.3. Provedba procesa anaerobne kodigestije

U ovom su poglavlju prikazani rezultati provedene anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i lignoceluloznih supstrata obrađenih dvjema različitim metodama: a) toplinom i b) električnim poljem.

4.3.1. Provedba procesa anaerobne kodigestije smjese goveđe gnojovke i lignoceluloznih supstrata obrađenih toplinom

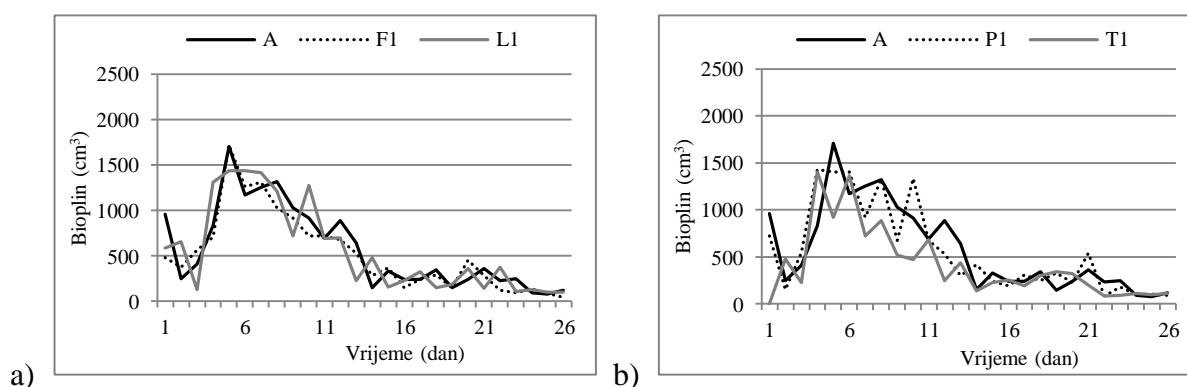
Proces anaerobne kodigestije smjese goveđe gnojovke i lignoceluloznih supstrata (sitne frakcije kukuruzovine, sitne frakcije slame soje i stabljika suncokreta) obrađenih toplinom u sušioniku pri $T = 121$ i 175 °C i pri vremenu trajanja $t = 30$ i 90 min, provedena je pri termofilnim uvjetima ($T = 55$ °C) i trajanju od $t = 26$ dana. U Tablici 21 prikazane su osnovne fizikalno-kemijske karakteristike toplinski obrađenih lignoceluloznih supstrata.

Tablica 21. Fizikalno-kemijske karakteristike toplinski obrađenih lignoceluloznih supstrata

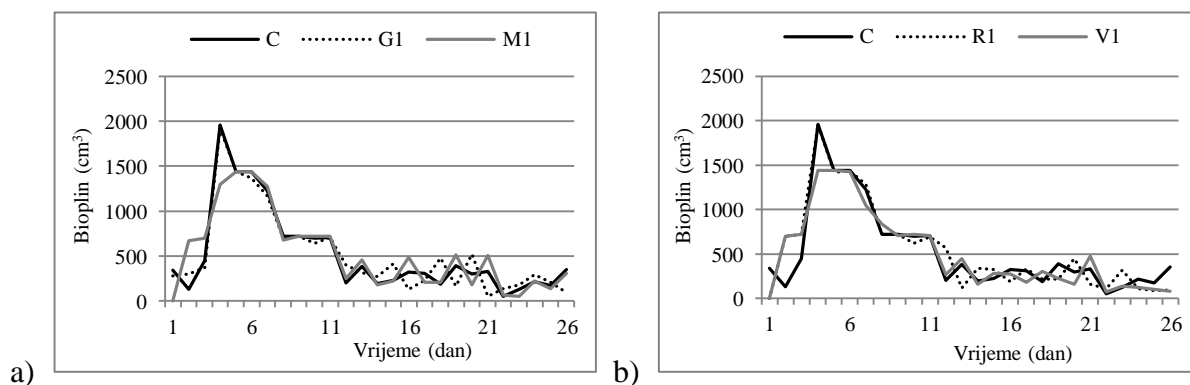
Lignocelulozni supstrat	pH	ST (%)	OT (% _{ST})	Pepeo (% _{ST})	TOC (% _{ST})	TN (% _{ST})
A	5,15 ± 0,04	92,50 ± 0,22	96,00 ± 0,01	4,00	43,60 ± 0,14	1,40 ± 0,07
C	7,58 ± 0,02	91,80 ± 0,06	91,60 ± 0,12	8,40	43,20 ± 0,42	1,00 ± 0,39
E	6,78 ± 0,02	89,70 ± 0,22	97,00 ± 0,52	3,00	42,40 ± 0,57	0,70 ± 0,12
F1	6,46 ± 0,09	94,64 ± 0,39	95,86 ± 0,10	4,14	44,80 ± 0,29	1,45 ± 0,13
G1	6,75 ± 0,02	94,68 ± 0,21	91,27 ± 0,91	8,73	43,20 ± 1,19	1,34 ± 0,07
H1	6,62 ± 0,04	94,78 ± 0,24	96,93 ± 0,21	3,07	44,10 ± 1,32	1,39 ± 0,19
L1	6,28 ± 0,04	93,94 ± 0,51	95,88 ± 0,08	4,12	44,00 ± 2,06	1,29 ± 0,12
M1	6,46 ± 0,01	96,72 ± 0,29	91,60 ± 0,89	8,40	42,80 ± 1,41	1,34 ± 0,57
N1	5,61 ± 0,03	97,71 ± 0,65	96,12 ± 0,08	3,88	41,60 ± 1,33	1,23 ± 0,14
P1	4,68 ± 0,08	95,23 ± 0,07	95,92 ± 0,12	4,08	41,60 ± 0,95	2,16 ± 0,22
R1	7,11 ± 0,03	95,75 ± 0,59	91,90 ± 0,95	8,10	44,00 ± 1,37	1,32 ± 0,09
S1	5,59 ± 0,03	95,22 ± 0,37	96,21 ± 0,06	3,79	43,20 ± 2,48	1,22 ± 0,28
T1	4,61 ± 0,07	97,84 ± 0,29	95,73 ± 0,05	4,27	43,60 ± 0,79	1,34 ± 0,12
V1	6,74 ± 0,05	96,55 ± 0,23	93,09 ± 0,48	6,91	40,80 ± 1,29	1,96 ± 0,57
Z1	5,42 ± 0,08	95,91 ± 0,36	95,41 ± 0,36	4,59	40,80 ± 1,03	1,90 ± 0,42

4.3.1.1. Proizvodnja bioplina

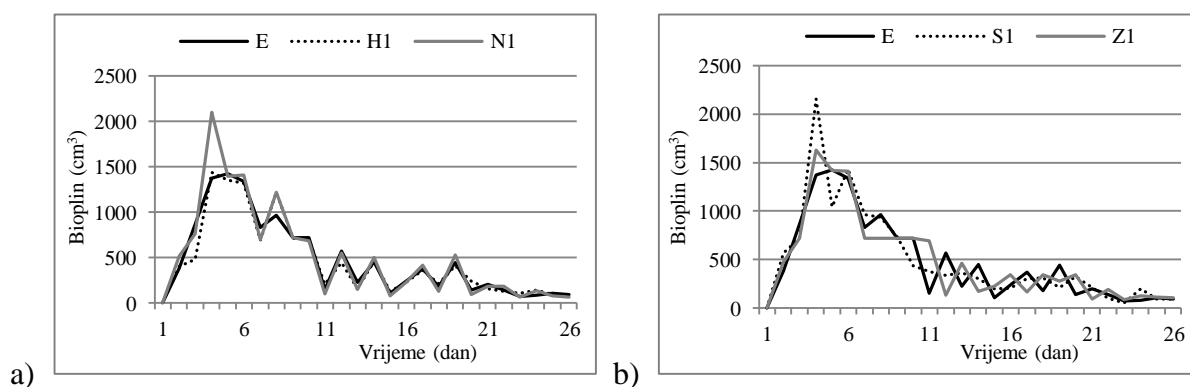
Dnevna proizvodnja bioplina tijekom procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i toplinski obrađenih lignoceluloznih supstrata pokazuje sličan trend u svim eksperimentalnim uzorcima (Slike 13-15). Općenito, u periodu od 4. do 11. dana procesa zabilježena je najveća proizvodnja bioplina tijekom koje je proizvedeno oko 65 % ukupno proizvedenog volumena bioplina. Nakon 12. dana proizvodnja bioplina postepeno usporava, odnosno volumen dnevno proizvedenog bioplina se smanjuje, a 26. dana završava proces anaerobne kodigestije.



Slika 13. Dnevna proizvodnja bioplina tijekom procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i sitne frakcije kukuruzovine obrađene pri: a) $T = 121$ i $t = 30$ i 90 min; b) $T = 175$ °C i $t = 30$ i 90 min



Slika 14. Dnevna proizvodnja bioplina tijekom procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i sitne frakcije slame soje obrađene pri: a) $T = 121$ i $t = 30$ i 90 min; b) $T = 175$ °C i $t = 30$ i 90 min

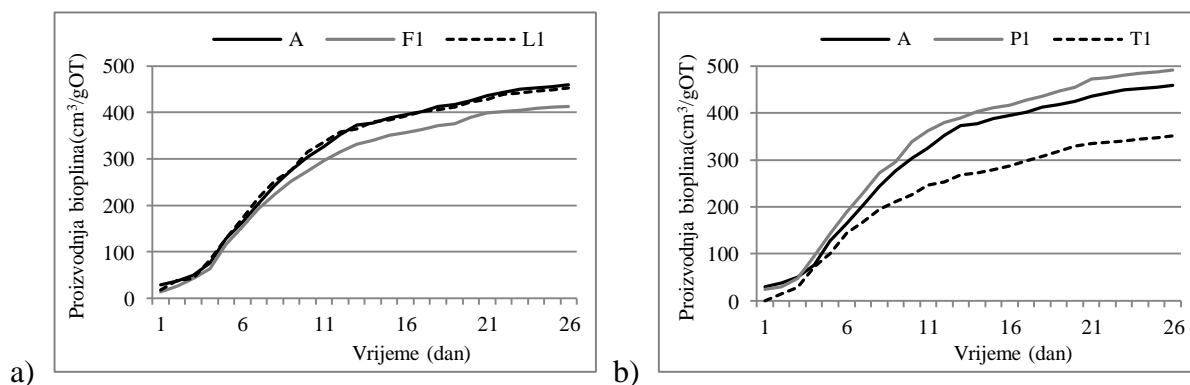


Slika 15. Dnevna proizvodnja bioplina tijekom procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i stabljika suncokreta obrađenih pri: a) $T = 121$ i $t = 30$ i 90 min; b) $T = 175$ °C i $t = 30$ i 90 min

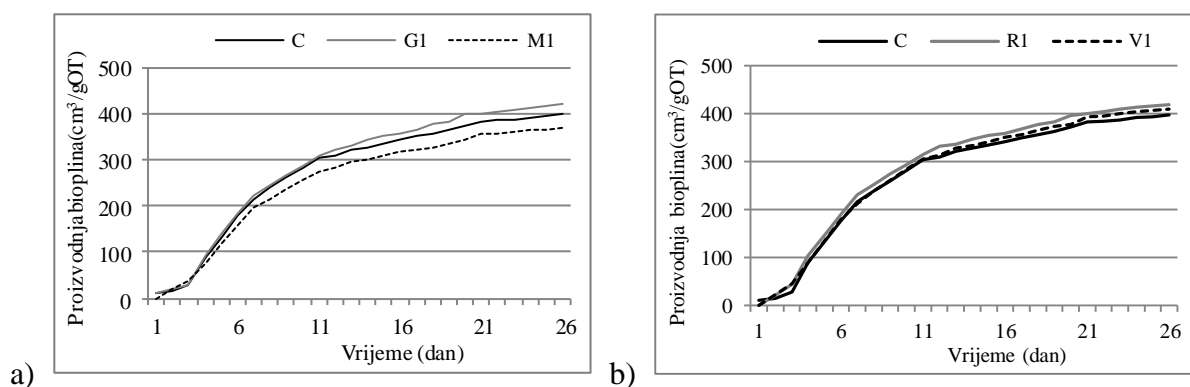
Nakon toplinske obrade lignoceluloznih supstrata pri $T = 121$ °C i provedenog procesa anaerobne kodigestije, u eksperimentalnim uzorcima G1 i N1 zabilježeno je povećanje kumulativnog prinosa bioplina od 5 i 4 % u odnosu na kontrolni uzorak C, koji je sadržavao neobrađenu sitnu frakciju kukuruzovine, odnosno kontrolni uzorak E koji je sadržavao neobrađenu sitnu frakciju stabljika suncokreta.

Nakon toplinske obrade lignoceluloznih supstrata pri $T = 175$ °C i provedenog procesa anaerobne kodigestije, u eksperimentalnim uzorcima P1, R1 i V1, zabilježeno je povećanje kumulativnog prinosa bioplina od 6, 5 i 3 % u odnosu na kontrolni uzorak A koji je sadržavao neobrađenu sitnu frakciju kukuruzovine, odnosno kontrolni uzorak C koji je sadržavao neobrađenu sitnu frakciju slame soje. U ostalim eksperimentalnim uzorcima nije zabilježeno povećanje kumulativnog prinosa bioplina.

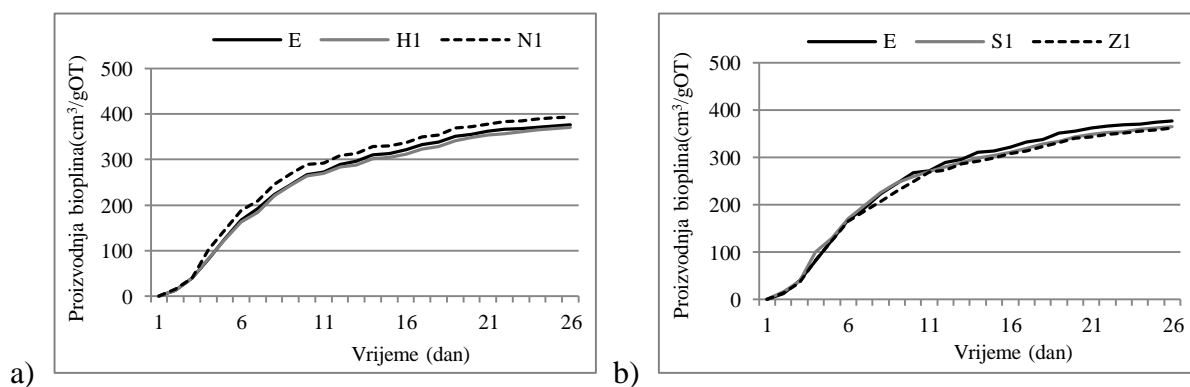
U uzorcima F1, T1 i M1 zabilježen je niži kumulativni prinos bioplina u odnosu na kontrolni uzorak. U uzorku T1, zabilježen je značajno manji kumulativni prinos bioplina (23 %) u odnosu na kontrolni uzorak (Slike 16-18).



Slika 16. Kumulativni prinos bioplina nakon procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i sitne frakcije kukuruzovine obrađene pri: a) $T = 121$ i $t = 30$ i 90 min; b) $T = 175$ °C i $t = 30$ i 90 min



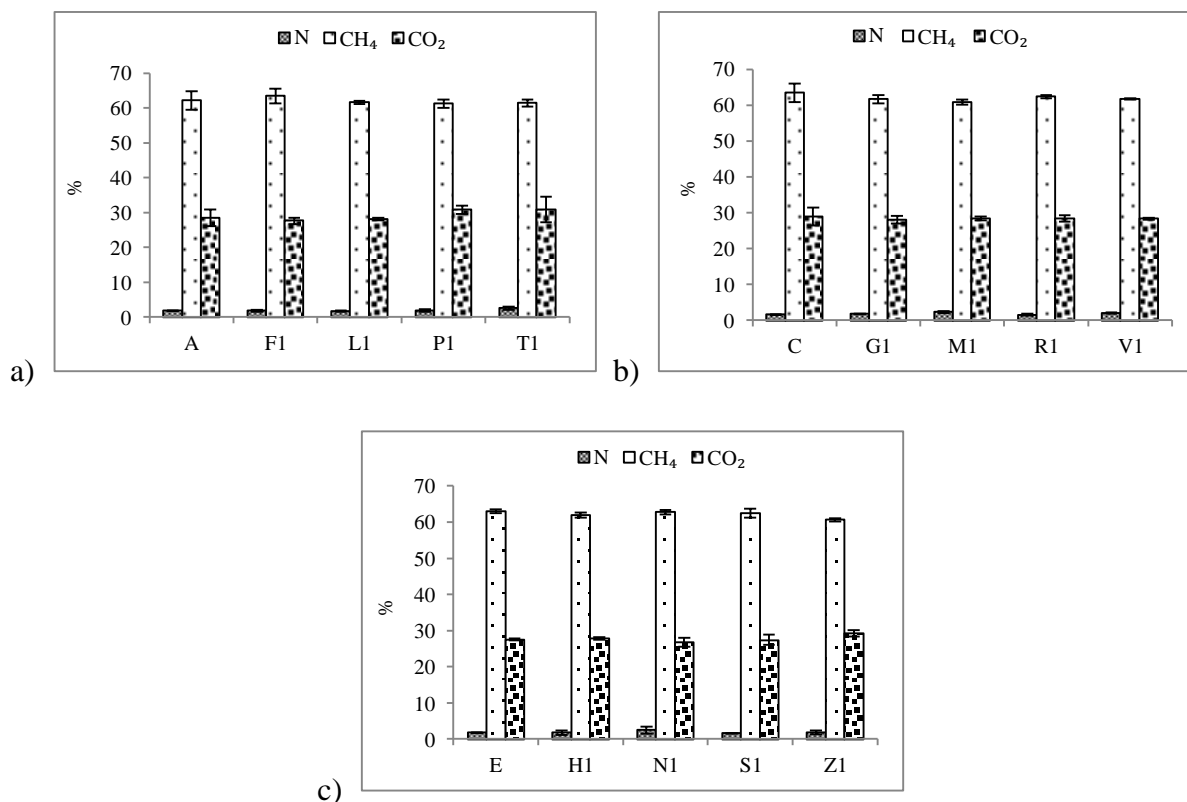
Slika 17. Kumulativni prinos bioplina nakon procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i sitne frakcije slame soje obrađene pri: a) $T = 121$ i $t = 30$ i 90 min; b) $T = 175$ °C i $t = 30$ i 90 min



Slika 18. Kumulativni prinos bioplina nakon procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i stabljika suncokreta obrađenih pri: a) $T = 121$ i $t = 30$ i 90 min; b) $T = 175$ °C i $t = 30$ i 90 min

Sastav bioplina analiziran je 1., 2., 3., 4., 5., 8., 11., 14., 17., 20, 23. i 26. dana procesa anaerobne kodigestije. Prosječni udio metana, dušika i ugljikovog dioksida u bioplinau proizvedenog iz eksperimentalnih uzoraka prikazan je na Slici 19. Udio navedenih plinova u

bioplinu iznosio je: 60,6 - 63,5 % (metan), 1,5 - 2,6 % (dušik) i 26,8 - 30,9 % (ugljičkov dioksid).



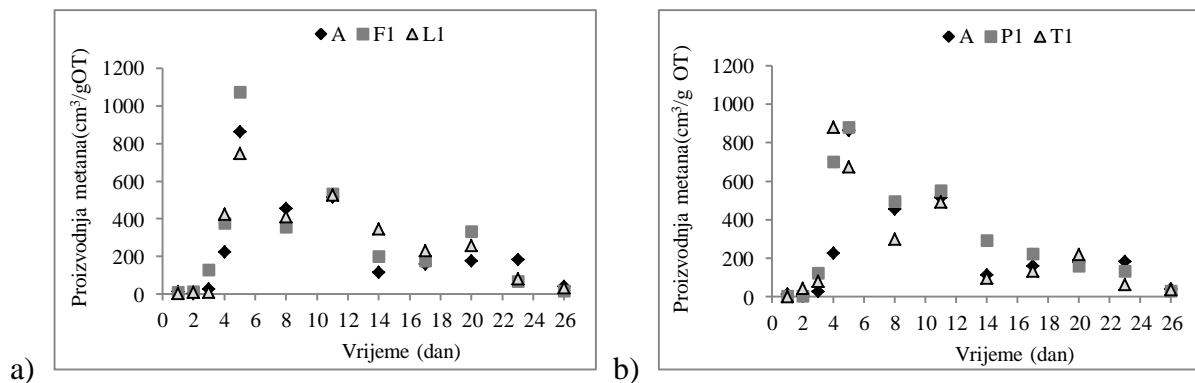
Slika 19. Prosječni sastav bioplina proizvedenog procesom anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i lignoceluloznih supstrata obrađenih pri $T = 121$ i 175 °C i $t = 30$ i 90 min: a) sitna frakcija kukuruzovine; b) sitna frakcija slame soje; c) stabljike suncokreta. Stupci pogreške odnose se na standardnu devijaciju ($n = 3$)

Najviša je dnevna proizvodnja metana zabilježena u eksperimentalnim uzorcima koji su sadržavali sitnu frakciju kukuruzovine, u uzorku F1 ($1073,2 \text{ cm}^3/\text{g OT}$), dok je najniža vrijednost zabilježena u eksperimentalnom uzorku L1 ($746,9 \text{ cm}^3/\text{g OT}$) (Slika 20).

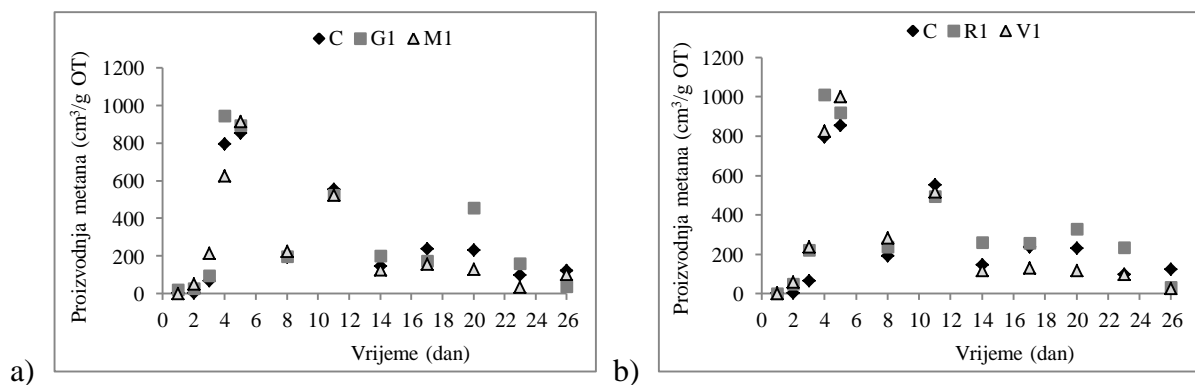
Najviša je dnevna proizvodnja metana zabilježena u eksperimentalnim uzorcima koji su sadržavali sitnu frakciju slame soje, u uzorcima R1 ($1011,2 \text{ cm}^3/\text{g OT}$) i V1 ($1003,1 \text{ cm}^3/\text{g OT}$), dok je najniža vrijednost zabilježena je u eksperimentalnom uzorku C ($854,9 \text{ cm}^3/\text{g OT}$) (Slika 21).

Najviša je dnevna proizvodnja metana zabilježena u eksperimentalnim uzorcima koji su sadržavali stabljike suncokreta, u uzorcima N1 ($1018,5 \text{ cm}^3/\text{g OT}$) i S1 ($1023,6 \text{ cm}^3/\text{g OT}$), dok je najniža vrijednost zabilježena u eksperimentalnom uzorku H1 ($877,7 \text{ cm}^3/\text{g OT}$) (Slika 22).

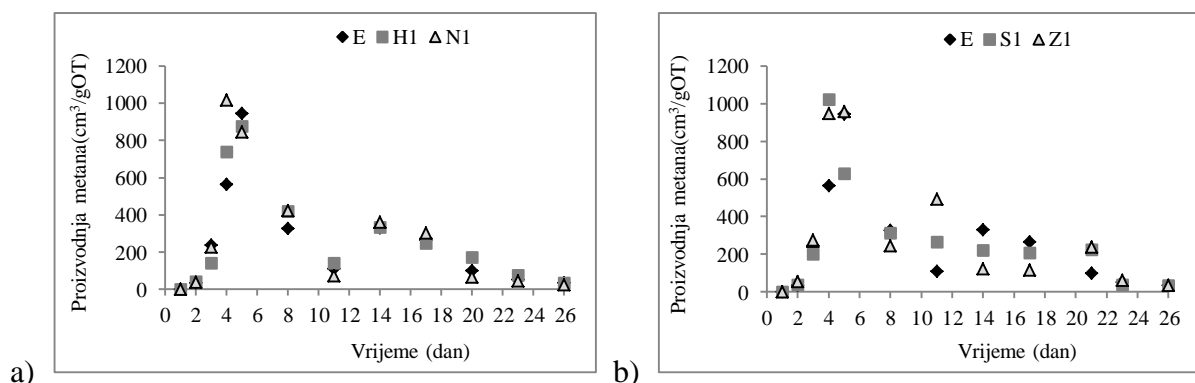
Općenito, najviša je dnevna proizvodnja metana u svim eksperimentalnim uzorcima zabilježena na samom početku metanogene faze, odnosno 4. ili 5. dana procesa anaerobne kodigestije.



Slika 20. Proizvodnja metana tijekom procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i sitne frakcije kukuruzovine obrađene pri: a) $T = 121$ i $t = 30$ i 90 min; b) $T = 175^\circ\text{C}$ i $t = 30$ i 90 min



Slika 21. Proizvodnja metana tijekom procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i sitne frakcije slame soje obrađene pri: a) $T = 121$ i $t = 30$ i 90 min; b) $T = 175^\circ\text{C}$ i $t = 30$ i 90 min



Slika 22. Proizvodnja metana tijekom procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i stabljika suncokreta obrađenih pri: a) $T = 121$ i $t = 30$ i 90 min; b) $T = 175^\circ\text{C}$ i $t = 30$ i 90 min

4.3.1.2. Prinosi bioplina i metana

Rezultati statističke analize pokazuju da postoji statistički značajna razlika u smislu povećanja prinosa bioplina i metana između eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali toplinski obrađenu sitnu frakciju kukuruzovine. Zabilježen je statistički značajan viši prinos bioplina (491,37 cm³/g OT) i metana (306,96 cm³/g OT) nakon anaerobne kodigestije eksperimentalnog uzorka P1, u odnosu na kontrolni uzorak A. Najniži prinos bioplina (351,48 cm³/g OT) i metana (217,82 cm³/g OT) zabilježen je nakon anaerobne kodigestije uzorka T1.

Statističkom analizom prinosa bioplina i metana eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali toplinski obrađenu sitnu frakciju slame soje, nije utvrđena statistički značajna razlika u smislu povećanja prinosa bioplina i metana. Najviši je prinos bioplina i metana zabilježen nakon anaerobne kodigestije eksperimentalnog uzorka G1 (418,93 i 261,44 cm³/g OT), dok je najniža vrijednost prinosa bioplina i metana zabilježena nakon anaerobne kodigestije uzorka M1 (368,61 cm³/g OT i 222,50 cm³/g OT).

Između eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali toplinski obrađene stabljike suncokreta nije utvrđena statistički značajna razlika u smislu povećanja prinosa bioplina i metana. Najviši je prinos bioplina i metana zabilježen nakon anaerobne kodigestije eksperimentalnog uzorka N1 (393,28 i 245,02 cm³/g OT), dok je nakon anaerobne kodigestije eksperimentalnog uzorka Z1 zabilježen najniži prinos bioplina i metana (361,16 i 221,30 cm³/g OT) (Tablica 22).

Tablica 22. Prinosi bioplina i metana nakon procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i lignoceluloznih supstrata obrađenih pri $T = 121$ i 175 °C i $t = 30$ i 90 min

Kukuruzovina sitna frakcija			Slama soje sitna frakcija			Stabljike suncokreta		
Eksp. uzorak	Prinos bioplina (cm ³ /g OT)	Prinos metana (cm ³ /g OT)	Eksp. uzorak	Prinos bioplina (cm ³ /g OT)	Prinos metana (cm ³ /g OT)	Eksp. uzorak	Prinos bioplina (cm ³ /g OT)	Prinos metana (cm ³ /g OT)
A	459,07 b	279,45 b	C	397,38 a	252,30 a	E	377,69 ab	238,18 ab
F1	413,55 c	261,44 c	G1	418,93 a	261,44 a	H1	370,46 b	230,83 ab
L1	452,34 b	280,48 b	M1	368,61 b	222,50 b	N1	393,28 a	245,02 a
P1	491,37 a	306,96 a	R1	418,45 a	258,25 a	S1	364,94 b	225,52 b
T1	351,48 d	217,82 d	V1	409,38 a	254,07 a	Z1	361,16 b	221,30 b
Prosjeck	433,56	269,23		402,55	249,71		373,51	232,17
Minimum	351,48	217,82		368,61	222,50		361,16	221,30
Maksimum	491,37	306,96		418,93	261,44		393,28	245,02

Vrijednosti označene različitim slovima odnose se na statistički značajne razlike ($p > 0,05$) prosječnih vrijednosti prinosa bioplina i metana; LSD (sitna frakcija kukuruzovine, prinos bioplina): 17,04; LSD (sitna frakcija kukuruzovine, prinos metana): 6,54; LSD (sitna frakcija slame soje, prinos bioplina): 11,70; LSD (sitna frakcija slame soje, prinos metana): 9,40; LSD (stabljike suncokreta, prinos bioplina): 6,60; LSD (stabljike suncokreta, prinos metana): 6,09.

Također, izračunate su i prikazane prosječne vrijednosti prinosa bioplina i metana kontrolnih uzoraka (Tablica 23). Srednja vrijednost prinosa bioplina i metana izračunata je iz prinosa bioplina i metana dobivenih nakon završetka procesa anaerobne kodigestije. Nakon statističke analize prosječnih vrijednosti prinosa bioplina utvrđena je statistički značajna

razlika između eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali toplinski obrađene lignocelulozne supstrate, ali su se rezultati statističke analize razlikovali od onih dobivenih sa izmjerenim prinosima bioplina i metana.

Tablica 23. Prinosi bioplina i metana nakon procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i lignoceluloznih supstrata obrađenih pri $T = 121$ i 175 °C i $t = 30$ i 90 min s prosječnim vrijednostima prinosa bioplina i metana kontrolnih uzoraka

Kukuruzovina sitna frakcija			Slama soje sitna frakcija			Stabljike suncokreta		
Eksp. uzorak	Prinos bioplina (cm ³ /g OT)	Prinos metana (cm ³ /g OT)	Eksp. uzorak	Prinos bioplina (cm ³ /g OT)	Prinos metana (cm ³ /g OT)	Eksp. uzorak	Prinos bioplina (cm ³ /g OT)	Prinos metana (cm ³ /g OT)
A	425,15 c	281,25 b	C	394,46 c	254,60 c	E	357,91 d	231,65 b
F1	413,55 c	261,44 c	G1	418,93 a	261,44 a	H1	370,46 b	230,83 bc
L1	452,34 b	280,48 b	M1	368,61 d	222,50 e	N1	393,28 a	245,02 a
P1	491,37 a	306,96 a	R1	418,45 a	258,25 b	S1	364,94 c	225,52 cd
T1	351,48 d	217,82 d	V1	409,38 b	254,07 d	Z1	361,16 cd	221,30 d
Prosjeck	426,78	269,59		401,97	250,17		369,55	230,86
Minimum	351,48	217,82		368,61	222,50		357,91	221,30
Maksimum	491,37	306,96		418,93	261,44		393,28	245,02

Vrijednosti označene različitim slovima odnose se na statistički značajne razlike ($p > 0,05$) prosječnih vrijednosti prinosa bioplina i metana; LSD (sitna frakcija kukuruzovine, prinos bioplina): 14,73; LSD (sitna frakcija kukuruzovine, prinos metana): 4,77; LSD (sitna frakcija slame soje, prinos bioplina): 8,76; LSD (sitna frakcija slame soje, prinos metana): 0; LSD (stabljike suncokreta, prinos bioplina): 4,87; LSD (stabljike suncokreta, prinos metana): 5,40.

4.3.1.3. C/N omjer

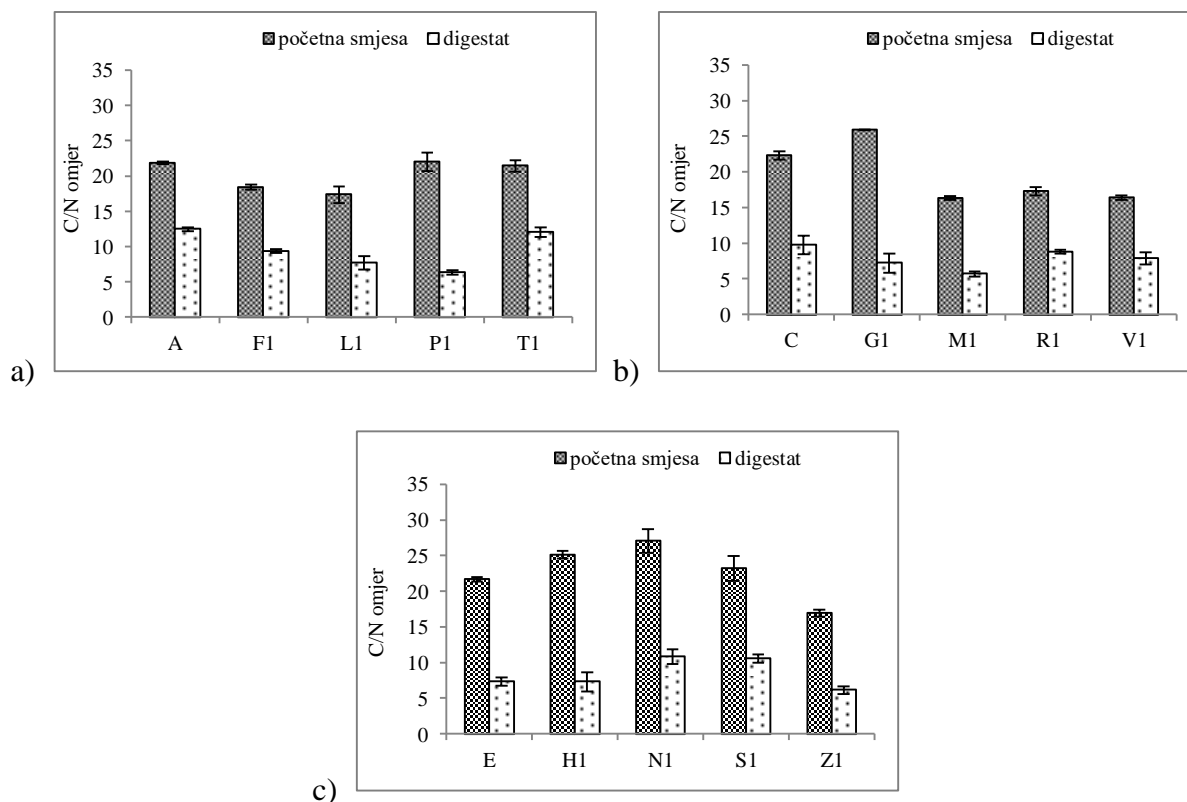
Početni se C/N omjer svih eksperimentalnih uzoraka kretao u rasponu između 16 i 27, odnosno unutar optimalnog raspona.

Nakon anaerobne kodigestije eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali sitnu frakciju kukuruzovine, početni se C/N omjer kretao između 17 i 21, dok se C/N omjer utvrđen u digestatu eksperimentalnih uzoraka nakon anaerobne kodigestije kretao između 6 i 12. Najveće je smanjenje C/N omjera unutar navedene skupine uzoraka utvrđeno nakon anaerobne kodigestije uzorka P1 (71,4 %), dok je najmanje smanjenje C/N omjera utvrđeno u uzorku A (43,0 %) (Slika 23a).

Nakon anaerobne kodigestije eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali sitnu frakciju slame soje, početni se C/N omjer kretao između 16 i 25, dok se C/N omjer utvrđen u digestatu eksperimentalnih uzoraka nakon anaerobne kodigestije kretao između 5 i 9. Najveće je smanjenje C/N omjera unutar navedene skupine uzoraka utvrđeno nakon anaerobne kodigestije uzorka G1 (72,1 %), dok je najmanje smanjenje C/N omjera utvrđeno u uzorku R1 (49,2 %) (Slika 23b).

Nakon anaerobne kodigestije eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali sitnu frakciju stabljika suncokreta, početni se C/N omjer kretao između 16 i 27, dok se C/N omjer utvrđen u digestatu eksperimentalnih uzoraka nakon anaerobne kodigestije kretao između 6 i 10. Najveće je smanjenje C/N omjera unutar navedene skupine uzoraka utvrđeno nakon

anaerobne kodigestije uzorka H1 (71,0 %), dok je najmanje smanjenje C/N omjera utvrđeno u uzorku S1 (54,6 %) (Slika 23c).



Slika 23. C/N omjer prije i nakon procesa anaerobne kodigestije govede gnojovke i lignoceluloznih supstrata obrađenih pri $T = 121$ i 175 °C i $t = 30$ i 90 min: a) sitna frakcija kukuruzovine; b) sitna frakcija slame soje; c) stabljike suncokreta. Stupci pogreške odnose se na standardnu devijaciju ($n = 3$)

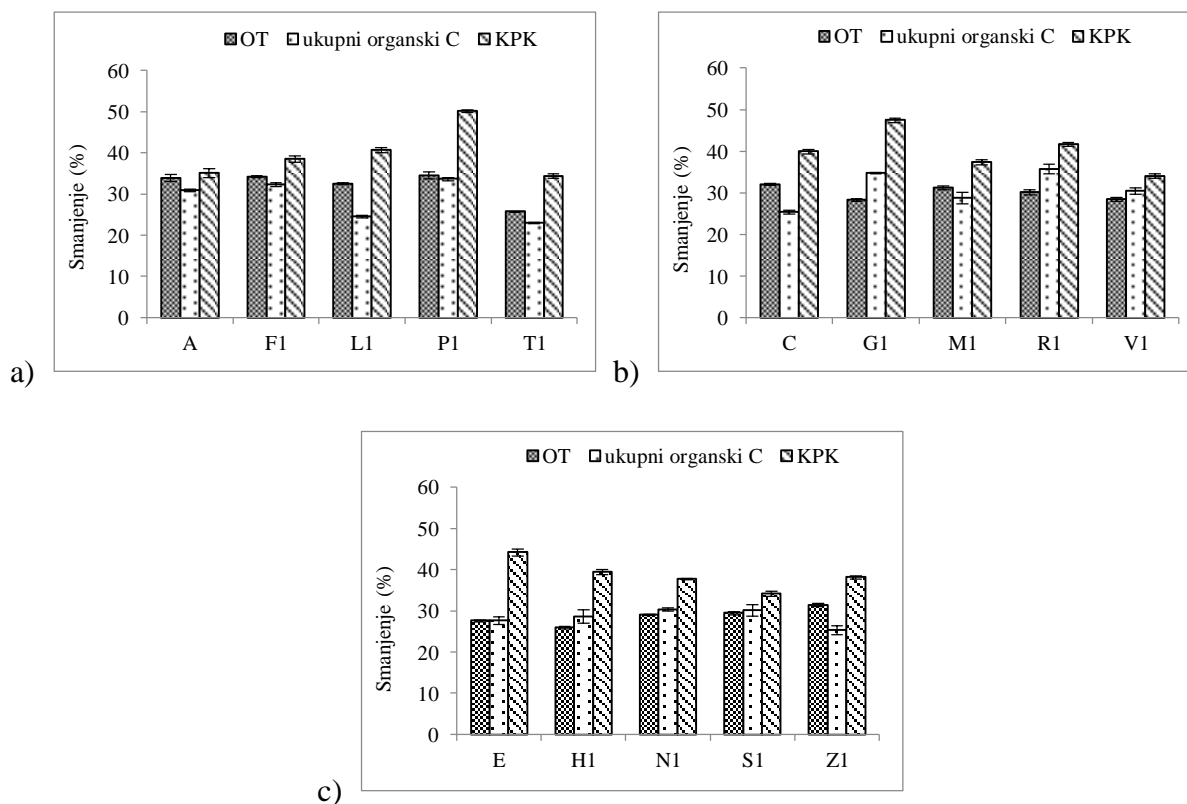
4.3.1.4. Razgradnja organske tvari

Učinkovitost procesa anaerobne kodigestije izražena je postotkom razgradnje organske tvari (OT), ukupnog organskog ugljika i kemijske potrošnje kisika (KPK).

Nakon anaerobne kodigestije eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali sitnu frakciju kukuruzovine, najveći je postotak razgradnje OT, ukupnog organskog ugljika i KPK ostvaren u eksperimentalnom uzorku P1 (34,5, 33,6 i 50,1 %), dok je najmanji postotak razgradnje za sva tri navedena parametra utvrđen u uzorku T1 (25,7, 23,0 i 34,3 %) (Slika 24a).

Nakon anaerobne kodigestije eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali sitnu frakciju slame soje, najveći je postotak razgradnje ukupnog organskog ugljika i KPK utvrđen u uzorku G1 (34,7 i 47,4 %), dok je najveći postotak razgradnje OT ostvaren u kontrolnom uzorku C (32,0 %). Najmanji je postotak razgradnje OT i KPK ostvaren u uzorku V1 (28,4 i 34,0 %), a ukupnog organskog ugljika u kontrolnom uzorku C (25,3 %) (Slika 24b).

Nakon anaerobne kodigestije eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali stabljike suncokreta, najveći je postotak razgradnje OT, ukupnog organskog ugljika i KPK ostvaren u uzorcima Z1 (31,4 %), N1 (30,3 %) i kontrolnom uzorku E (44,2 %), dok je najmanji postotak razgradnje ostvaren u uzorcima H1 (25,9 %), Z1 (25,3 %) i S1 (34,1 %) (Slika 24c).



Slika 24. Učinkovitost procesa anaerobne kodigestije govede gnojovke i obrađenih lignoceluloznih supstrata izražena postotkom smanjenja OT, ukupnog organskog ugljika i KPK: a) sitna frakcija kukuruzovine; b) sitna frakcija slame soje; c) stabljike suncokreta. Stupci pogreške odnose se na standardnu devijaciju ($n = 3$)

4.4. Provedba procesa anaerobne kodigestije smjese govede gnojovke i lignoceluloznih supstrata obrađenih električnim poljem

Lignocelulozni su supstrati (sitna i krupna frakcija kukuruzovine, sitna i krupna frakcija slame soje i stabljike suncokreta) obrađeni primjenom različitih električnih napona: $U = 200 - 365$ V, $1,16 - 1,24$ kV i $3,00 - 3,10$ kV, i $t = 20$ i 40 s, te $3, 5, 10, 30$ i 40 min.

Procesu anaerobne kodigestije podvrgnuti su lignocelulozni supstrati obrađeni električnim poljem uz primjenu nižeg električnog napona ($U = 200 - 365$ V) te potom lignocelulozni supstrati obrađeni električnim poljem uz primjenu viših električnih napona ($U = 1,16 - 1,24$ kV i $3,00 - 3,10$ kV). Potom su procesu anaerobne kodigestije podvrgnuti lignocelulozni supstrati obrađeni električnim poljem uz primjenu i nižeg i višeg električnog napona koji su i prethodno primijenjeni, ali pri različitim vremenima obrade određenim na

temelju rezultata (prinos bioplina i metana) prethodno provedene kodigestije lignoceluloznih supstrata obrađenih električnim poljem.

4.4.1. Provedba procesa anaerobne kodigestije smjese goveđe gnojovke i lignoceluloznih supstrata obrađenih električnim poljem uz primjenu električnog napona $U = 200 - 365$ V

Proces anaerobne kodigestije smjese goveđe gnojovke i lignoceluloznih supstrata (sitne i krupne frakcije kukuruzovine, sitne i krupne frakcije slame soje i stabljika suncokreta) obrađenih električnim poljem uz primjenu električnog napona $U = 200 - 365$ V i pri vremenu trajanja $t = 5, 10$ i 30 min proveden je pri termofilnim uvjetima ($T = 55$ °C) i trajanju od $t = 26$ dana.

U Tablici 24 prikazane su osnovne fizikalno-kemijske karakteristike lignoceluloznih supstrata nakon obrade električnim poljem pri $U = 200 - 365$ V i duljini trajanja od $t = 5, 10$ i 30 min.

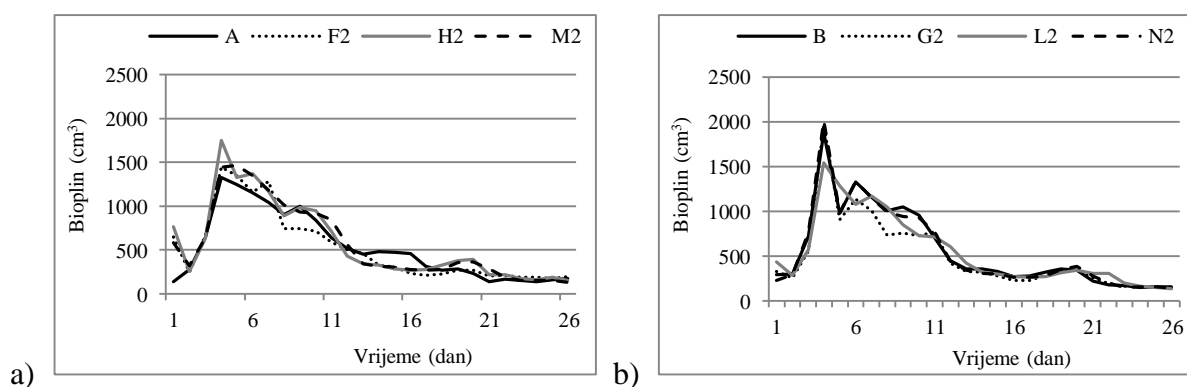
Tablica 24. Fizikalno-kemijske karakteristike lignoceluloznih supstrata obrađenih električnim poljem pri $U = 200 - 365$ V i duljini trajanja od $t = 5, 10$ i 30 min

Lignocelulozni supstrat	pH	ST (%)	OT (% _{ST})	Pepeo (% _{ST})	TOC (% _{ST})	TN (% _{ST})
A	5,15 ± 0,04	92,50 ± 0,22	96,00 ± 0,01	4,00	43,60 ± 0,14	1,40 ± 0,07
B	5,23 ± 0,03	92,93 ± 0,21	96,84 ± 0,02	3,16	41,75 ± 1,32	1,16 ± 0,92
C	7,58 ± 0,02	91,80 ± 0,06	91,60 ± 0,12	8,40	43,20 ± 0,42	1,00 ± 0,39
D	7,43 ± 0,11	94,78 ± 0,11	95,89 ± 0,13	4,11	38,99 ± 2,76	1,34 ± 0,42
E	6,78 ± 0,02	89,70 ± 0,22	97,00 ± 0,52	3,00	42,40 ± 0,57	0,70 ± 0,12
F2	5,18 ± 0,03	94,23 ± 0,41	96,19 ± 0,23	3,81	40,42 ± 1,91	1,07 ± 0,39
G2	5,23 ± 0,03	92,56 ± 0,26	97,20 ± 0,05	2,8	40,91 ± 2,41	1,21 ± 0,76
H2	5,12 ± 0,06	92,92 ± 0,10	95,63 ± 0,12	4,37	41,28 ± 0,83	1,36 ± 0,57
L2	5,25 ± 0,01	93,97 ± 0,46	97,69 ± 0,06	2,31	41,24 ± 1,09	1,04 ± 0,44
M2	5,20 ± 0,06	92,62 ± 0,03	96,17 ± 0,11	3,83	41,62 ± 0,40	1,17 ± 0,38
N2	5,27 ± 0,09	91,59 ± 0,71	97,76 ± 0,09	2,24	41,56 ± 1,39	1,31 ± 0,35
P2	7,49 ± 0,16	92,22 ± 0,23	91,99 ± 0,29	8,01	41,84 ± 0,90	1,26 ± 0,39
R2	7,38 ± 0,05	91,79 ± 0,65	95,64 ± 0,08	4,36	40,13 ± 1,18	0,91 ± 0,49
S2	7,50 ± 0,07	91,98 ± 0,21	92,86 ± 0,23	7,14	38,88 ± 0,90	0,83 ± 0,07
T2	7,39 ± 0,09	92,26 ± 0,10	95,46 ± 0,10	4,54	40,38 ± 0,94	0,56 ± 0,12
V2	6,80 ± 0,02	90,75 ± 0,17	96,96 ± 0,28	3,04	40,02 ± 0,90	0,76 ± 0,27

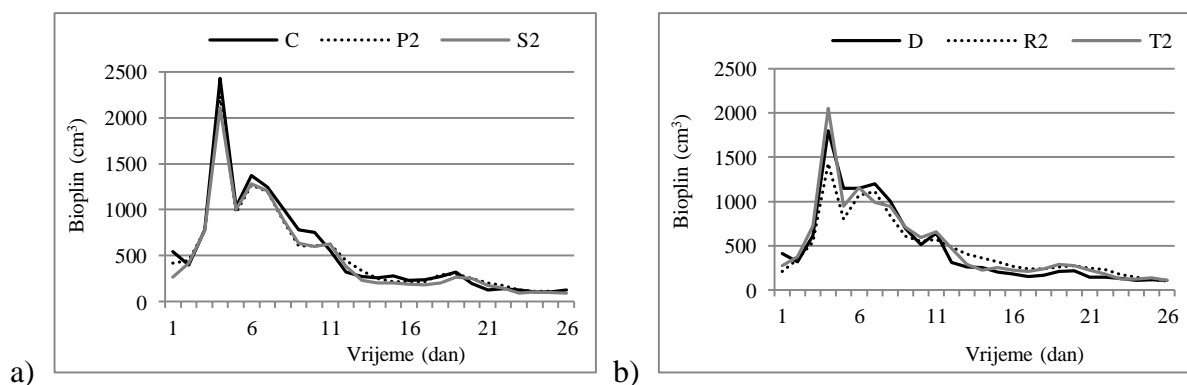
4.4.1.1. Proizvodnja bioplina

Dnevna proizvodnja bioplina tijekom procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i lignoceluloznih supstrata obrađenih električnim poljem pri $U = 200 - 365$ V pokazuje sličan trend u gotovo svim istraživanim eksperimentalnim uzorcima. Najveća je dnevna proizvodnja

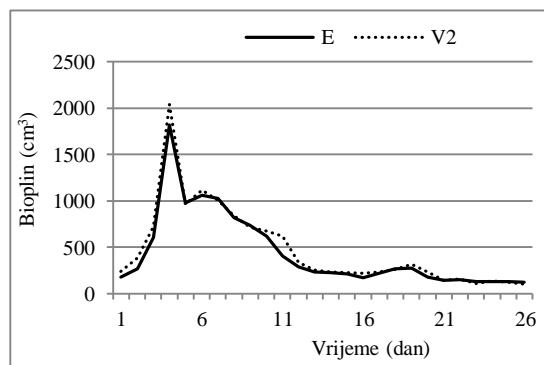
bioplina zabilježena u periodu od 4. do 11. dana procesa anaerobne kodigestije, u eksperimentalnim uzorcima koji su sadržavali sitnu i krupnu frakciju kukuruzovine (Slika 25) te sitnu frakciju slame soje (Slika 26a). U tom je periodu proizvedeno između 60 i 65 % ukupno proizvedenog bioplina. Gotovo tijekom cijelog procesa, u uzorcima koji su sadržavali sitnu frakciju kukuruzovine obrađenu električnim poljem u trajanju od $t = 10$ i 30 min (uzorci H2 i M2), zabilježena je veća dnevna proizvodnja bioplina u odnosu na kontrolni uzorak A (Slika 25a). U uzorcima koji su sadržavali krupnu frakciju slame soje (Slika 26b), kao i u onima koji su sadržavali stabljike suncokreta (Slika 27), zabilježena je niža dnevna proizvodnja bioplina u odnosu na sve ostale eksperimentalne uzorke. Također, u navedenim uzorcima, najveća je dnevna proizvodnja bioplina trajala i kraće, od 4. do 9. dana procesa anaerobne kodigestije. Nakon perioda najveće proizvodnje bioplina, proizvodnja se postepeno smanjuje i završava 26. dana procesa.



Slika 25. Dnevna proizvodnja bioplina tijekom procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i: a) sitne frakcije kukuruzovine obrađene pri $E = 0,94 - 1,66$ kV/cm i $t = 5, 10$ i 30 min; b) krupne frakcije kukuruzovine obrađene pri $E = 0,67 - 1,19$ kV/cm i $t = 5, 10$ i 30 min



Slika 26. Dnevna proizvodnja bioplina tijekom procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i: a) sitne frakcije slame soje obrađene pri $E = 0,99 - 1,75$ kV/cm i $t = 10$ i 30 min; b) krupne frakcije slame soje obrađene pri $E = 0,76 - 1,35$ kV/cm i $t = 10$ i 30 min



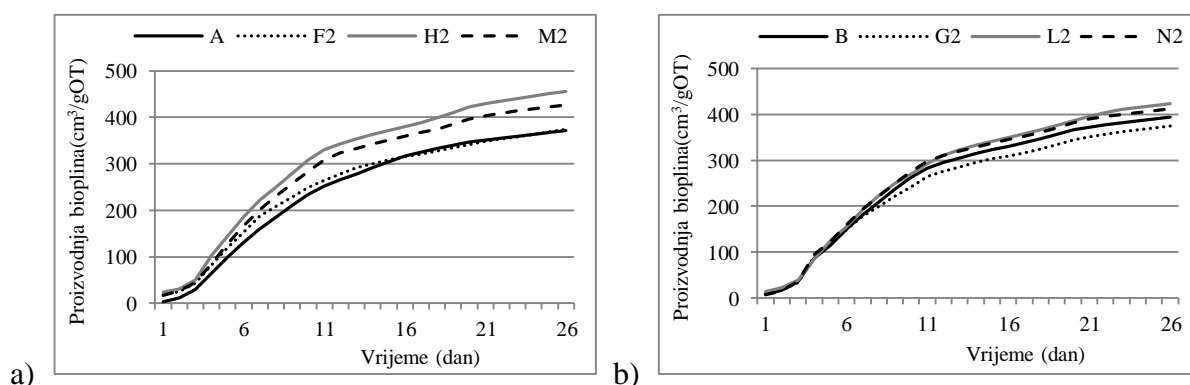
Slika 27. Dnevna proizvodnja bioplina tijekom procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i stabljika suncokreta obrađenih pri $E = 0,90 - 1,60$ kV/cm i $t = 30$ min

Nakon obrade lignoceluloznih supstrata, primjenom električnog polja pri $U = 200 - 365$ V i provedenog procesa anaerobne kodigestije, u eksperimentalnim uzorcima koji su sadržavali sitnu frakciju kukuruzovine H2 i M2 zabilježeno je povećanje kumulativnog prinosa bioplina od 18 i 13 % u odnosu na kontrolni uzorak A. U uzorcima koji su sadržavali krupnu frakciju kukuruzovine L2 i N2, zabilježeno je povećanje kumulativnog prinosa bioplina od 7 i 4 % u odnosu na kontrolni uzorak B.

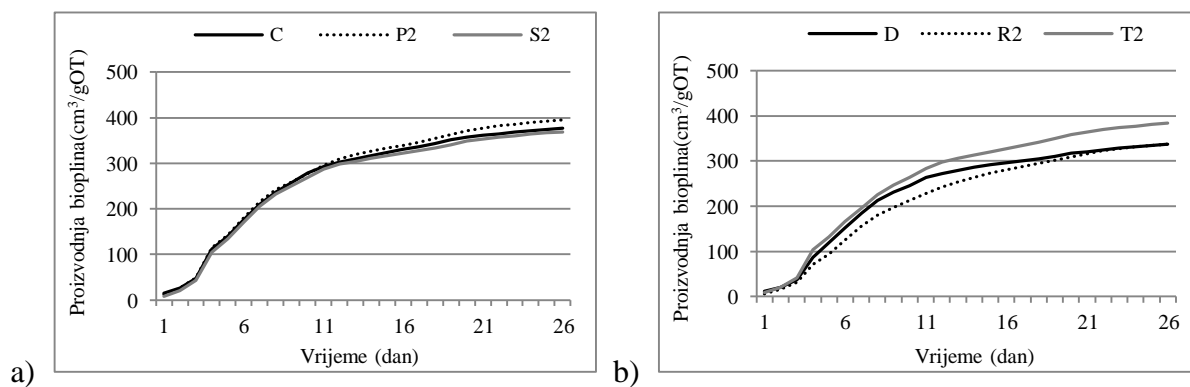
U uzorcima koji su sadržavali sitnu frakciju slame soje (P2) i krupnu frakciju slame soje (T2), zabilježeno je povećanje kumulativnog prinosa bioplina od 4 i 12 % u odnosu na kontrolni uzorak C, odnosno kontrolni uzorak D.

U uzorku V2, koji je sadržavao obrađene stabljike suncokreta, zabilježeno je povećanje kumulativnog prinosa bioplina od 7 % u odnosu na kontrolni uzorak E.

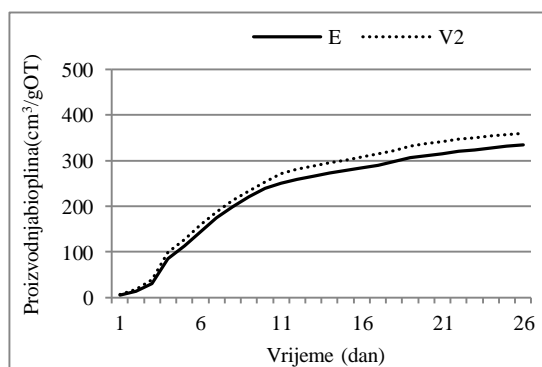
U ostalim uzorcima nije zabilježeno povećanje kumulativnog prinosa bioplina (Slike 28-30).



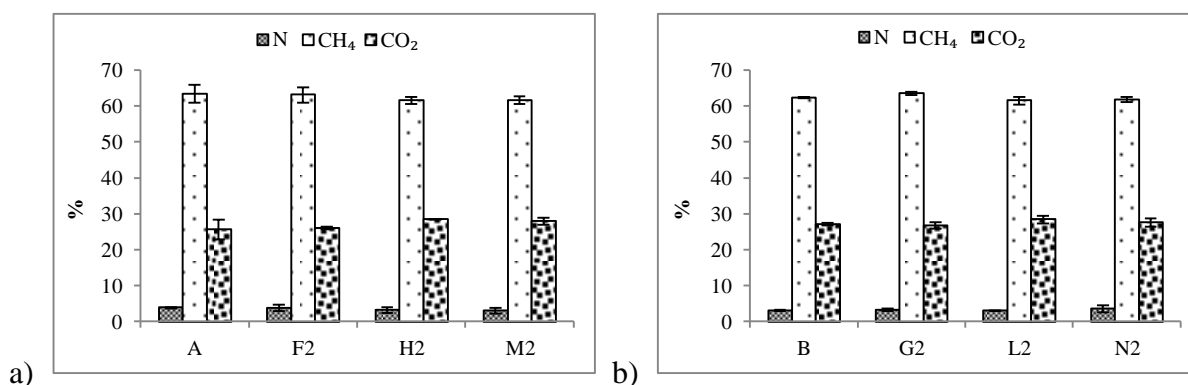
Slika 28. Kumulativni prinos bioplina nakon procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i: a) sitne frakcije kukuruzovine obrađene pri $E = 0,94 - 1,66$ kV/cm i $t = 5, 10$ i 30 min; b) krupne frakcije kukuruzovine obrađene pri $E = 0,67 - 1,19$ kV/cm i $t = 5, 10$ i 30 min



Slika 29. Kumulativni prinos bioplina nakon anaerobne kodigestije govede gnojovke i: a) sitne frakcije slame soje obrađene pri $E = 0,99 - 1,75$ kV/cm i $t = 10$ i 30 min; b) krupne frakcije slame soje obrađene pri $E = 0,76 - 1,35$ kV/cm i $t = 10$ i 30 min

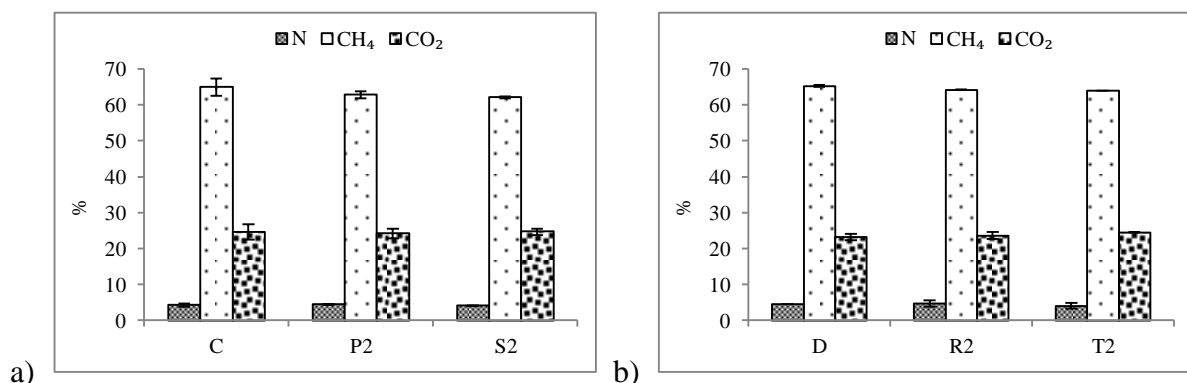


Slika 30. Kumulativni prinos bioplina nakon anaerobne kodigestije govede gnojovke i stabljika suncokreta obrađenih pri $E = 0,90 - 1,60$ kV/cm i $t = 30$ min

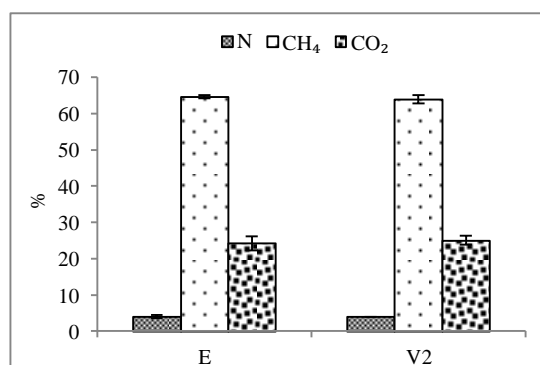


Slika 31. Prosječni sastav bioplina proizvedenog procesom anaerobne kodigestije govede gnojovke i: a) sitne frakcije kukuruzovine obrađene pri $E = 0,94 - 1,66$ kV/cm i $t = 5, 10$ i 30 min; b) krupne frakcije kukuruzovine obrađene pri $E = 0,67 - 1,19$ kV/cm i $t = 5, 10$ i 30 min. Stupci pogreške odnose se na standardnu devijaciju ($n = 3$)

Sastav bioplina analiziran je 1., 2., 3., 4., 5., 8., 11., 14., 17., 20, 23. i 26. dana procesa anaerobne kodigestije. Prosječni je udio metana, dušika i ugljikovog dioksida u bioplinu proizveden iz eksperimentalnih uzoraka prikazan na Slikama 31-33. Udio navedenih plinova u bioplinu iznosio je: 61,5 - 64,9 % (metan), 2,99 - 4,7 % (dušik) i 24,2 - 28,4 % (ugljikov dioksid).



Slika 32. Prosječni sastav bioplina proizvedenog procesom anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i: a) sitne frakcije slame soje obrađene pri $E = 0,99 - 1,75$ kV/cm i $t = 10$ i 30 min; b) krupne frakcije slame soje obrađene pri $E = 0,76 - 1,35$ kV/cm i $t = 10$ i 30 min. Stupci pogreške odnose se na standardnu devijaciju ($n = 3$)

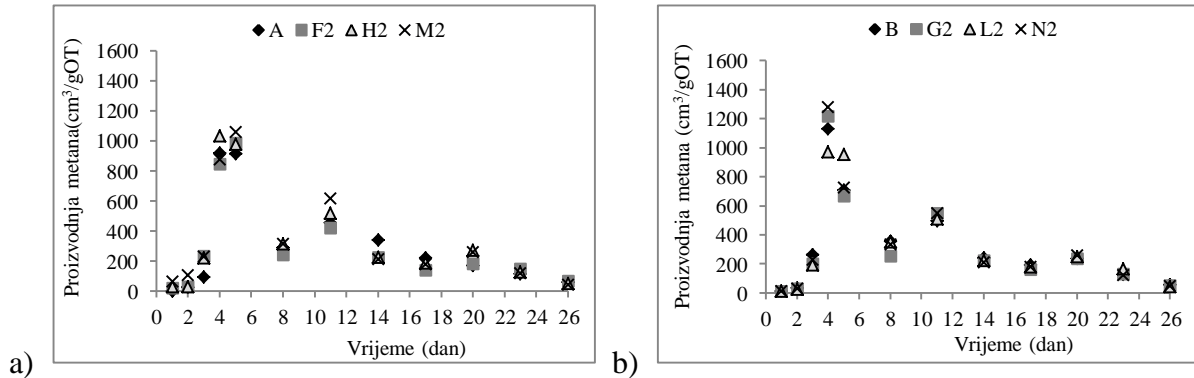


Slika 33. Prosječni sastav bioplina proizvedenog procesom anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i stabljika suncokreta obrađenih pri $E = 0,90 - 1,60$ kV/cm i $t = 30$ min. Stupci pogreške odnose se na standardnu devijaciju ($n = 3$)

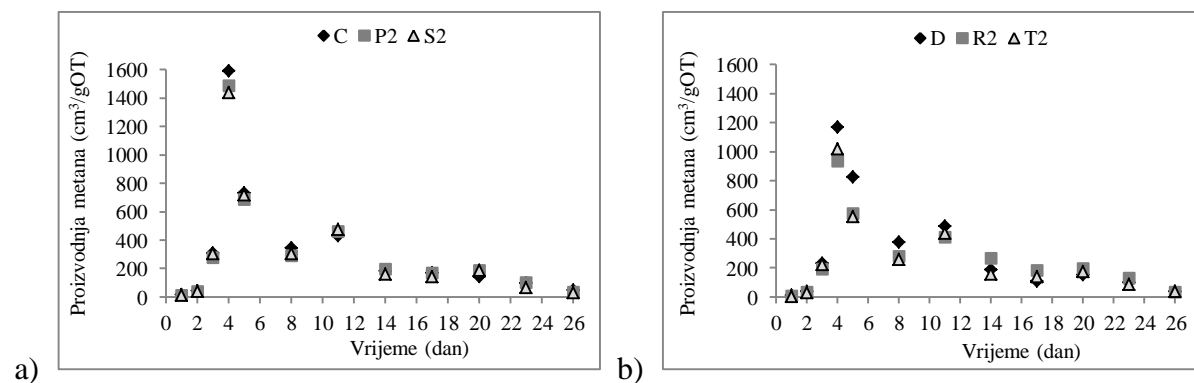
Najviša je dnevna proizvodnja metana u eksperimentalnim uzorcima koji su sadržavali sitnu frakciju kukuruzovine zabilježena u uzorcima M2 ($1061,7 \text{ cm}^3/\text{g OT}$) i H2 ($1037,0 \text{ cm}^3/\text{g OT}$). Gotovo je tijekom cijelog procesa u navedenim uzorcima zabilježena veća proizvodnja metana u odnosu na ostale uzorke. Najviša je dnevna proizvodnja metana u eksperimentalnim uzorcima koji su sadržavali krupnu frakciju kukuruzovine zabilježena u uzorcima G2 ($1219,1 \text{ cm}^3/\text{g OT}$) i N2 ($1282,3 \text{ cm}^3/\text{g OT}$) (Slika 34).

Najviša je dnevna proizvodnja metana u eksperimentalnim uzorcima koji su sadržavali slamu soje zabilježena kontrolnom uzorku C (1591,9 cm³/g OT) i kontrolnom uzorku D (1169,2 cm³/g OT) (Slika 35).

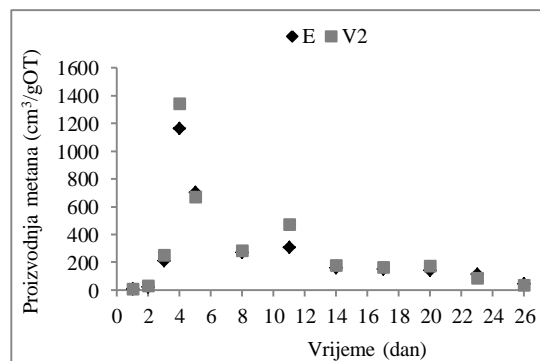
Viša je dnevna proizvodnja metana, u odnosu na kontrolni uzorak E, u skupini uzoraka koji su sadržavali stabljike suncokreta, zabilježena u eksperimentalnom uzorku V2 (1344,4 cm³/g OT) (Slika 36).



Slika 34. Proizvodnja metana tijekom procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i: a) sitne frakcije kukuruzovine obrađene pri $E = 0,94 - 1,66$ kV/cm i $t = 5, 10$ i 30 min; b) krupne frakcije kukuruzovine obrađene pri $E = 0,67 - 1,19$ kV/cm i $t = 5, 10$ i 30 min



Slika 35. Proizvodnja metana tijekom procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i: a) sitne frakcije slame soje obrađene pri $E = 0,99 - 1,75$ kV/cm i $t = 10$ i 30 min; b) krupne frakcije slame soje obrađene pri $E = 0,76 - 1,35$ kV/cm i $t = 10$ i 30 min



Slika 36. Proizvodnja metana tijekom procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i stabljika suncokreta obrađenih pri $E = 0,90 - 1,60$ kV/cm i $t = 30$ min

4.4.1.2. Prinosi bioplina i metana

Rezultati statističke analize pokazuju da postoji statistički značajna razlika u smislu povećanja prinosa bioplina i metana između eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali sitnu frakciju kukuruzovine. Nakon anaerobne kodigestije uzoraka H2 i M2, zabilježen je statistički značajan viši prinos bioplina ($456,22$ i $426,51$ $\text{cm}^3/\text{g OT}$) i metana ($280,80$ i $262,86$ $\text{cm}^3/\text{g OT}$) u odnosu na kontrolni uzorak A. Najniži je prinos bioplina ($372,31$ $\text{cm}^3/\text{g OT}$) i metana ($235,90$ $\text{cm}^3/\text{g OT}$) zabilježen nakon anaerobne kodigestije kontrolnog uzorka A. Između uzoraka koji su sadržavali krupnu frakciju kukuruzovine nije utvrđena statistički značajna razlika. U uzorku L2 zabilježen je najviši prinos bioplina ($424,00$ $\text{cm}^3/\text{g OT}$) i metana ($260,72$ $\text{cm}^3/\text{g OT}$), dok su u uzorku G2 zabilježeni najniži prinos bioplina ($375,25$ $\text{cm}^3/\text{g OT}$) i metana ($238,21$ $\text{cm}^3/\text{g OT}$) (Tablica 25).

Nakon anaerobne kodigestije eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali sitnu frakciju slame soje, utvrđena je statistički značajna razlika između uzoraka u smislu povećanja prinosa bioplina. Nakon procesa anaerobne kodigestije uzorka P2, zabilježen je statistički značajan viši prinos bioplina ($395,63$ $\text{cm}^3/\text{g OT}$) u odnosu na kontrolni uzorak C, dok je najniži prinos bioplina utvrđen nakon anaerobne kodigestije uzorka S2 ($369,31$ $\text{cm}^3/\text{g OT}$). Nakon procesa anaerobne kodigestije nije utvrđena statistički značajna razlika između uzoraka u smislu povećanja prinosa metana. Najviši je prinos metana utvrđen u uzorku P2 ($248,38$ $\text{cm}^3/\text{g OT}$), dok je u uzorku S2 utvrđen najniži prinos metana ($229,16$ $\text{cm}^3/\text{g OT}$).

Između uzoraka koji su sadržavali krupnu frakciju slame soje, utvrđena je statistički značajna razlika u smislu povećanja prinosa bioplina i metana. Nakon anaerobne kodigestije uzorka T2 zabilježeni su statistički značajno viši prinos bioplina ($402,22$ $\text{cm}^3/\text{g OT}$) i metana ($257,34$ $\text{cm}^3/\text{g OT}$) u odnosu na kontrolni uzorak D u kojem su utvrđeni najniži prinos bioplina i metana ($326,75$ i $213,11$ $\text{cm}^3/\text{g OT}$) (Tablica 27).

Nakon anaerobne kodigestije uzorka V2, utvrđeni su viši prinos bioplina i metana ($368,15$ i $235,28$ $\text{cm}^3/\text{g OT}$) u odnosu na kontrolni uzorak E, no nije utvrđena statistički značajna razlika (Tablica 29).

Nakon statističke analize prosječnih vrijednosti prinosa bioplina i metana utvrđena je statistički značajna razlika između eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali lignocelulozne supstrate obrađene električnim poljem. Rezultati statističke analize razlikovali su se od onih dobivenih s izmjerenim prinosima bioplina i metana, sitne i krupne frakcije kukuruzovine (Tablica 26) i prinosom bioplina sitne frakcije slame soje (Tablica 28). Ostali rezultati bili su jednaki onima dobivenim statističkom analizom izmjerenih prinosa bioplina i metana (Tablice 28 i 29).

Tablica 25. Prinosi bioplina i metana nakon procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i sitne frakcije kukuruzovine (obrađene pri $E = 0,94 - 1,66$ kV/cm i $t = 5, 10$ i 30 min) te goveđe gnojovke i krupne frakcije kukuruzovine (obrađene pri $E = 0,67 - 1,19$ kV/cm i $t = 5, 10$ i 30 min)

Kukuruzovina					
Sitna frakcija			Krupna frakcija		
Eksp. uzorak	Prinos bioplina (cm ³ /g OT)	Prinos metana (cm ³ /g OT)	Eksp. uzorak	Prinos bioplina (cm ³ /g OT)	Prinos metana (cm ³ /g OT)
A	372,31 c	235,90 b	B	392,79 a	242,18 a
F2	374,05 c	236,10 b	G2	375,25 a	238,21 a
H2	456,22 a	280,80 a	L2	424,00 a	260,72 a
M2	426,51 b	262,86 a	N2	412,94 a	255,15 a
Prosjeak	407,27	253,92		401,25	249,07
Minimum	372,31	235,90		375,25	238,21
Maksimum	456,22	280,80		424,00	260,72

Vrijednosti označene različitim slovima odnose se na statistički značajne razlike ($p > 0,05$) prosječnih vrijednosti prinosa bioplina i metana; LSD (sitna frakcija kukuruzovine, prinos bioplina): 29,30; LSD (sitna frakcija kukuruzovine, prinos metana): 18,47; LSD (krupna frakcija kukuruzovine, prinos bioplina): 38,62; LSD (krupna frakcija kukuruzovine, prinos metana): 24,62.

Tablica 26. Prinosi bioplina i metana nakon anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i sitne frakcije kukuruzovine (obrađene pri $E = 0,94 - 1,66$ kV/cm i $t = 5, 10$ i 30 min) te goveđe gnojovke i krupne frakcije kukuruzovine (obrađene pri $E = 0,67 - 1,19$ kV/cm i $t = 5, 10$ i 30 min) s prosječnim vrijednostima prinosa bioplina i metana kontrolnih uzoraka

Kukuruzovina					
Sitna frakcija			Krupna frakcija		
Eksp. uzorak	Prinos bioplina (cm ³ /g OT)	Prinos metana (cm ³ /g OT)	Eksp. uzorak	Prinos bioplina (cm ³ /g OT)	Prinos metana (cm ³ /g OT)
A	425,15 b	266,94 ab	B	435,60 a	270,83 a
F2	374,05 c	236,10 c	G2	375,25 b	238,21 b
H2	456,22 a	280,80 a	L2	424,00 a	260,72 ab
M2	426,51 b	262,86 b	N2	412,94 ab	255,15 ab
Prosjeak	420,48	261,68		411,95	256,23
Minimum	374,05	236,10		375,25	238,21
Maksimum	456,22	280,80		435,60	270,83

Vrijednosti označene različitim slovima odnose se na statistički značajne razlike ($p > 0,05$) prosječnih vrijednosti prinosa bioplina i metana; LSD (sitna frakcija kukuruzovine, prinos bioplina): 28,36; LSD (sitna frakcija kukuruzovine, prinos metana): 17,88; LSD (krupna frakcija kukuruzovine, prinos bioplina): 38,46; LSD (krupna frakcija kukuruzovine, prinos metana): 24,46.

Tablica 27. Prinosi bioplina i metana nakon procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i sitne frakcije slame soje (obrađene pri $E = 0,99 - 1,75$ kV/cm i $t = 10$ i 30 min) te goveđe gnojovke i krupne frakcije slame soje (obrađene pri $E = 0,76 - 1,35$ kV/cm i $t = 10$ i 30 min)

Slama soje					
Sitna frakcija			Krupna frakcija		
Eksp. uzorak	Prinos bioplina (cm ³ /g OT)	Prinos metana (cm ³ /g OT)	Eksp. uzorak	Prinos bioplina (cm ³ /g OT)	Prinos metana (cm ³ /g OT)
C	377,33 b	245,00 a	D	326,75 b	213,11 b
P2	395,63 a	248,38 a	R2	337,82 b	217,12 b
S2	369,31 b	229,16 b	T2	402,22 a	257,34 a
Prosjeak	380,76	240,85		355,60	229,19
Minimum	369,31	229,16		326,75	213,11
Maksimum	395,63	248,38		402,22	257,34

Vrijednosti označene različitim slovima odnose se na statistički značajne razlike ($p > 0,05$) prosječnih vrijednosti prinosa bioplina i metana; LSD (sitna frakcija slame soje, prinos bioplina): 14,77; LSD (sitna frakcija slame soje, prinos metana): 9,19; LSD (krupna frakcija slame soje, prinos bioplina): 38,88; LSD (krupna frakcija slame soje, prinos metana): 25,09.

Tablica 28. Prinosi bioplina i metana nakon procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i sitne frakcije slame soje (obrađene pri $E = 0,99 - 1,75$ kV/cm i $t = 10$ i 30 min) te goveđe gnojovke i krupne frakcije slame soje (obrađene pri $E = 0,76 - 1,35$ kV/cm i $t = 10$ i 30 min) s prosječnim vrijednostima prinosa bioplina i metana kontrolnih uzoraka

Slama soje					
Sitna frakcija			krupna frakcija		
Eksp. uzorak	Prinos bioplina (cm ³ /g OT)	Prinos metana (cm ³ /g OT)	Eksp. uzorak	Prinos bioplina (cm ³ /g OT)	Prinos metana (cm ³ /g OT)
C	394,46 a	254,56 a	D	358,35 b	221,10 b
P2	395,63 a	248,38 a	R2	337,82 b	217,12 b
S2	369,31 b	229,16 b	T2	402,22 a	257,34 a
Prosjeak	386,47	244,03		366,13	231,85
Minimum	369,31	229,16		337,82	217,12
Maksimum	395,63	254,56		402,22	257,34

Vrijednosti označene različitim slovima odnose se na statistički značajne razlike ($p > 0,05$) prosječnih vrijednosti prinosa bioplina i metana; LSD (sitna frakcija slame soje, prinos bioplina): 14,69; LSD (sitna frakcija slame soje, prinos metana): 9,14; LSD (krupna frakcija slame soje, prinos bioplina): 32,47; LSD (krupna frakcija slame soje, prinos metana): 20,86.

Tablica 29. Prinosi bioplina i metana nakon procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i stabljika suncokreta obrađenih pri $E = 0,90 - 1,60$ kV/cm i $t = 30$ min (s izmjerenim i prosječnim vrijednostima prinosa bioplina i metana kontrolnih uzoraka)

Stabljike suncokreta				
Eksp. uzorak	Izmjereni prinos kontrolnog uzorka		Prosječni prinos kontrolnog uzorka	
	Prinos bioplina (cm ³ /g OT)	Prinos metana (cm ³ /g OT)	Prinos bioplina (cm ³ /g OT)	Prinos metana (cm ³ /g OT)
E	330,15 a	213,41 a	357,91 a	231,65 a
V2	368,15 a	235,28 a	368,15 a	235,28 a
Prosjek	349,15	224,35	363,03	233,47
Minimum	330,15	213,41	357,91	231,65
Maksimum	368,15	235,28	368,15	235,28

Vrijednosti označene različitim slovima odnose se na statistički značajne razlike ($p > 0,05$) prosječnih vrijednosti prinosa bioplina i metana; LSD (izmjereni prinos bioplina): 66,34; LSD (izmjereni prinos metana): 42,86; LSD (prosječni prinos bioplina): 5,57; LSD (prosječni prinos metana): 8,49.

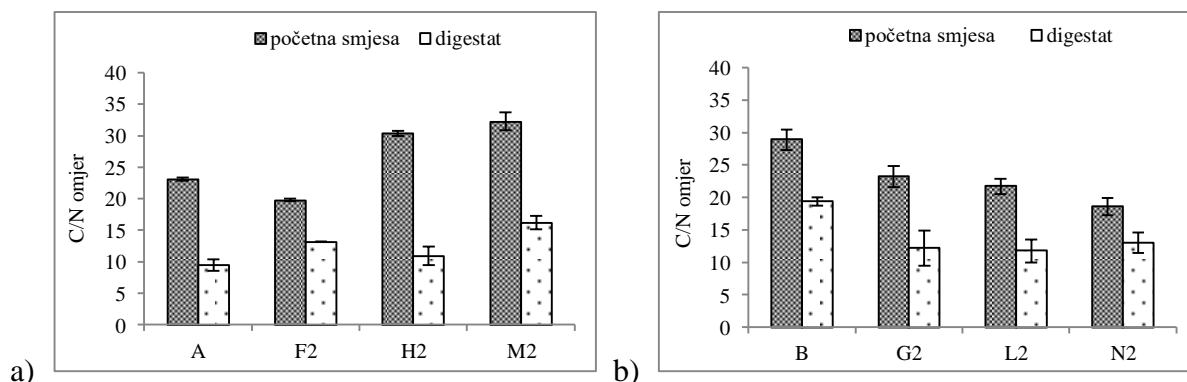
4.4.1.3. C/N omjer

Početni se C/N omjer svih eksperimentalnih uzoraka kretao u rasponu između 16 i 33, odnosno unutar optimalnog raspona.

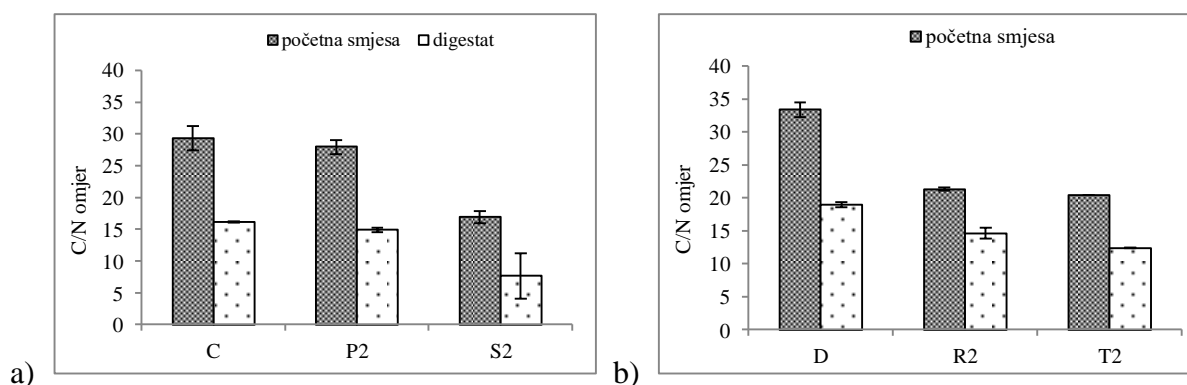
Nakon anaerobne kodigestije eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali sitnu frakciju kukuruzovine, početni se C/N omjer kretao između 16 i 32, dok se C/N omjer, utvrđen u digestatu eksperimentalnih uzoraka nakon anaerobne kodigestije, kretao između 9 i 16. Najveće je smanjenje C/N omjera unutar navedene skupine uzoraka utvrđeno nakon anaerobne kodigestije uzorka H2 (64,1 %), dok je najmanje smanjenje C/N omjera utvrđeno u uzorku F2 (33,3 %) (Slika 37a). Nakon anaerobne kodigestije eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali krupnu frakciju kukuruzovine, početni se C/N omjer kretao između 18 i 28, dok se C/N omjer utvrđen u digestatu eksperimentalnih uzoraka nakon anaerobne kodigestije kretao između 11 i 19. Najveće smanjenje je C/N omjera unutar navedene skupine uzoraka utvrđeno nakon anaerobne kodigestije uzorka G2 (47,4 %), dok je najmanje smanjenje C/N omjera utvrđeno u uzorku N2 (30,1 %) (Slika 37b).

Nakon anaerobne kodigestije eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali sitnu frakciju slame soje, početni se C/N omjer kretao između 16 i 30, dok se C/N omjer, utvrđen u digestatu eksperimentalnih uzoraka nakon anaerobne kodigestije, kretao između 7 i 15. Najveće je smanjenje C/N omjera unutar navedene skupine uzoraka utvrđeno nakon anaerobne kodigestije uzorka S2 (54,9 %), dok je najmanje smanjenje C/N omjera utvrđeno u kontrolnom uzorku C (44,9 %) (Slika 38a). Nakon anaerobne kodigestije eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali krupnu frakciju slame soje, početni se C/N omjer kretao između 20 i 33, dok se C/N omjer utvrđen u digestatu eksperimentalnih uzoraka, nakon anaerobne kodigestije kretao između 12 i 18. Najveće je smanjenje C/N omjera unutar navedene skupine

uzoraka utvrđeno nakon anaerobne kodigestije uzorka T2 (45,3 %), dok je najmanje smanjenje C/N omjera utvrđeno u uzorku R2 (31,4 %) (Slika 38b).

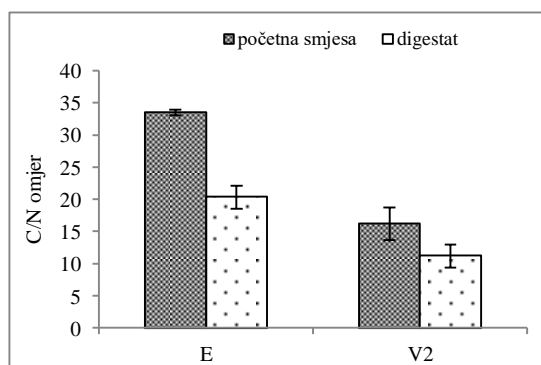


Slika 37. C/N omjer prije i nakon procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke: a) sitne frakcije kukuruzovine obrađene pri $E = 0,94 - 1,66$ kV/cm i $t = 5, 10$ i 30 min; b) krupne frakcije kukuruzovine obrađene pri $E = 0,67 - 1,19$ kV/cm. Stupci pogreške odnose se na standardnu devijaciju ($n = 3$)



Slika 38. C/N omjer prije i nakon procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i: a) sitne frakcije slame soje obrađene pri $E = 0,99 - 1,75$ kV/cm i $t = 10$ i 30 min; b) krupne frakcije slame soje obrađene pri $E = 0,76 - 1,35$ kV/cm i $t = 10$ i 30 min. Stupci pogreške odnose se na standardnu devijaciju ($n = 3$)

Nakon anaerobne kodigestije eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali stabljike suncokreta, početni se C/N omjer kretao između 16 i 33, dok se C/N omjer utvrđen u digestatu eksperimentalnih uzoraka, nakon anaerobne kodigestije kretao između 11 i 20. Veće je smanjenje C/N omjera unutar navedene skupine uzoraka utvrđeno nakon anaerobne kodigestije kontrolnog uzorka E (39,3 %), a manje je smanjenje C/N omjera utvrđeno u uzorku V2 (30,8 %) (Slika 39).



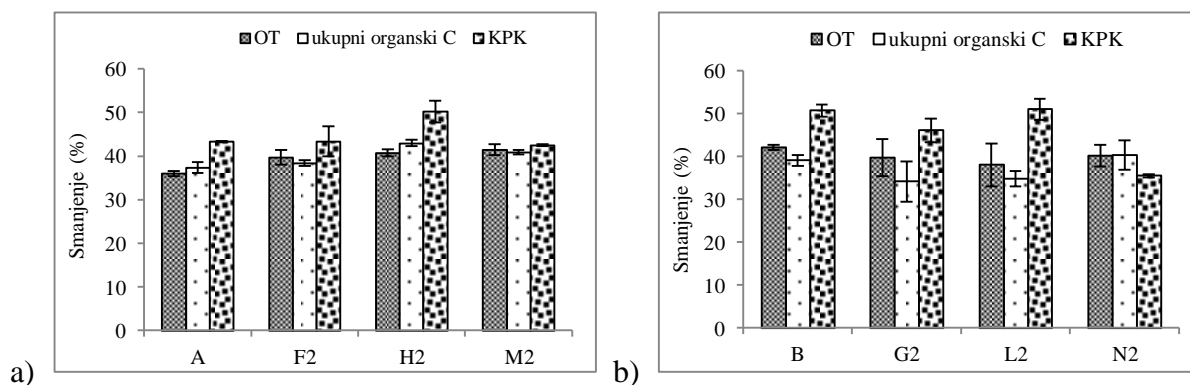
Slika 39. C/N omjer prije i nakon procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i stabljika suncokreta obrađenih pri $E = 0,90 - 1,60$ kV/cm i $t = 30$ min. Stupci pogreške odnose se na standardnu devijaciju ($n = 3$)

4.4.1.4. Razgradnja organske tvari

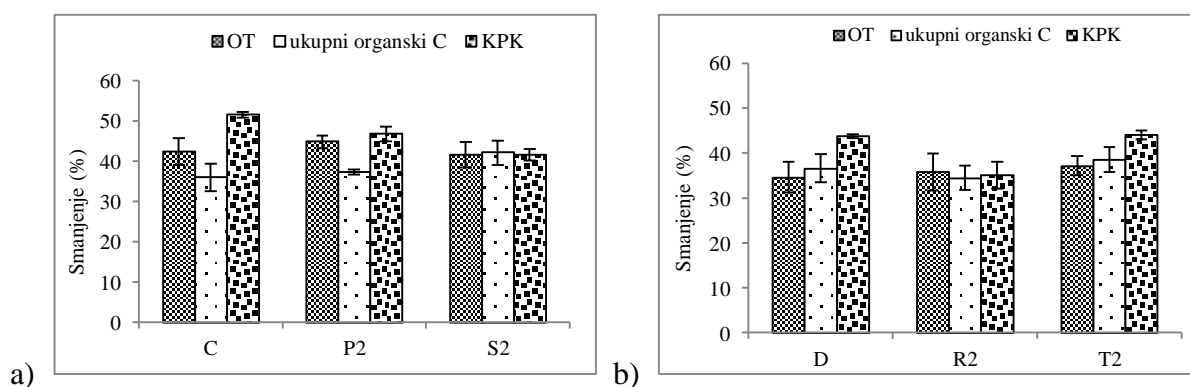
Nakon anaerobne kodigestije eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali sitnu frakciju kukuruzovine, najveći je postotak razgradnje OT ostvaren u uzorku M2 (41,4 %), a ukupnog organskog ugljika i KPK u uzorku H2 (43,0 i 42,5 %), dok je najmanji postotak razgradnje za sva tri navedena parametra utvrđen u kontrolnom uzorku A (36,0, 37,3 i 43,3 %) (Slika 40a). Nakon anaerobne kodigestije eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali krupnu frakciju kukuruzovine, najveći je postotak razgradnje OT utvrđen u kontrolnom uzorku B (42,1 %), KPK u uzorku L2 (50,9 %) te ukupnog organskog ugljika u uzorku N2 (40,3 %). Najmanji je postotak razgradnje organske tvari utvrđen nakon anaerobne kodigestije uzorka L2 (38,0 %), vrijednosti KPK nakon anaerobne kodigestije uzorka N2 (35,4 %), a ukupnog organskog ugljika, nakon anaerobne kodigestije uzorka G2 (34,1 %) (Slika 40b).

Nakon anaerobne kodigestije eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali sitnu frakciju slame soje, najveći je postotak razgradnje OT utvrđen u uzorku P2 (44,8 %), KPK u kontrolnom uzorku C (51,5 %), dok je najveći postotak razgradnje ukupnog organskog ugljika ostvaren u uzorku S2 (42,1 %). Najmanji je postotak razgradnje OT i ukupnog organskog ugljika utvrđen u kontrolnom uzorku C (42,4 i 35,9 %), a KPK u uzorku S2 (41,6 %) (Slika 41a). Nakon anaerobne kodigestije eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali krupnu frakciju slame soje, najveći postotak razgradnje sva tri parametra ostvaren je u uzorku T2 (37,2, 38,6 i 44,1 %). Najmanji je postotak razgradnje OT utvrđen u kontrolnom uzorku D (34,6 %), a ukupnog organskog ugljika i KPK u uzorku R2 (34,5 i 35,1 %) (Slika 41b).

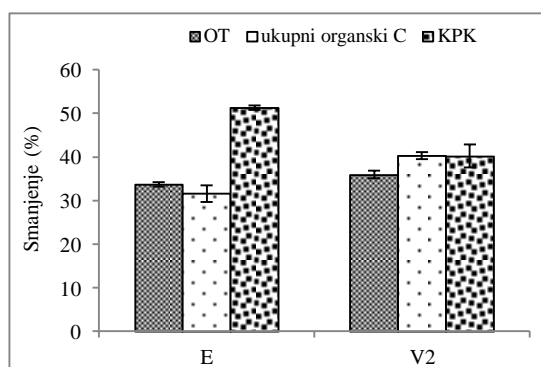
Unutar skupine koja je sadržavala stabljike suncokreta, nakon anaerobne kodigestije uzorka V2, utvrđen je veći postotak razgradnje OT i ukupnog organskog ugljika (35,9 i 40,3 %), dok je nakon anaerobne kodigestije kontrolnog uzorka E utvrđen veći postotak razgradnje KPK (51,3 %) (Slika 42).



Slika 40. Učinkovitost procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i: a) sitne frakcije kukuruzovine obrađene pri $E = 0,94 - 1,66$ kV/cm i $t = 5, 10$ i 30 min; b) krupne frakcije kukuruzovine obrađene pri $E = 0,67 - 1,19$ kV/cm. Stupci pogreške odnose se na standardnu devijaciju ($n = 3$)



Slika 41. Učinkovitost procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i: a) sitne frakcije slame soje obrađene pri $E = 0,99 - 1,75$ kV/cm i $t = 10$ i 30 min; b) krupne frakcije slame soje obrađene pri $E = 0,76 - 1,35$ kV/cm i $t = 10$ i 30 min. Stupci pogreške odnose se na standardnu devijaciju ($n = 3$)



Slika 42. Učinkovitost procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i stabljika suncokreta obrađenih pri $E = 0,90 - 1,60$ kV/cm i $t = 30$ min. Stupci pogreške odnose se na standardnu devijaciju ($n = 3$)

4.4.2. Provedba procesa anaerobne kodigestije smjese goveđe gnojovke i lignoceluloznih supstrata obrađenih električnim poljem uz primjenu električnog napona $U = 1,16 - 1,24$ i $3,00 - 3,10$ kV

Proces je anaerobne kodigestije smjese goveđe gnojovke i lignoceluloznih supstrata (sitna frakcija kukuruzovine, sitna frakcija slame soje i stabljika suncokreta) obrađenih električnim poljem, uz primjenu električnog napona $U = 1,16 - 1,24$ i $3,00 - 3,10$ kV i pri vremenu trajanja $t = 20$ i 40 s proveden pri termofilnim uvjetima ($T = 55$ °C) i trajanju od $t = 26$ dana. Tijekom provedbe procesa u dijelu uzoraka došlo je do ulaska kisika unutar sustava čime su narušeni anaerobni uvjeti te je nastupila potpuna inhibicija odnosno pad procesa anaerobne razgradnje. Ti uzorci su izuzeti te su prikazani rezultati samo onih uzoraka u kojima nije došlo do narušavanja anaerobnih uvjeta, odnosno onih uzoraka kod kojih je proces anaerobne kodigestije proveden do kraja.

U Tablici 30 prikazane su osnovne fizikalno-kemijske karakteristike lignoceluloznih supstrata nakon obrade električnim poljem pri $U = 1,16$ i $1,24$ i $3,00 - 3,10$ kV i duljini trajanja od $t = 20$ i 40 s.

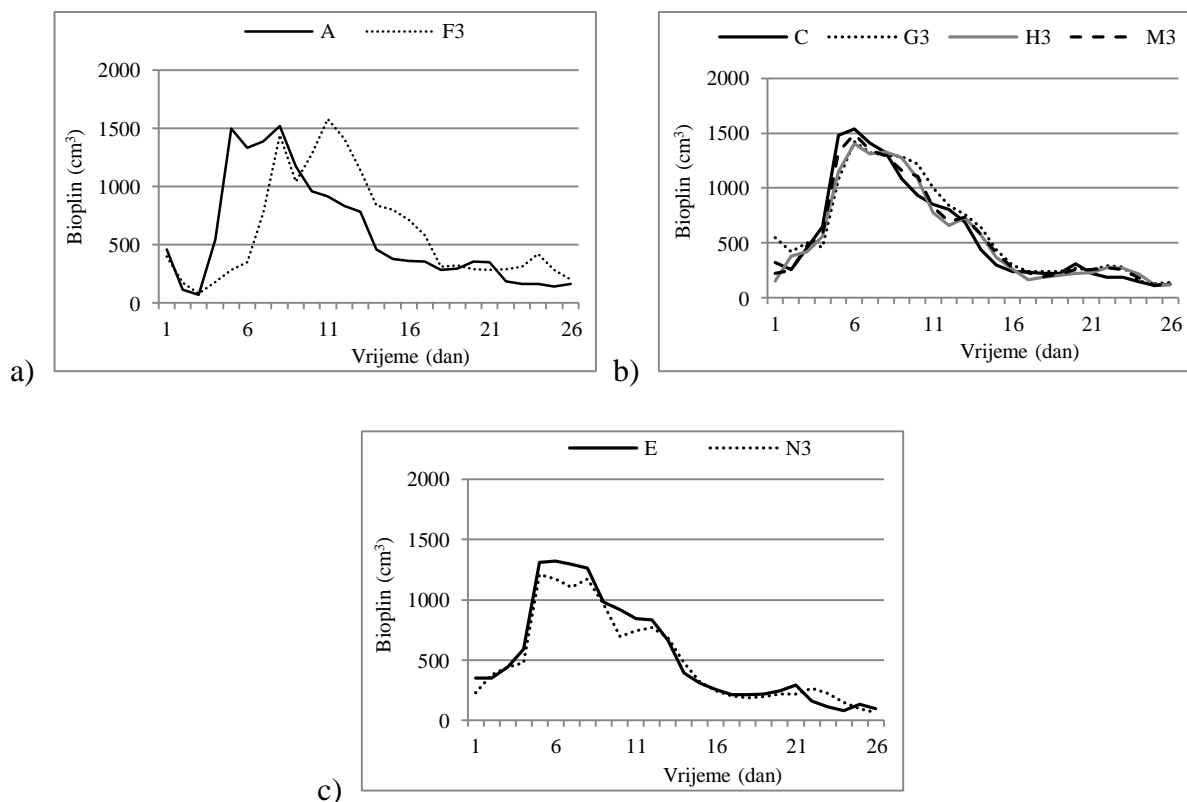
Tablica 30. Fizikalno-kemijske karakteristike lignoceluloznih supstrata obrađenih električnim poljem pri $U = 1,16 - 1,24$ kV i $3,00 - 3,10$ kV i duljini trajanja od $t = 20$ i 40 s

Lignocelulozni supstrat	pH	ST (%)	OT (% _{ST})	pepeo (% _{ST})	TOC (% _{ST})	TN (% _{ST})
A	$5,15 \pm 0,04$	$92,50 \pm 0,22$	$96,00 \pm 0,01$	4,00	$43,60 \pm 0,14$	$1,40 \pm 0,07$
C	$7,58 \pm 0,02$	$91,80 \pm 0,06$	$91,60 \pm 0,12$	8,40	$43,20 \pm 0,42$	$1,00 \pm 0,39$
E	$6,78 \pm 0,02$	$89,70 \pm 0,22$	$97,00 \pm 0,52$	3,00	$42,40 \pm 0,57$	$0,70 \pm 0,12$
F3	$5,19 \pm 0,05$	$91,88 \pm 0,71$	$96,60 \pm 0,03$	3,40	$40,82 \pm 0,42$	$1,47 \pm 0,26$
G3	$7,51 \pm 0,03$	$92,51 \pm 0,09$	$96,58 \pm 0,03$	3,42	$38,51 \pm 0,52$	$1,51 \pm 0,61$
H3	$7,55 \pm 0,03$	$93,03 \pm 0,76$	$91,10 \pm 0,28$	8,90	$38,41 \pm 1,19$	$1,44 \pm 0,09$
M3	$7,64 \pm 0,02$	$91,75 \pm 0,16$	$87,54 \pm 0,47$	12,46	$38,36 \pm 0,58$	$1,06 \pm 0,18$
N3	$6,70 \pm 0,05$	$94,01 \pm 0,66$	$96,83 \pm 0,08$	3,17	$39,94 \pm 0,69$	$1,06 \pm 0,34$

4.4.2.1. Proizvodnja bioplina

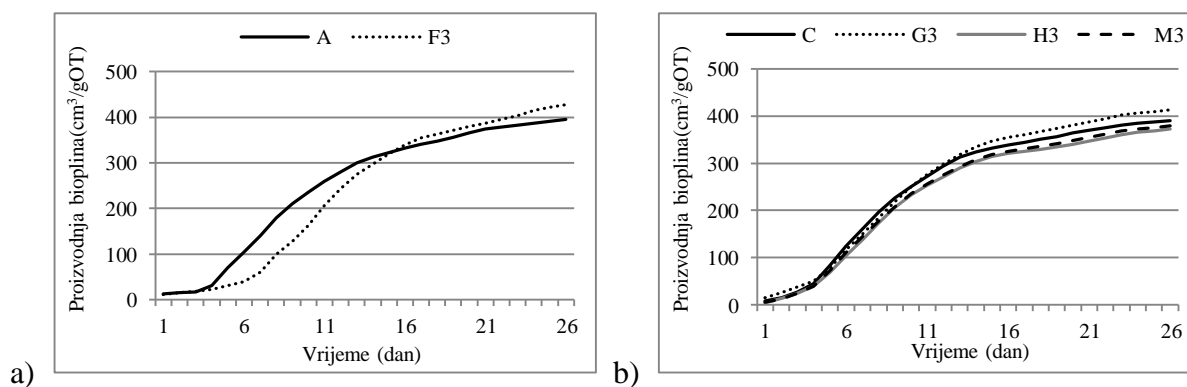
Dnevna proizvodnja bioplina tijekom anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i lignoceluloznih supstrata obrađenih električnim poljem pri $U = 1,16 - 1,24$ kV i $3,00 - 3,10$ kV pokazuje sličan trend u gotovo svim eksperimentalnim uzorcima. Najveća je dnevna proizvodnja bioplina zabilježena u periodu od 5. do 13. dana procesa anaerobne kodigestije u svim eksperimentalnim uzorcima, izuzev u uzorku F3 u kojem je najveća dnevna proizvodnja bioplina ostvarena u periodu između 8. i 16. dana. U svim je uzorcima u navedenim periodima proizvedeno između 64 i 68 % ukupno proizvedenog bioplina. Nakon perioda najveće dnevne proizvodnje (14., odnosno 17. dan anaerobne kodigestije) proizvodnja bioplina se postepeno smanjuje, a cijeli proces završava 26. dana. U uzorku G3, koji je sadržavao sitnu frakciju slame soje obrađene pri $U = 1,16 - 1,24$ V i $t = 20$ s, tijekom većeg

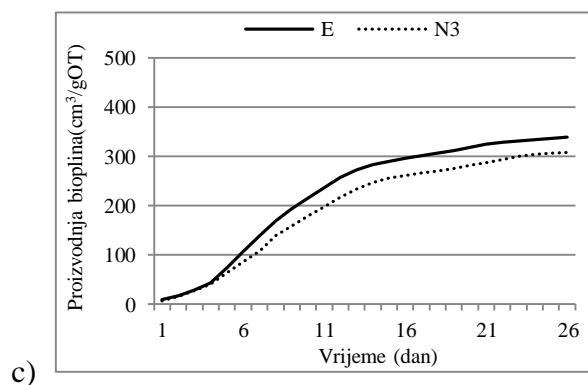
dijela trajanja procesa zabilježena je veća proizvodnja bioplina u odnosu na sve druge uzorke koji su sadržavali neobrađenu i obrađenu sitnu frakciju slame soje (Slika 43).



Slika 43. Dnevna proizvodnja bioplina tijekom procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i: a) sitne frakcije kukuruzovine obrađene pri $E = 5,42 - 5,79$ kV/cm i $t = 40$ s; b) sitne frakcije slame soje obrađene pri $E = 5,71 - 6,11$ i $14,78 - 15,27$ kV/cm i $t = 20$ i 40 s; c) stabljika suncokreta obrađenih pri $E = 13,45 - 13,90$ kV/cm i $t = 20$ s

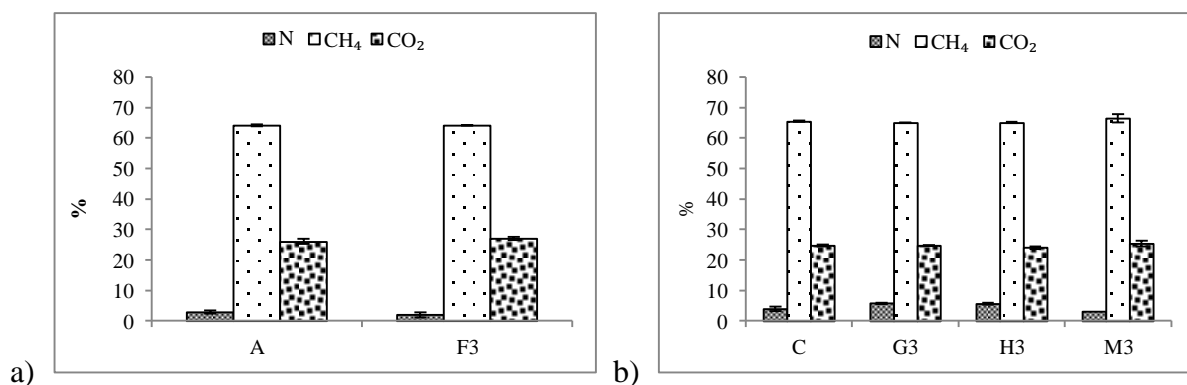
Nakon obrade lignoceluloznih supstrata električnim poljem, pri naponu od $U = 1,16 - 1,24$ kV i 3 kV i provedene anaerobne kodigestije, u uzorku F3 zabilježeno je povećanje kumulativnog prinosa bioplina od 7 % u odnosu na kontrolni uzorak A, a u uzorku G3 od 5 % u odnosu na kontrolni uzorak C. U ostalim uzorcima nije zabilježeno povećanje kumulativnog prinosa bioplina. U uzorku N3 zabilježen je niži kumulativni prinos bioplina (9 %) u odnosu na kontrolni uzorak C (Slika 44).

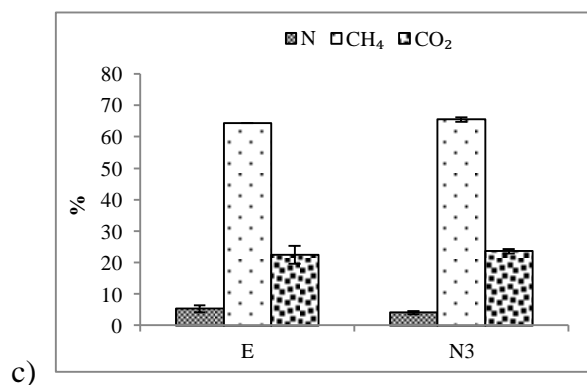




Slika 44. Kumulativni prinos bioplina nakon procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i: a) sitne frakcije kukuruzovine obrađene pri $E = 5,42 - 5,79$ kV/cm i $t = 40$ s; b) sitne frakcije slame soje obrađene pri $E = 5,71 - 6,11$ i 15 kV/cm i $t = 20$ i 40 s; c) stabljika suncokreta obrađenih pri $E = 15$ kV/cm i $t = 20$ s

Sastav bioplina analiziran je 1., 2., 3., 4., 5., 8., 11., 14., 17., 20, 23. i 26. dana procesa anaerobne kodigestije. Prosječni udio plinova u bioplinu nije se značajno razlikovao za sve tri skupine uzoraka, no viši udio metana (između 64,3 i 66,4 %) i dušika (između 3,01 i 5,74 %), a niži udio ugljikovog dioksida (između 22,4 i 25,3 %) utvrđen je u uzorcima koji su sadržavali sitnu frakcije slame soje i stabljike suncokreta, u odnosu na uzorke koji su sadržavali sitnu frakciju kukuruzovine u kojima je utvrđen prosječni udio metana između 64,13 i 64,22 %, dušika između 1,98 i 2,83 %, i ugljikovog dioksida između 26,07 i 27,07 % (Slika 45).

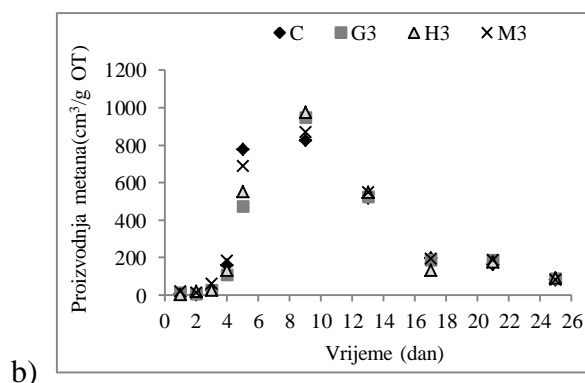
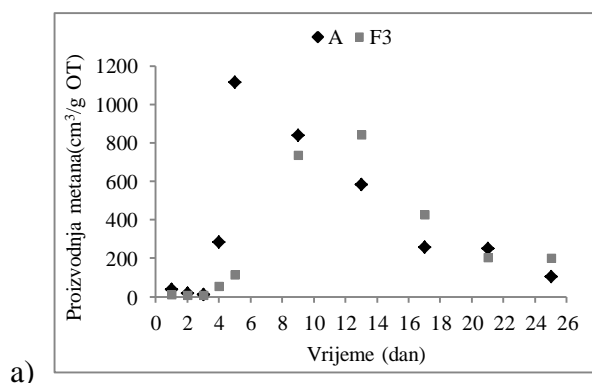


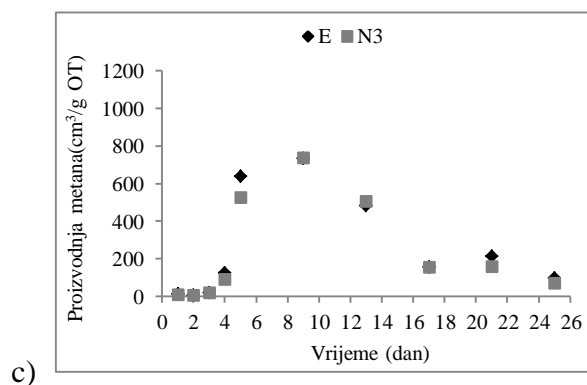


Slika 45. Prosječni sastav bioplina proizvedenog anaerobnom kodigestijom goveđe gnojovke i: a) sitne frakcije kukuruzovine obrađene pri $E = 5,42 - 5,79$ kV/cm i $t = 40$ s; b) sitne frakcije slame soje obrađene pri $E = 5,71 - 6,11$ i $14,78 - 15,27$ kV/cm i $t = 20$ i 40 s; c) stabljika suncokreta obrađenih pri $E = 13,45 - 13,90$ kV/cm i $t = 20$ s. Stupci pogreške odnose se na standardnu devijaciju ($n = 3$)

Unutar skupine eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali sitnu frakciju kukuruzovine, viša dnevna proizvodnja metana zabilježena je u uzorku F3 ($1195,0 \text{ cm}^3/\text{g OT}$) (Slika 46a). Najviša je dnevna proizvodnja metana unutar skupine eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali sitnu frakciju slame soje zabilježena u kontrolnom uzorku C ($779,3 \text{ cm}^3/\text{g OT}$). Unutar ove skupine dnevna proizvodnja metana svih eksperimentalnih uzoraka konstantno je bila podjednaka tijekom cijelog procesa (Slika 46b).

Unutar skupine eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali stabljike suncokreta, viša je dnevna proizvodnja metana zabilježena u kontrolnom uzorku E ($639,1 \text{ cm}^3/\text{g OT}$), no vrijednosti su u obje skupine uzoraka vrlo slične tijekom cijelog procesa (Slika 46c).





Slika 46. Proizvodnja metana tijekom anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i: a) sitne frakcije kukuruzovine obrađene pri $E = 5,42 - 5,79$ kV/cm i $t = 40$ s; b) sitne frakcije slame soje obrađene pri $E = 5,71 - 6,11$ i $14,78 - 15,27$ kV/cm i $t = 20$ i 40 s; c) stabljika suncokreta obrađenih pri $E = 13,45 - 13,90$ kV/cm i $t = 20$ s

4.4.2.2. Prinosi bioplina i metana

Statistički je značajna razlika u prinosu bioplina utvrđena između eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali sitnu frakciju kukuruzovine, i to u oba slučaja (izmjerene i prosječne vrijednosti prinosa bioplina i metana kontrolnog uzorka). Uzorak F3 imao je statistički značajan viši prinos bioplina ($424,13 \text{ cm}^3/\text{g OT}$), u oba slučaja u odnosu na kontrolni uzorak A. U slučaju izmjerene vrijednosti prinosa metana, utvrđena je statistički značajna razlika između uzoraka. Uzorak F3 imao je statistički značajan viši prinos metana ($271,99 \text{ cm}^3/\text{g OT}$) u odnosu na kontrolni uzorak A. U slučaju prosječne vrijednosti kontrolnog uzorka nije utvrđena statistički značajna razlika između uzoraka (Tablica 31).

Statistički je značajna razlika u smislu povećanja prinosa bioplina i metana utvrđena u oba slučaja (izmjerene i prosječne vrijednosti prinosa bioplina i metana kontrolnog uzorka) između eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali sitnu frakciju slame soje. Uzorak G3 imao je u oba slučaja statistički značajno viši prinos bioplina ($416,10 \text{ cm}^3/\text{g OT}$) i metana ($270,34 \text{ cm}^3/\text{g OT}$) u odnosu na kontrolni uzorak C. Najmanji prinos i bioplina ($372,50 \text{ cm}^3/\text{g OT}$) i metana ($242,42 \text{ cm}^3/\text{g OT}$) u oba slučaja zabilježen je u uzorku H3 (Tablica 32).

Unutar skupine uzoraka koji su sadržavali stabljike suncokreta (izmjerene i prosječne vrijednosti prinosa bioplina i metana kontrolnog uzorka) nije zabilježena statistički značajna razlika između prinosa bioplina i metana (Tablica 33).

Tablica 31. Prinosi bioplina i metana nakon procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i sitne frakcije kukuruzovine obrađene pri $E = 5,42 - 5,79$ kV/cm i $t = 40$ s (s izmjerenim i prosječnim vrijednostima prinosa bioplina i metana kontrolnog uzorka)

Kukuruzovina				
Eksp. uzorak	Izmjereni prinos kontrolnog uzorka		Prosječni prinos kontrolnog uzorka	
	Prinos bioplina (cm ³ /g OT)	Prinos metana (cm ³ /g OT)	Prinos bioplina (cm ³ /g OT)	Prinos metana (cm ³ /g OT)
A	394,73 b	253,49 b	425,15 a	266,94 b
F3	424,13 a	271,99 a	424,13 a	271,99 a
Prosječek	409,43	262,74	424,64	269,47
Minimum	394,73	253,49	424,13	266,94
Maksimum	424,13	271,99	425,15	271,99

Vrijednosti označene različitim slovima odnose se na statistički značajne razlike ($p > 0,05$) prosječnih vrijednosti prinosa bioplina i metana; LSD (izmjereni prinos bioplina): 16,21; (izmjereni prinos metana): 10,40; LSD (prosječni prinos bioplina): 5,57; LSD (prosječni prinos metana): 3,57

Tablica 32. Prinosi bioplina i metana nakon procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i sitne frakcije slame soje obrađene pri $E = 5,71 - 6,11$ i $14,78 - 15,27$ kV/cm i $t = 20$ i 40 s (sa izmjerenim i prosječnim vrijednostima prinosa bioplina i metana kontrolnog uzorka)

Slama soje				
Eksp. uzorak	Izmjereni prinos kontrolnog uzorka		Prosječni prinos kontrolnog uzorka	
	Prinos bioplina (cm ³ /g OT)	Prinos metana (cm ³ /g OT)	Prinos bioplina (cm ³ /g OT)	Prinos metana (cm ³ /g OT)
C	390,72 b	255,73 b	394,46 b	254,56 b
G3	416,10 a	270,34 a	416,10 a	270,34 a
H3	372,50 d	242,42 c	372,50 d	242,42 c
M3	379,87 c	252,27 b	379,87 c	252,27 b
Prosječek	389,80	255,19	390,73	254,90
Minimum	372,50	242,42	372,50	242,42
Maksimum	416,10	270,34	416,10	270,34

Vrijednosti označene različitim slovima odnose se na statistički značajne razlike ($p > 0,05$) prosječnih vrijednosti prinosa bioplina i metana; LSD (izmjereni prinos bioplina): 5,84; LSD (izmjereni prinos metana): 3,80; LSD (prosječni prinos bioplina): 5,64; LSD (prosječni prinos metana): 3,67.

Tablica 33. Prinosi bioplina i metana nakon procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i stabljika suncokreta obrađenih pri $E = 13,45 - 13,90$ kV/cm i $t = 20$ s (s izmjerenim i prosječnim vrijednostima prinosa bioplina i metana kontrolnog uzorka)

Eksp. uzorak	Izmjereni prinos kontrolnog uzorka		Prosječni prinos kontrolnog uzorka	
	Prinos bioplina (cm ³ /g OT)	Prinos metana (cm ³ /g OT)	Prinos bioplina (cm ³ /g OT)	Prinos metana (cm ³ /g OT)
E	339,30 a	218,20 a	357,10 a	231,65 a
N3	331,35 a	217,10 a	331,35 a	217,10 a
Prosjek	335,33	217,65	344,23	224,38
Minimum	331,35	217,10	331,35	217,10
Maksimum	339,30	218,20	357,10	231,65

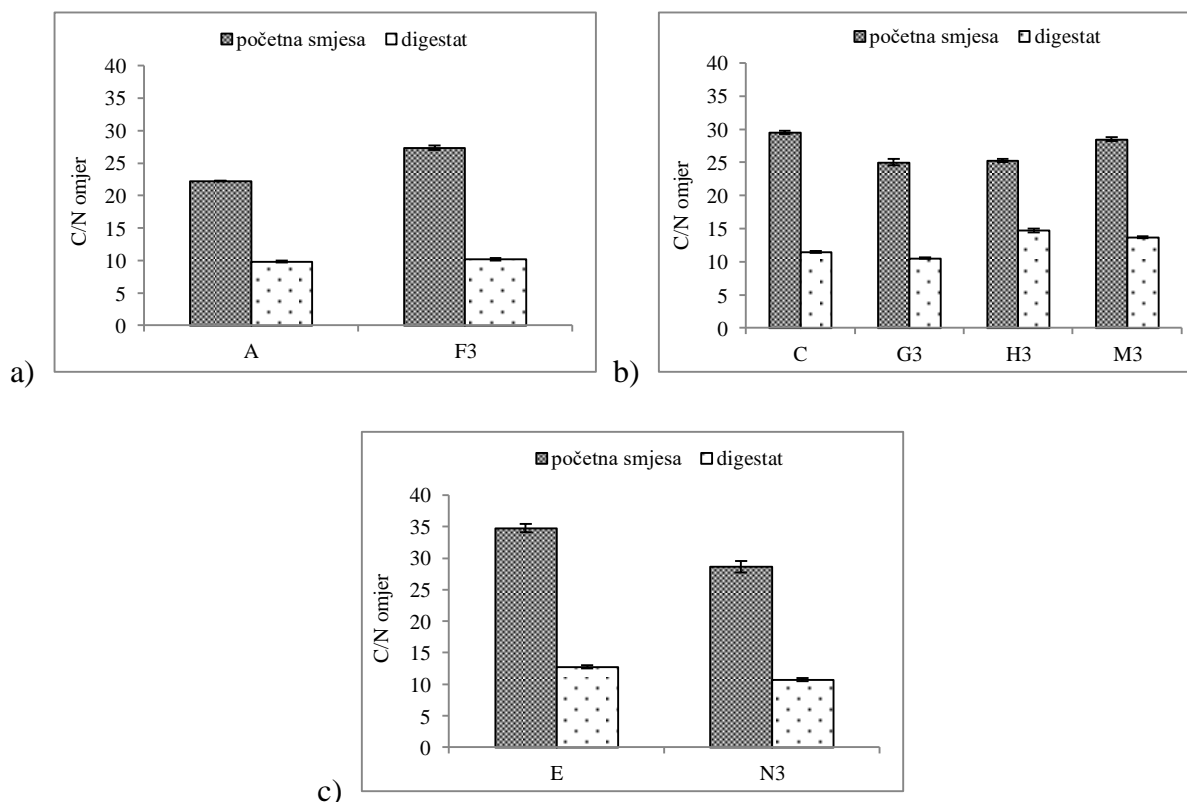
Vrijednosti označene različitim slovima odnose se na statistički značajne razlike ($p > 0,05$) prosječnih vrijednosti prinosa bioplina i metana; LSD (izmjereni prinos bioplina): 25,53; LSD (izmjereni prinos metana): 16,73; LSD (prosječni prinos bioplina): 25,53; LSD (prosječni prinos metana): 16,73.

4.4.2.3. C/N omjer

Početni se C/N omjer svih eksperimentalnih uzoraka kretao u rasponu između 22 i 34, odnosno unutar optimalnog raspona.

Početni se C/N omjer u sve tri skupine eksperimentalnih uzoraka kretao između 22 i 28, izuzev kontrolnog uzorka E čiji je početni C/N omjer (34) bio viši u odnosu na sve ostale uzorke. C/N omjer utvrđen u digestatu eksperimentalnih uzoraka nakon anaerobne kodigestije kretao se između 9 i 14.

Postotak smanjenja C/N omjera unutar svih skupina uzoraka bio je između 55 i 63 %, izuzev uzoraka H3 i M3 u kojima je zabilježeno niže smanjenje C/N omjera u odnosu na sve ostale uzorke, 41,9 i 51,9 % (Slika 47).



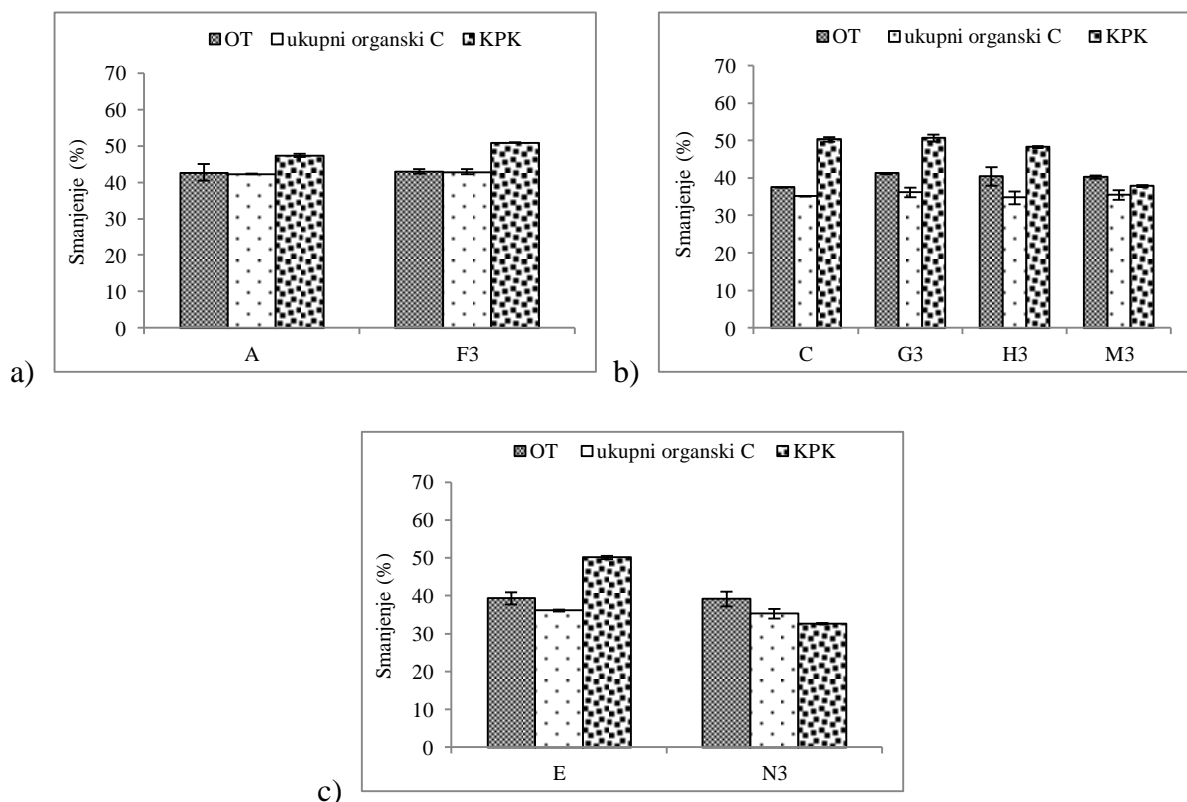
Slika 47. C/N omjer prije i nakon procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i a) sitne frakcije kukuruzovine obrađene pri $E = 5,42 - 5,79$ kV/cm i $t = 40$ s; b) sitne frakcije slame soje obrađene pri $E = 5,71 - 6,11$ i 15 kV/cm i $t = 20$ i 40 s; c) stabljika suncokreta obrađenih pri $E = 15$ kV/cm i $t = 20$ s. Stupci pogreške odnose se na standardnu devijaciju ($n = 3$)

4.4.2.4. Razgradnja organske tvari

Nakon procesa anaerobne kodigestije eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali sitnu frakciju kukuruzovine, veći je postotak razgradnje, u odnosu na kontrolni uzorak za sva tri parametra (OT, ukupni organski ugljik i KPK), utvrđen je u uzorku F3 (43,0, 42,9 i 51 %) (Slika 48a).

Nakon procesa anaerobne kodigestije eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali sitnu frakciju slame soje, najveći je postotak razgradnje za sva tri parametra utvrđen u uzorku G3 (41,2, 36,1 i 50,6 %). Najmanji je postotak razgradnje OT utvrđen u kontrolnom uzorku C (37,4 %), ukupnog organskog ugljika u uzorku H3 (34,7 %), i KPK u uzorku M3 (37,9 %) (Slika 48b).

Nakon procesa anaerobne kodigestije eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali stabljike suncokreta, veći je postotak razgradnje u odnosu na uzorak koji je sadržavao obrađene stabljike suncokreta, za sva tri parametra, utvrđen je u kontrolnom uzorku E (39,3, 36,1 i 50,1 %) (Slika 48c).



Slika 48. Učinkovitost procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i: a) sitne frakcije kukuruzovine obrađene pri $E = 5,42 - 5,79$ kV/cm i $t = 40$ s; b) sitne frakcije slame soje obrađene pri $E = 5,71 - 6,11$ i 15 kV/cm i $t = 20$ i 40 s; c) stabljika suncokreta obrađenih pri $E = 15$ kV/cm i $t = 20$ s. Stupci pogreške odnose se na standardnu devijaciju ($n = 3$)

4.4.3. Provedba procesa anaerobne kodigestije smjese goveđe gnojovke i lignoceluloznih supstrata obrađenih primjenom električnog napona $U = 200 - 365$ V i $1,16 - 1,24$ kV

Proces anaerobne kodigestije smjese goveđe gnojovke i lignoceluloznih supstrata (sitna i krupna frakcija kukuruzovine, sitna i krupna frakcija slame soje i stabljika suncokreta) obrađenih električnim poljem uz primjenu električnog napona $U = 200 - 365$ V i $1,16 - 1,24$ kV i $t = 20$ i 40 s, te $3, 10$ i 40 min, provedena je pri termofilnim uvjetima ($T = 55$ °C) i trajanju od $t = 26$ dana.

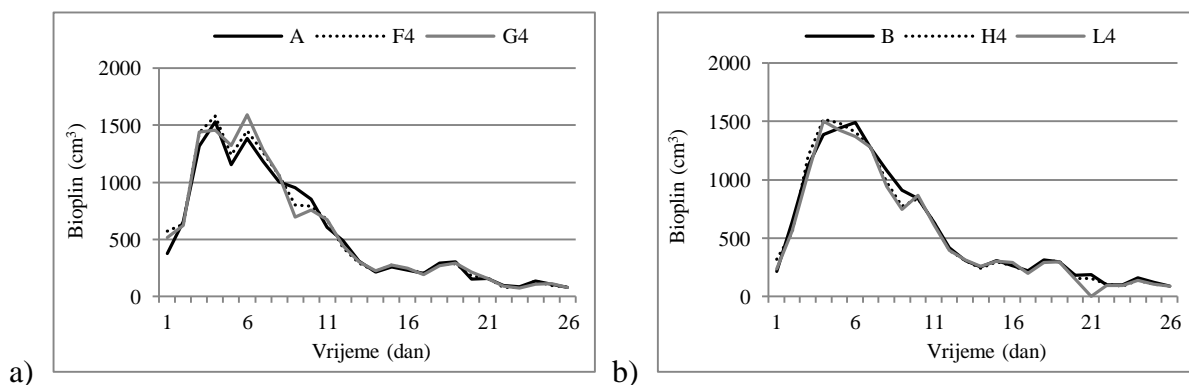
U Tablici 34 prikazane su osnovne fizikalno-kemijske karakteristike lignoceluloznih supstrata nakon obrade električnim poljem pri $U = 200 - 365$ V i $1,16$ i $1,24$ kV i duljini trajanja od $t = 20$ i 40 s te $3, 10$ i 40 min.

Tablica 34. Fizikalno-kemijske karakteristike lignoceluloznih supstrata obrađenih električnim poljem pri $U = 200 - 365$ V i $1,16 - 1,24$ kV i duljini trajanja od $t = 20$ i 40 s, te $3, 10$ i 40 min

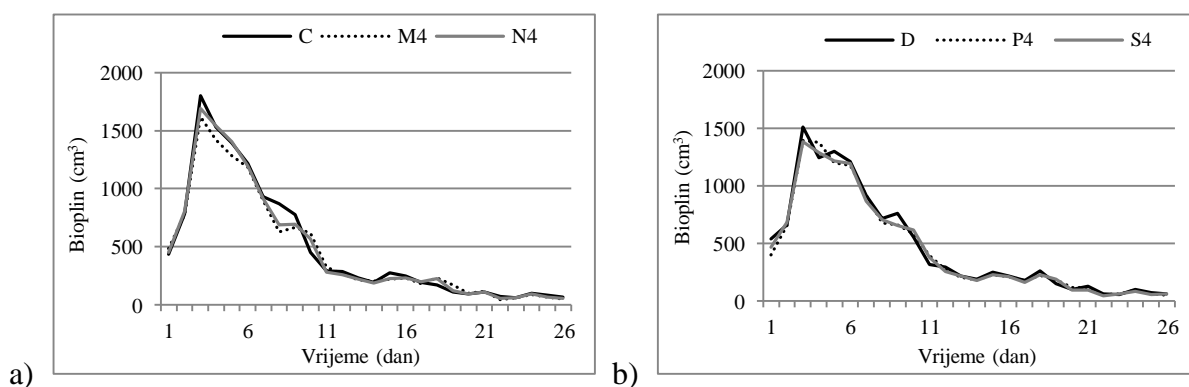
Lignocelulozni supstrat	pH	ST (%)	OT (% _{ST})	pepeo (% _{ST})	TOC (% _{ST})	TN (% _{ST})
A	5,15 ± 0,04	92,50 ± 0,22	96,00 ± 0,01	4,00	43,60 ± 0,14	1,40 ± 0,07
B	5,23 ± 0,03	92,93 ± 0,21	96,84 ± 0,02	3,16	41,75 ± 1,32	1,16 ± 0,20
C	7,58 ± 0,02	91,80 ± 0,06	91,60 ± 0,12	8,40	43,20 ± 0,42	1,00 ± 0,39
D	7,83 ± 0,02	94,78 ± 0,11	95,89 ± 0,13	4,11	38,99 ± 2,76	1,34 ± 0,92
E	6,71 ± 0,02	89,70 ± 0,22	97,00 ± 0,52	3,00	42,40 ± 0,57	0,70 ± 0,12
F4	5,21 ± 0,06	94,74 ± 0,09	96,76 ± 0,02	3,24	42,89 ± 0,79	1,18 ± 0,20
G4	5,19 ± 0,04	94,97 ± 0,40	97,05 ± 0,03	2,95	42,92 ± 1,09	1,13 ± 0,23
H4	5,21 ± 0,02	94,12 ± 0,74	96,94 ± 0,15	3,06	43,03 ± 1,22	1,08 ± 0,05
L4	5,16 ± 0,07	92,54 ± 0,26	97,27 ± 0,59	2,73	42,96 ± 1,51	1,40 ± 0,12
M4	7,52 ± 0,04	92,77 ± 0,26	92,18 ± 0,01	7,82	39,22 ± 1,43	1,44 ± 0,06
N4	7,46 ± 0,05	92,16 ± 0,48	91,53 ± 1,41	8,47	40,00 ± 1,19	1,23 ± 0,11
P4	7,81 ± 0,05	94,97 ± 0,51	95,91 ± 0,81	4,09	41,22 ± 0,96	1,17 ± 0,09
R4	6,64 ± 0,02	91,06 ± 0,39	96,66 ± 0,22	3,34	41,32 ± 1,44	1,28 ± 0,29
S4	7,89 ± 0,02	92,92 ± 0,31	95,92 ± 0,47	4,08	39,75 ± 0,94	1,30 ± 0,08
T4	6,65 ± 0,04	90,06 ± 0,29	97,02 ± 0,02	2,98	40,49 ± 1,81	1,19 ± 0,23
V4	6,79 ± 0,05	90,41 ± 0,20	96,37 ± 0,53	3,63	41,79 ± 0,45	1,10 ± 0,10
Z4	6,74 ± 0,06	90,52 ± 0,52	96,58 ± 0,11	3,42	43,03 ± 0,67	0,82 ± 0,28

4.4.3.1. Proizvodnja bioplina

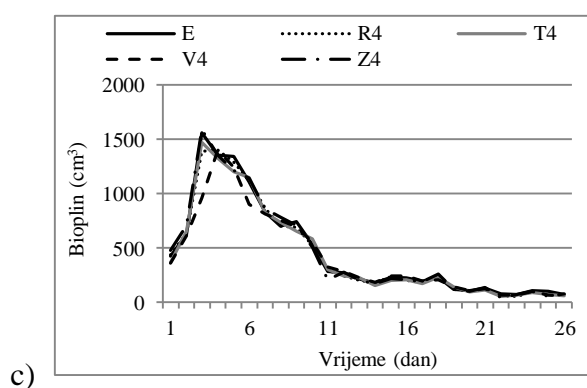
Dnevna proizvodnja bioplina tijekom procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i sitne i krupne frakcije kukuruzovine obrađenih s jakosti električnog polja od $E = 5,42 - 5,79$ kV/cm i $3,88 - 4,15$ kV/cm pokazuje sličan trend. Najveća dnevna proizvodnja bioplina u navedenim uzorcima zabilježena je u periodu od 3. do 11. dana procesa te je u tom periodu proizvedeno oko 70 % ukupno proizvedenog bioplina. Nakon 12. dana dnevna proizvodnja bioplina postepeno se smanjuje, a cijeli proces završava 26. dana (Slika 49). Drugačiji je trend dnevne proizvodnje bioplina zabilježen u uzorcima koji su sadržavali sitnu frakciju slame soje obrađenu električnim poljem jakosti $E = 0,99 - 1,75$ kV/cm i $5,71 - 6,11$ kV/cm te krupnu frakciju slame soje i stabljike suncokreta obrađenih električnim poljem jakosti $E = 0,76 - 1,35$ kV/cm i $4,41 - 4,72$ kV/cm.



Slika 49. Dnevna proizvodnja bioplina tijekom procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i: a) sitne frakcije kukuruzovine obrađene pri $E = 5,42 - 5,79$ kV/cm i $t = 20$ s i 3 min; b) krupne frakcije kukuruzovine obrađene pri $E = 3,88 - 4,15$ kV/cm i $t = 20$ i 40 s

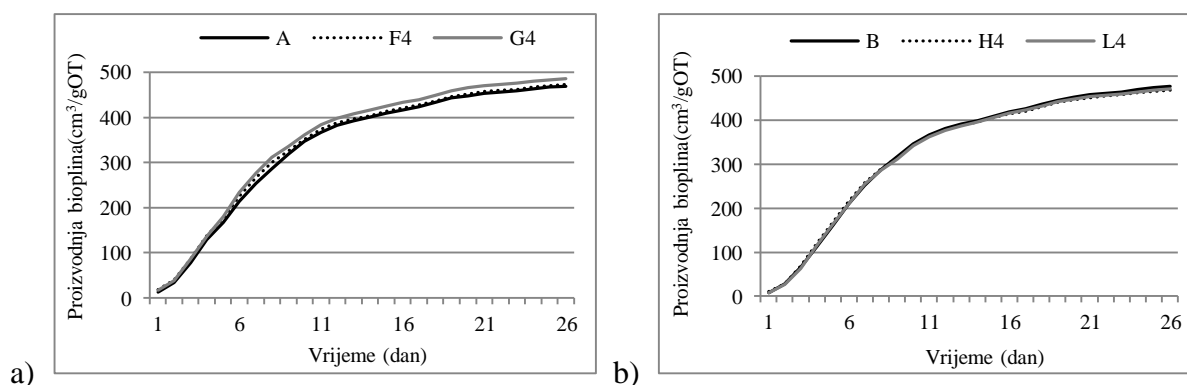


Slika 50. Dnevna proizvodnja bioplina tijekom procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i: a) sitne frakcije slame soje obrađene pri $E = 5,71 - 6,11$ kV/cm i $t = 3$ min i $E = 0,99 - 1,75$ kV/cm i $t = 40$ min; b) krupne frakcije slame soje obrađene pri $E = 4,41 - 4,72$ kV/cm i $t = 20$ s i $E = 0,76 - 1,35$ kV/cm i $t = 40$ min

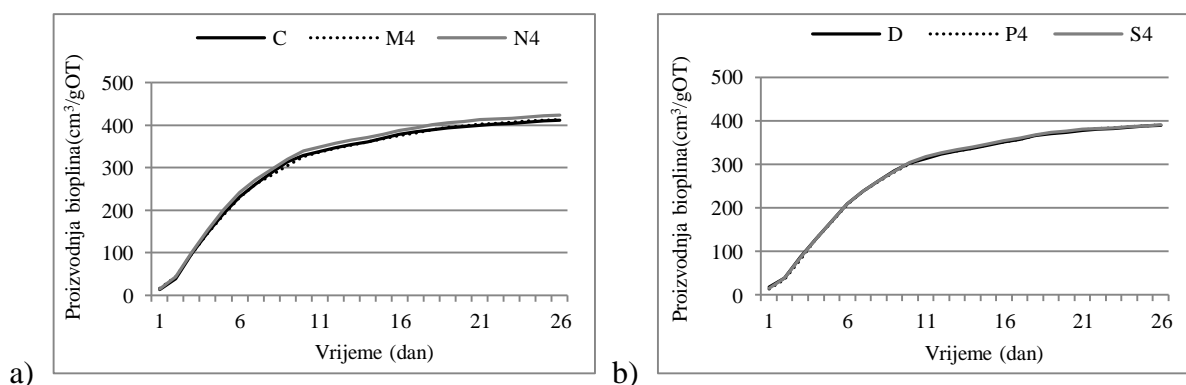


Slika 51. Dnevna proizvodnja bioplina tijekom procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i stabljika suncokreta obrađenih pri $E = 5,20 - 5,56$ kV/cm i $t = 20$ i 40 s te 3 min i $E = 0,90 - 1,60$ kV/cm i $t = 10$ min

Najveća je dnevna proizvodnja bioplina u uzorcima koji su sadržavali sitnu frakciju slame soje zabilježena u periodu od 2. do 9. Dana i tada je proizvedeno oko 70 % ukupno proizvedenog bioplina (Slika 50a). U uzorcima koji su sadržavali krupnu frakciju slame soje i stabljike suncokreta, najveća je dnevna proizvodnja zabilježena u periodu od 3. do 9. dana. U usporedbi s prethodno navedenim skupinama uzoraka, unutar ove dvije skupine uzoraka zabilježen je najkraći period najveće dnevne proizvodnje u kojemu je proizveden i manji volumen bioplina u odnosu na ostale skupine uzoraka (između 61 i 65 % ukupno proizvedenog bioplina). Dnevna se proizvodnja bioplina u sve 3 navedene skupine uzoraka postepeno smanjuje nakon 10. dana, a cijeli proces završava 26. dana (Slika 50b i 51).



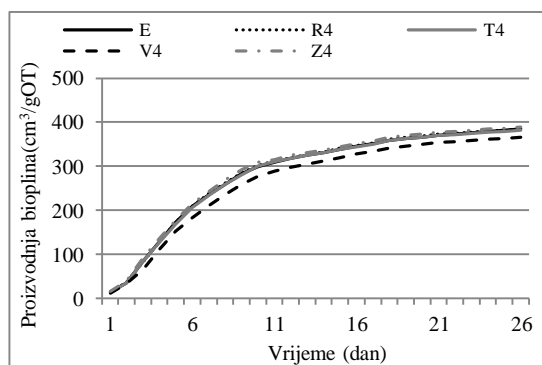
Slika 52. Kumulativni prinos bioplina nakon procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke
i: a) sitne frakcije kukuruzovine obrađene pri $E = 5,42 - 5,79$ kV/cm i $t = 20$ s i 3 min; b)
krupne frakcije kukuruzovine obrađene pri $E = 3,88 - 4,15$ kV/cm i $t = 20$ i 40 s



Slika 53. Kumulativni prinos bioplina nakon procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke
i: a) sitne frakcije slame soje obrađene pri $E = 5,71 - 6,11$ kV/cm i $t = 3$ min, i $E = 0,99 - 1,75$
kV/cm i $t = 40$ min; b) krupne frakcije slame soje obrađene pri $E = 4,41 - 4,72$ kV/cm i $t = 20$
s i $E = 0,76 - 1,35$ kV/cm i $t = 40$ min

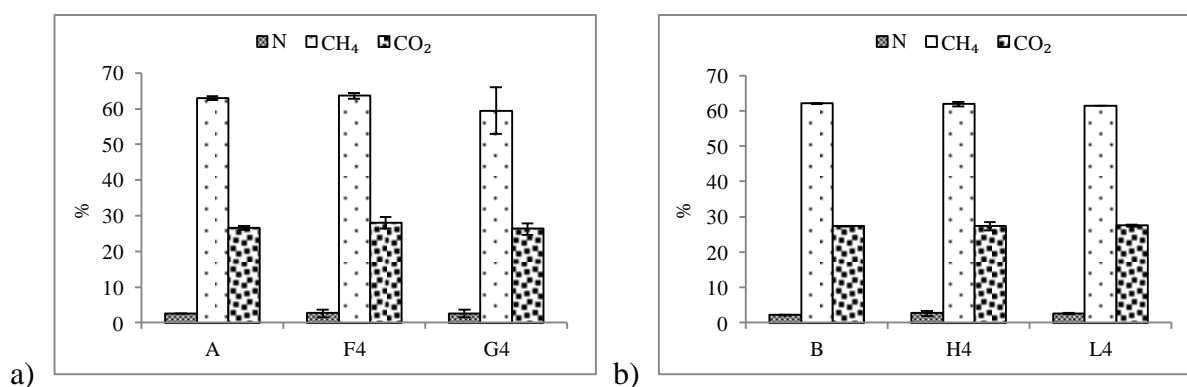
Nakon obrade lignoceluloznih supstrata električnim poljem uz primjenu napona $U = 1,16 - 1,24$ kV i 200 - 365 V i provedene anaerobne kodigestije, u uzorku G4 zabilježeno je povećanje kumulativnog prinosa bioplina od 3 % u odnosu na kontrolni uzorak A, kao i u uzorku N4, u odnosu na kontrolni uzorak C. U uzorku Z4 zabilježeno je povećanje

kumulativnog prinosa bioplina od 1 % u odnosu na kontrolni uzorak E. U ostalim uzorcima nije zabilježeno povećanje kumulativnog prinosa bioplina (Slike 52-54).



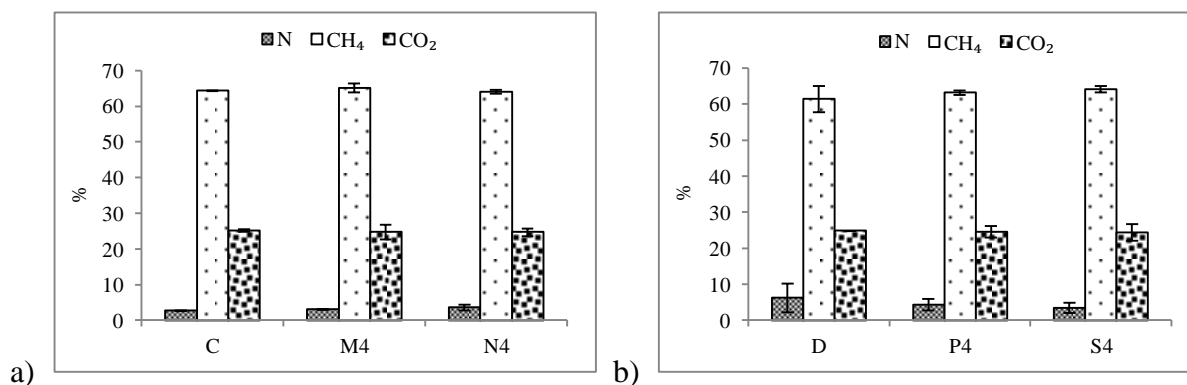
Slika 54. Kumulativni prinos bioplina nakon procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i stabljika suncokreta obrađenih pri $E = 5,20 - 5,56$ kV/cm i $t = 20$ i 40 s, te 3 min i $E = 0,90 - 1,60$ kV/cm i $t = 10$ min

Sastav bioplina analiziran je 1., 2., 3., 4., 5., 8., 11., 14., 17., 20., 23. i 26. dana procesa anaerobne kodigestije. Prosječni udio plinova u bioplinu u svim eksperimentalnim uzorcima nije se značajno razlikovao, no niži udio metana (59,4 - 63,7 %) i dušika (2,2 - 6,6 %), a viši udio ugljikovog dioksida (26,3 - 28,0 %) utvrđen je u uzorcima koji su sadržavali sitnu i krupnu frakciju kukuruzovine, u odnosu na uzorke koji su sadržavali sitnu i krupnu frakciju slame soje i stabljike suncokreta. U uzorcima koji su sadržavali sitnu i krupnu frakciju slame soje prosječni udio metana kretao se između 61,4 i 65,1 %, udio dušika između 2,4 i 6,2 % i ugljikovog dioksida između 24,4 i 25,2 %. U uzorcima koji su sadržavali stabljike suncokreta utvrđen je najveći prosječni udio metana (62,8 - 66,8 %), dok se udio dušika kretao između 3,2 i 3,7 %, a udio ugljikovog dioksida između 23,6 i 25,6 % (Slike 55-57).

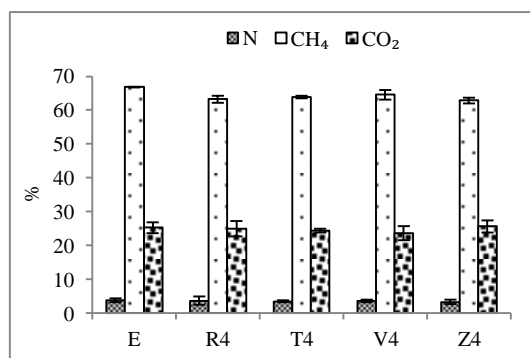


Slika 55. Prosječni sastav bioplina proizvedenog procesom anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i: a) sitne frakcije kukuruzovine obrađene pri $E = 5,42 - 5,79$ kV/cm i $t = 20$ s i 3 min; b) krupne frakcije kukuruzovine obrađene pri $E = 3,88 - 4,15$ kV/cm i $t = 20$ i 40 s.

Stupci pogreške odnose se na standardnu devijaciju ($n = 3$)



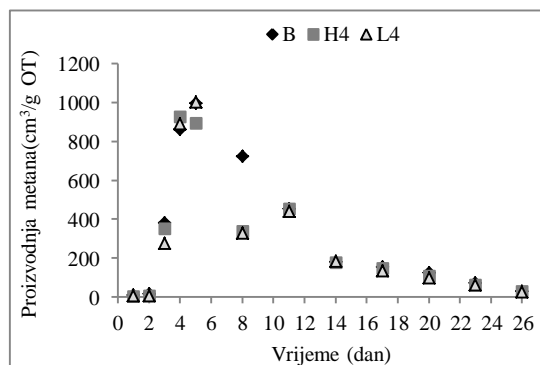
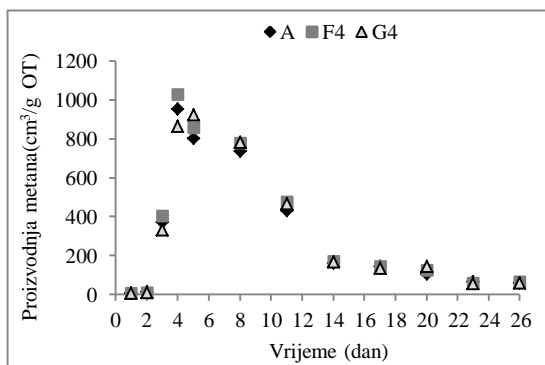
Slika 56. Prosječni sastav bioplina proizvedenog procesom anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i: a) sitne frakcije slame soje obrađene pri $E = 5,71 - 6,11$ kV/cm i $t = 3$ min i $E = 0,99 - 1,75$ kV/cm i $t = 40$ min; b) krupne frakcije slame soje obrađene pri $E = 4,41 - 4,72$ kV/cm i $t = 20$ s i $E = 0,76 - 1,35$ kV/cm i $t = 40$ min. Stupci pogreške odnose se na standardnu devijaciju ($n = 3$)



Slika 57. Prosječni sastav bioplina proizvedenog procesom anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i stabljika suncokreta obrađenih pri $E = 5,20 - 5,56$ kV/cm i $t = 20$ i 40 s te 3 min i $E = 0,90 - 1,60$ kV/cm i $t = 10$ min. Stupci pogreške odnose se na standardnu devijaciju ($n = 3$)

Najviša je dnevna proizvodnja metana u eksperimentalnim uzorcima koji su sadržavali sitnu frakciju kukuruzovine zabilježena u uzorku F4 ($1027,9$ cm³/g OT). Tijekom cijelog procesa u uzorku F4 zabilježena je veća proizvodnja metana u usporedbi sa kontrolnim uzorkom A (Slika 58a). Najviša je dnevna proizvodnja metana u skupini eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali krupnu frakciju kukuruzovine zabilježena u uzorku L4 ($1001,1$ cm³/g OT), no gotovo tijekom cijelog procesa proizvodnja metana je podjednaka u sva tri uzorka (Slika 58b).

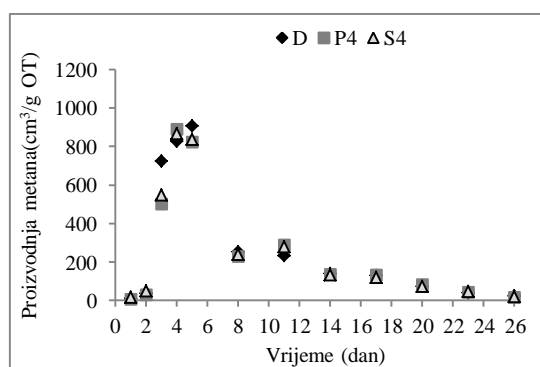
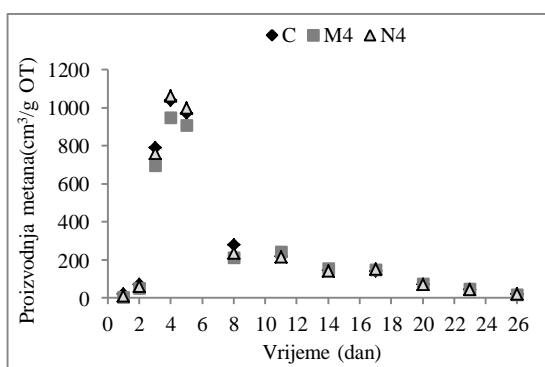
Najviša dnevna proizvodnja metana u skupini eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali sitnu frakciju slame soje zabilježena je u uzorku N4 ($1062,7$ cm³/g OT) (Slika 59a), dok je dnevna proizvodnja metana u skupini eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali krupnu frakciju slame soje tijekom najvećeg dijela procesa bila ujednačena u svim uzorcima. Najviša dnevna proizvodnja zabilježena je u kontrolnom uzorku D ($908,9$ cm³/g OT) (Slika 59b).



a)

b)

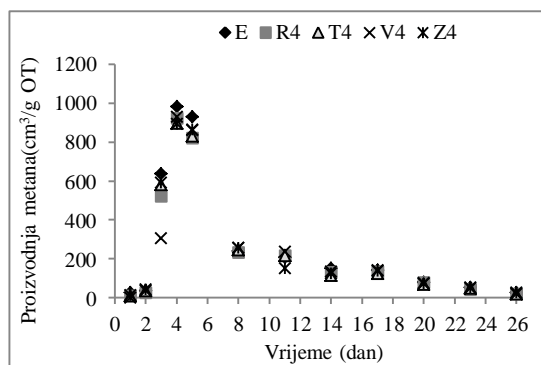
Slika 58. Proizvodnja metana tijekom procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i: a) sitne frakcije kukuruzovine obrađene pri $E = 5,42 - 5,79$ kV/cm i $t = 20$ s i 3 min; b) krupne frakcije kukuruzovine obrađene pri $E = 3,88 - 4,15$ kV/cm i $t = 20$ i 40 s



a)

b)

Slika 59. Proizvodnja metana tijekom procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i: a) sitne frakcije slame soje obrađene pri $E = 5,71 - 6,11$ kV/cm i $t = 3$ min, i $E = 0,99 - 1,75$ kV/cm i $t = 40$ min; b) krupne frakcije slame soje obrađene pri $E = 4,41 - 4,72$ kV/cm i $t = 20$ s, i $E = 0,76 - 1,35$ kV/cm i $t = 40$ min



Slika 60. Proizvodnja metana tijekom procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i stabljika suncokreta obrađenih pri $E = 5,20 - 5,56$ kV/cm i $t = 20$ i 40 s te 3 min i $E = 0,90 - 1,60$ kV/cm i $t = 10$ min

Najviša je dnevna proizvodnja metana u skupini eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali stabljike suncokreta zabilježena u kontrolnom uzorku E (982,0 cm³/g OT) koji je i najvećim dijelom procesa imao najvišu proizvodnju metana (Slika 60).

4.4.3.2. Prinosi bioplina i metana

Statistički značajna razlika u smislu povećanja prinosa bioplina i metana utvrđena je između eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali sitnu frakciju kukuruzovine. Nakon procesa anaerobne kodigestije uzorka G4 zabilježen je statistički značajno viši prinos bioplina (486,49 cm³/g OT) i metana (307,94 cm³/g OT) u odnosu na kontrolni uzorak A. Također, nakon anaerobne kodigestije uzorka F4, zabilježen je statistički značajno viši prinos metana (304,02 cm³/g OT) u odnosu na kontrolni uzorak A, no i najniži prinos bioplina u odnosu na sve uzorke iz iste skupine (472,96 cm³/g OT). Najniži prinos metana zabilježen je u kontrolnom uzorku A (297,94 cm³/g OT). Između uzoraka koji su sadržavali krupnu frakciju kukuruzovine nije utvrđena statistički značajna razlika. U kontrolnom uzorku B zabilježeni su i najviši prinos bioplina (476,82 cm³/g OT) i metana (296,01 cm³/g OT), dok su u uzorku H4 zabilježeni najniži prinos bioplina (468,52 cm³/g OT) i metana (290,06 cm³/g OT) (Tablica 35).

Statistički značajna razlika u smislu povećanja prinosa bioplina i metana utvrđena je između eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali sitnu frakciju slame soje. Nakon anaerobne kodigestije uzorka N4 utvrđeni su statistički značajno viši prinos bioplina (424,67 cm³/g OT) i metana (271,95 cm³/g OT) u odnosu na kontrolni uzorak C. U kontrolnom uzorku C utvrđeni su najniži prinos bioplina (412,41 cm³/g OT) i metana (265,22 cm³/g OT). Između uzoraka koji su sadržavali krupnu frakciju slame soje nije utvrđena statistički značajna razlika u prinosu bioplina. Najviši prinos bioplina utvrđen je u uzorku P4 (391,43 cm³/g OT), a najniži u uzorku S4 (389,29 cm³/g OT). Statistički značajno viši prinos metana utvrđen je u uzorcima P4 (246,99 cm³/g OT) i S4 (249,42 cm³/g OT) u odnosu na kontrolni uzorak D, u kojem je utvrđen najniži prinos metana (239,42 cm³/g OT) (Tablica 37).

Za izmjereni prinos bioplina i metana kontrolnog uzorka nije utvrđena statistički značajna razlika u smislu povećanja prinosa bioplina i metana između eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali stabljike suncokreta. Najviši je prinos bioplina utvrđen u uzorku Z4 (393,75 cm³/g OT), a metana u kontrolnom uzorku E (256,80 cm³/g OT). U uzorku V4 utvrđeni su najniži prinos bioplina (370,33 cm³/g OT) i metana (238,90 cm³/g OT).

Nakon statističke analize prosječnih vrijednosti prinosa bioplina i metana (Tablice 36, 38 i 39) utvrđena je statistički značajna razlika između eksperimentalnih uzoraka, ali su se rezultati statističke analize razlikovali od onih dobivenih s izmjerenim prinosima bioplina i metana. Jednaki rezultati statističke analize utvrđeni su jedino u prinosu metana sitne frakcije kukuruzovine i krupne frakcije slame soje.

Tablica 35. Prinosi bioplina i metana nakon procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i sitne frakcije kukuruzovine (obrađene pri $E = 5,42 - 5,79$ kV/cm i $t = 20$ s i 3 min) te goveđe gnojovke i krupne frakcije kukuruzovine (obrađene pri $E = 3,88 - 4,15$ kV/cm i $t = 20$ i 40 s)

Kukuruzovina					
Sitna frakcija			Krupna frakcija		
Eksp. uzorak	Prinos bioplina (cm ³ /g OT)	Prinos metana (cm ³ /g OT)	Eksp. uzorak	Prinos bioplina (cm ³ /g OT)	Prinos metana (cm ³ /g OT)
A	475,13 b	297,94 c	B	476,82 a	296,01 a
F4	472,96 b	304,02 b	H4	468,52 a	290,06 a
G4	486,49 a	307,94 a	L4	474,59 a	291,59 a
Prosjeck	478,19	303,30		473,31	292,55
Minimum	472,96	297,94		468,52	290,06
Maksimum	486,49	307,94		476,82	296,01

Vrijednosti označene različitim slovima odnose se na statistički značajne razlike ($p > 0,05$) prosječnih vrijednosti prinosa bioplina i metana; LSD (sitna frakcija kukuruzovine, prinos bioplina): 5,83; LSD (sitna frakcija kukuruzovine, prinos metana): 3,46; LSD (krupna frakcija kukuruzovine, prinos bioplina): 13,15; LSD (krupna frakcija kukuruzovine, prinos metana): 8,08.

Tablica 36. Prinosi bioplina i metana nakon procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i sitne frakcije kukuruzovine (obrađene pri $E = 5,42 - 5,79$ kV/cm i $t = 20$ s i 3 min) te goveđe gnojovke i krupne frakcije kukuruzovine (obrađene pri $E = 3,88 - 4,15$ kV/cm i $t = 20$ i 40 s) s prosječnim vrijednostima prinosa bioplina i metana kontrolnih uzoraka

Kukuruzovina					
Sitna frakcija			Krupna frakcija		
Eksp. uzorak	Prinos bioplina (cm ³ /g OT)	Prinos metana (cm ³ /g OT)	Eksp. uzorak	Prinos bioplina (cm ³ /g OT)	Prinos metana (cm ³ /g OT)
A	425,15 c	266,94 c	B	435,60 b	270,83 b
F4	472,96 b	304,02 b	H4	468,52 a	290,06 a
G4	486,49 a	307,94 a	L4	474,59 a	291,59 a
Prosjeck	461,53	292,97		459,57	284,16
Minimum	425,15	266,94		435,60	270,83
Maksimum	486,49	307,94		474,59	291,59

Vrijednosti označene različitim slovima odnose se na statistički značajne razlike ($p > 0,05$) prosječnih vrijednosti prinosa bioplina i metana; LSD (sitna frakcija kukuruzovine, prinos bioplina): 4,22; LSD (sitna frakcija kukuruzovine, prinos metana): 2,06; LSD (krupna frakcija kukuruzovine, prinos bioplina): 12,83; LSD (krupna frakcija kukuruzovine, prinos metana): 7,88.

Tablica 37. Prinosi bioplina i metana nakon procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i sitne frakcije slame soje (obrađene pri $E = 5,71 - 6,11$ kV/cm i $t = 3$ min i $E = 0,99 - 1,75$ kV/cm i $t = 40$ min) te krupne frakcije slame soje (obrađene pri $E = 4,41 - 4,72$ kV/cm i $t = 20$ s, i $E = 0,76 - 1,35$ kV/cm i $t = 40$ min)

Slama soje					
Sitna frakcija			krupna frakcija		
Eksp. uzorak	Prinos bioplina (cm ³ /g OT)	Prinos metana (cm ³ /g OT)	Eksp. uzorak	Prinos bioplina (cm ³ /g OT)	Prinos metana (cm ³ /g OT)
C	412,41 b	265,22 b	D	390,00 a	239,42 b
M4	415,18 b	270,45 ab	P4	391,43 a	246,99 a
N4	424,67 a	271,95 a	S4	389,29 a	249,42 a
Prosjeck	417,42	269,21		390,24	245,28
Minimum	412,41	265,22		389,29	239,42
Maksimum	424,67	271,95		391,43	249,42

Vrijednosti označene različitim slovima odnose se na statistički značajne razlike ($p > 0,05$) prosječnih vrijednosti prinosa bioplina i metana; LSD (sitna frakcija slame soje, prinos bioplina): 8,22; LSD (sitna frakcija slame soje, prinos metana): 5,31; LSD (krupna frakcija slame soje, prinos bioplina): 9,83; LSD (krupna frakcija slame soje, prinos metana): 6,25.

Tablica 38. Prinosi bioplina i metana nakon procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i sitne frakcije slame soje (obrađene pri $E = 5,71 - 6,11$ kV/cm i $t = 3$ min, i $E = 0,99 - 1,75$ kV/cm i $t = 40$ min) te krupne frakcije slame soje (obrađene pri $E = 4,41 - 4,72$ kV/cm i $t = 20$ s, i $E = 0,76 - 1,35$ kV/cm i $t = 40$ min) s prosječnim vrijednostima prinosa bioplina i metana kontrolnih uzoraka

Slama soje					
Sitna frakcija			krupna frakcija		
Eksp. uzorak	Prinos bioplina (cm ³ /g OT)	Prinos metana (cm ³ /g OT)	Eksp. uzorak	Prinos bioplina (cm ³ /g OT)	Prinos metana (cm ³ /g OT)
C	394,46 c	254,56 b	D	358,38 b	221,09 b
M4	415,18 b	270,45 a	P4	391,43 a	246,99 a
N4	424,67 a	271,95 a	S4	389,29 a	249,42 a
Prosjeck	411,44	265,65		379,70	239,17
Minimum	394,46	254,56		358,38	221,09
Maksimum	424,67	271,95		391,43	249,42

Vrijednosti označene različitim slovima odnose se na statistički značajne razlike ($p > 0,05$) prosječnih vrijednosti prinosa bioplina i metana; LSD (sitna frakcija slame soje, prinos bioplina): 6,90; LSD (sitna frakcija slame soje, prinos metana): 4,47; LSD (krupna frakcija slame soje, prinos bioplina): 9,24; LSD (krupna frakcija slame soje, prinos metana): 5,90.

Tablica 39. Prinosi bioplina i metana nakon procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i stabljika suncokreta obrađenih pri $E = 5,20 - 5,56$ kV/cm i $t = 20$ i 40 s te 3 min i $E = 0,90 - 1,60$ kV/cm i $t = 10$ min (sa izmjerenim i prosječnim vrijednostima prinosa bioplina i metana kontrolnog uzorka)

Stabljike suncokreta				
Eksp. uzorak	Izmjereni prinos kontrolnog uzorka		Prosječni prinos kontrolnog uzorka	
	Prinos bioplina (cm ³ /g OT)	Prinos metana (cm ³ /g OT)	Prinos bioplina (cm ³ /g OT)	Prinos metana (cm ³ /g OT)
E	384,48 a	256,80 a	357,91 c	231,65 c
R4	384,70 a	243,44 bc	384,70 a	243,44 ab
T4	388,63 a	248,42 b	388,63 a	248,42 a
V4	370,33 b	238,90 c	370,33 b	238,90 b
Z4	393,75 a	247,43 b	393,75 a	247,43 a
Prosjeck	384,38	247,00	379,06	241,97
Minimum	370,33	238,90	357,91	231,65
Maksimum	393,75	256,80	393,75	248,42

Vrijednosti označene različitim slovima odnose se na statistički značajne razlike ($p > 0,05$) prosječnih vrijednosti prinosa bioplina i metana; LSD (izmjereni prinos bioplina): 10,84; LSD (izmjereni prinos metana): 6,93; LSD (prosječni prinos bioplina): 10,83; LSD (prosječni prinos metana): 6,92.

4.4.3.3. C/N omjer

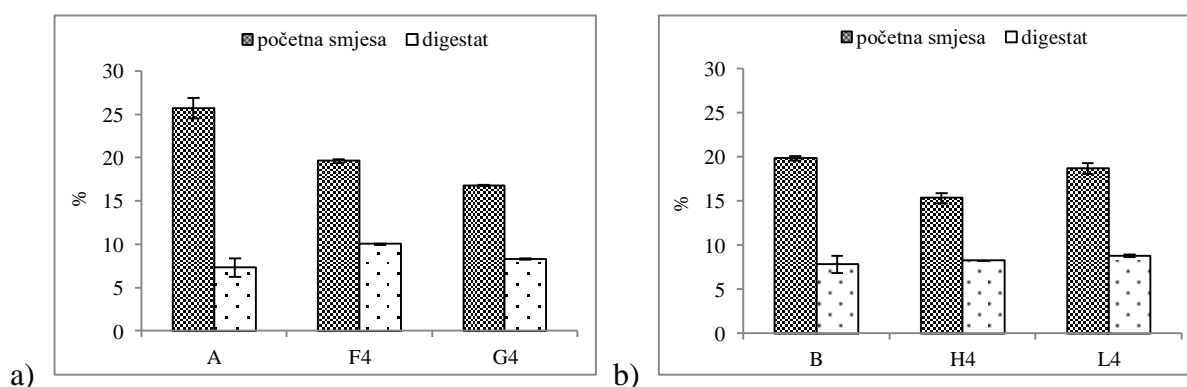
Početni se C/N omjer svih eksperimentalnih uzoraka kretao u rasponu između 15 i 26, odnosno unutar optimalnog raspona.

U skupini eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali sitnu frakciju kukuruzovine početni se C/N omjer kretao između 16 i 25, dok se C/N omjer utvrđen u digestatu eksperimentalnih uzoraka, nakon anaerobne kodigestije kretao između 7 i 10. Najveće je smanjenje C/N omjera unutar navedene skupine uzoraka utvrđeno nakon anaerobne kodigestije kontrolnog uzorka A (71,6 %), dok je najmanje smanjenje C/N omjera utvrđeno u uzorku F4 (49,0 %) (Slika 61a). U skupini eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali krupnu frakciju kukuruzovine, početni se C/N omjer kretao između 15 i 19, dok se C/N omjer utvrđen u digestatu eksperimentalnih uzoraka nakon anaerobne kodigestije kretao između 7 i 8. Najveće smanjenje C/N omjera unutar navedene skupine uzoraka utvrđeno je nakon anaerobne kodigestije kontrolnog uzorka B (60,8 %), dok je najmanje smanjenje C/N omjera utvrđeno u uzorku H4 (46,4 %) (Slika 61b).

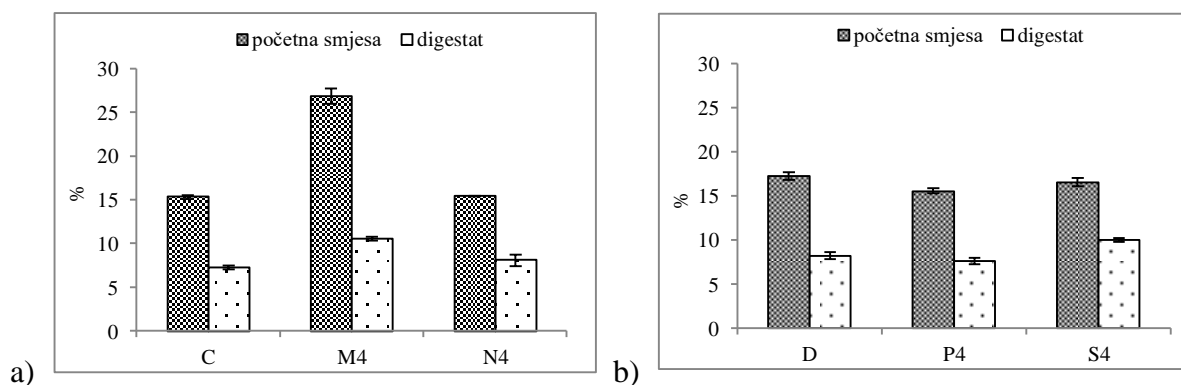
U skupini eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali sitnu frakciju slame soje, početni se C/N omjer kretao između 15 i 26, dok se C/N omjer utvrđen u digestatu eksperimentalnih uzoraka nakon anaerobne kodigestije kretao između 7 i 10. Najveće je smanjenje C/N omjera unutar navedene skupine uzoraka utvrđeno nakon anaerobne kodigestije uzorka M4 (60,7 %), dok je najmanje smanjenje C/N omjera utvrđeno u uzorku

N4 (47,4 %) (Slika 62a). U skupini eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali krupnu frakciju slame soje, početni se C/N omjer kretao između 15 i 17, dok se C/N omjer utvrđen u digestatu eksperimentalnih uzoraka nakon anaerobne kodigestije kretao između 7 i 10. Najveće je smanjenje C/N omjera unutar navedene skupine uzoraka utvrđeno nakon anaerobne kodigestije kontrolnog uzorka D (52,2 %), dok je najmanje smanjenje C/N omjera utvrđeno u uzorku S4 (39,6 %) (Slika 62b).

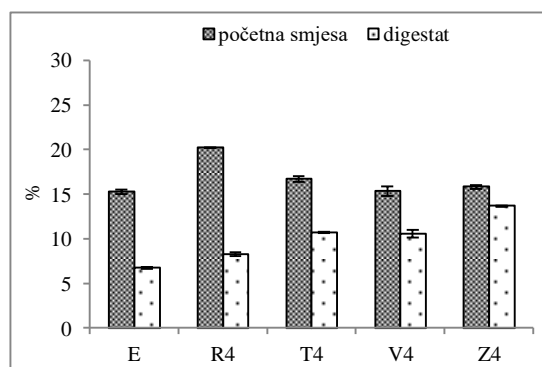
U skupini eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali stabljike suncokreta početni se C/N omjer kretao između 15 i 20, dok se C/N omjer utvrđen u digestatu eksperimentalnih uzoraka nakon anaerobne kodigestije kretao između 6 i 13. Najveće je smanjenje C/N omjera unutar navedene skupine uzoraka utvrđeno nakon anaerobne kodigestije uzorka R4 (59,1 %), a najmanje je smanjenje C/N omjera utvrđeno u uzorku Z4 (13,7 %) (Slika 63).



Slika 61. C/N omjer prije i nakon procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i: a) sitne frakcije kukuruzovine obrađene pri $E = 5,42 - 5,79$ kV/cm i $t = 20$ s i 3 min; b) krupne frakcije kukuruzovine obrađene pri $E = 3,88 - 4,15$ kV/cm i $t = 20$ i 40 s. Stupci pogreške odnose se na standardnu devijaciju ($n = 3$)



Slika 62. C/N omjer prije i nakon procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i: a) sitne frakcije slame soje obrađene pri $E = 5,71 - 6,11$ kV/cm i $t = 3$ min i $E = 0,99 - 1,75$ kV/cm i $t = 40$ min; b) krupne frakcije slame soje obrađene pri $E = 4,41 - 4,72$ kV/cm i $t = 20$ s i $E = 0,76 - 1,35$ kV/cm i $t = 40$ min. Stupci pogreške odnose se na standardnu devijaciju ($n = 3$)



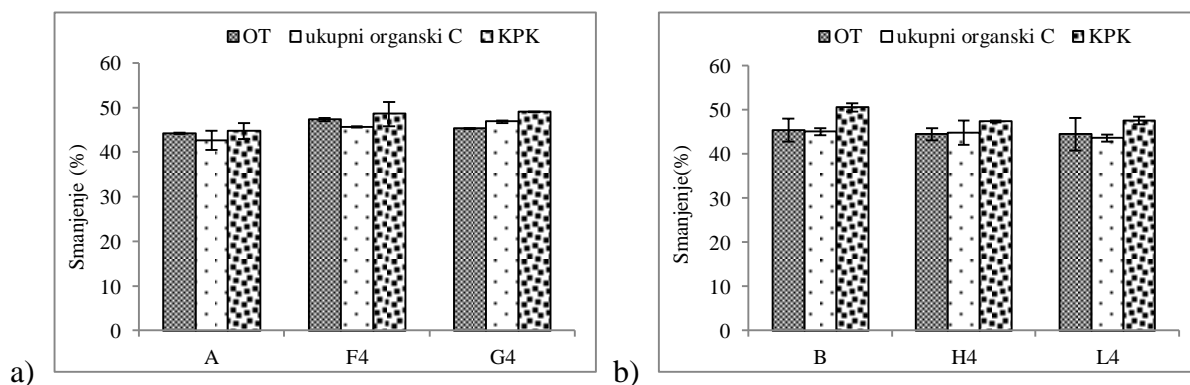
Slika 63. C/N omjer prije i nakon procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i stabljika suncokreta obrađenih pri $E = 5,20 - 5,56$ kV/cm i $t = 20$ i 40 s, te 3 min i $E = 0,90 - 1,60$ kV/cm i $t = 10$ min. Stupci pogreške odnose se na standardnu devijaciju ($n = 3$)

4.4.3.4. Razgradnja organske tvari

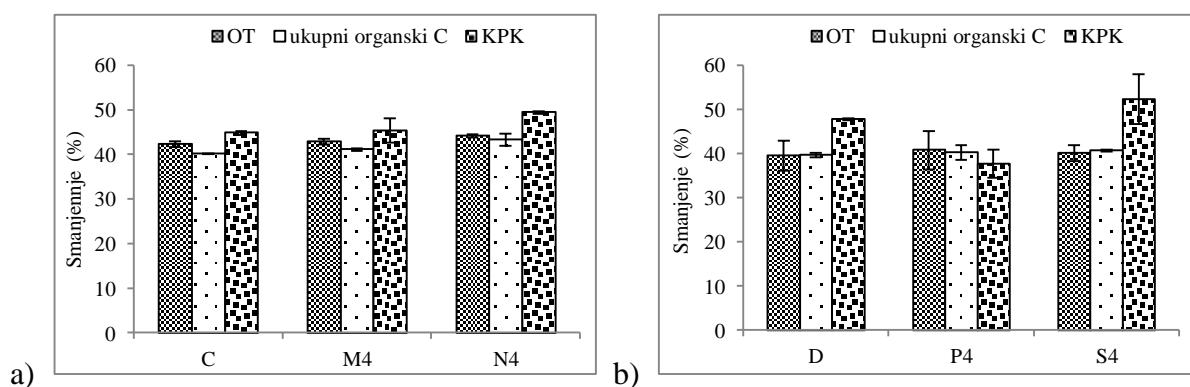
Nakon anaerobne kodigestije eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali sitnu frakciju kukuruzovine, najveći je postotak razgradnje OT ostvaren u uzorku F4 (47,3 %), a ukupnog organskog ugljika i KPK u uzorku G4 (46,8 i 49,1 %), dok je najmanji postotak razgradnje za sva tri navedena parametra utvrđen u kontrolnom uzorku A (44,2, 42,6 i 44,7 %) (Slika 64a). Nakon anaerobne kodigestije eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali krupnu frakciju kukuruzovine, najveći je postotak razgradnje sva tri parametra ostvaren u kontrolnom uzorku B (45,4, 45,1 i 50,6 %). Najmanji je postotak razgradnje OT i KPK utvrđen nakon anaerobne kodigestije uzorka H4 (44,4 i 47,3 %), a ukupnog organskog ugljika nakon anaerobne kodigestije uzorka L4 (43,6 %) (Slika 64b).

Nakon anaerobne kodigestije eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali sitnu frakciju slame soje, najveći je postotak razgradnje sva tri parametra ostvaren u uzorku N4 (44,2, 43,3 i 49,4 %), dok je najmanji postotak razgradnje sva tri parametra ostvaren u kontrolnom uzorku C (42,3, 40,1 i 44,8 %) (Slika 65a). Nakon anaerobne kodigestije eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali krupnu frakciju slame soje, najveći je postotak razgradnje OT ostvaren u uzorku P4 (40,8 %), a ukupnog organskog ugljika i KPK u uzorku S4 (40,6 i 52,3 %). Najmanji su postotci razgradnje OT i ukupnog organskog ugljika utvrđeni u kontrolnom uzorku D (39,5 i 39,6 %), a KPK u uzorku P4 (37,7 %) (Slika 65b).

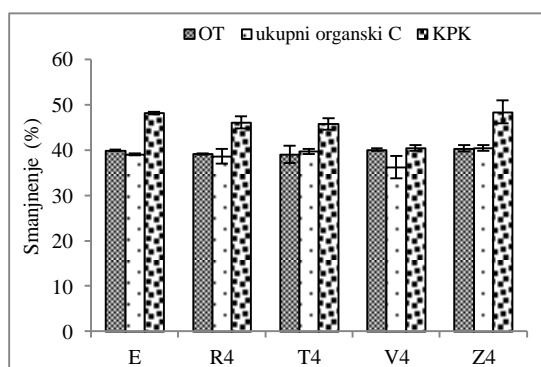
Nakon anaerobne kodigestije eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali stabljike suncokreta, najveći je postotak razgradnje sva tri parametra ostvaren u uzorku Z4 (40,4, 40,5 i 48,4 %). Najmanji je postotak razgradnje OT ostvaren u uzorku T4 (39,0 %), a ukupnog organskog ugljika i KPK u uzorku V4 (36,3 i 40,4 %) (Slika 66).



Slika 64. Učinkovitost procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i: a) sitne frakcije kukuruzovine obrađene pri $E = 5,42 - 5,79$ kV/cm i $t = 20$ s i 3 min; b) krupne frakcije kukuruzovine obrađene pri $E = 3,88 - 4,15$ kV/cm i $t = 20$ i 40 s. Stupci pogreške odnose se na standardnu devijaciju ($n = 3$)



Slika 65. Učinkovitost procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i: a) sitne frakcije slame soje obrađene pri $E = 5,71 - 6,11$ kV/cm i $t = 3$ min i $E = 0,99 - 1,75$ kV/cm i $t = 40$ min; b) krupne frakcije slame soje obrađene pri $E = 4,41 - 4,72$ kV/cm i $t = 20$ s, i $E = 0,76 - 1,35$ kV/cm i $t = 40$ min. Stupci pogreške odnose se na standardnu devijaciju ($n = 3$)



Slika 66. Učinkovitost procesa anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i sitne frakcije stabljika suncokreta obrađenih pri $E = 5,20 - 5,56$ kV/cm i $t = 20$ i 40 s te 3 min i $E = 0,90 - 1,60$ kV/cm i $t = 10$ min. Stupci pogreške odnose se na standardnu devijaciju ($n = 3$)

4.5. Određivanje udjela lignoceluloznih komponenti i koncentracije topljivih šećera u obrađenim lignoceluloznim supstratima

U Tablicama 40 - 42 prikazani su rezultati analize sastava lignoceluloznih supstrata nakon predobrade toplinom i električnim poljem, a u kojima je nakon anaerobne kodigestije zabilježeno statistički značajno povećanje prinosa bioplina i metana. Također, analiziran je i sastav uzorka T1 (sitna frakcija kukuruzovine) koji je toplinski obrađen pri $T = 175\text{ °C}$ i $t = 90\text{ min}$, a u kojem je nakon anaerobne kodigestije utvrđen značajno niži prinos bioplina i metana.

Osnovne su lignocelulozne komponente (celuloza, hemiceluloza i lignin) činile 50,27 % udjela u suhoj tvari neobrađene sitne frakcije kukuruzovine (uzorak A). Uz lignocelulozne komponente, u sastavu su identificirani i topljivi šećeri fruktoza, glukoza, saharoza i ksiloza (Tablica 40).

Iz Tablice 40 vidljivo je da je u usporedbi s kontrolnim uzorkom A nakon toplinske obrade u uzorcima P1 i T1 udio lignoceluloznih komponenti povećan, izuzev udjela hemiceluloze u uzorku T1 koji je smanjen za 10,64 %. Koncentracija topljivih šećera u oba uzorka je smanjena, izuzev koncentracije ksiloze u uzorku P1 koja je povećana za 11,1 % .

Nakon obrade sitne frakcije kukuruzovine električnim poljem pri $U = 200 - 365\text{ V}$ i $1,16 - 1,24\text{ kV}$, udio lignoceluloznih komponenti je povećan, izuzev udjela celuloze i lignina u uzorku F3 koji su smanjeni za 0,89 i 2,92 %, i udjela lignina u uzorku G4 koji je smanjen za 5,60 % u odnosu na kontrolni uzorak A. Vidljivo je povećanje udjela lignoceluloznih komponenti u ovisnosti o vremenu, odnosno dulje je vrijeme obrade utjecalo na povećanje udjela lignoceluloznih komponenti. Također, utvrđeno je povećanje koncentracije topljivih šećera u svim uzorcima nakon obrade u odnosu na kontrolni uzorak A, izuzev koncentracije fruktoze i glukoze u uzorku G4 koje su smanjene za 6,84 i 19,28 %. Utvrđeno je značajno povećanje koncentracije ksiloze u uzorku H2 (za 88,9 %), M2 (za 18,5 %) i G4 (za 76,84 %). Duljina obrade utjecala je obrnuto proporcionalno na koncentraciju topljivih šećera u uzorcima.

Ako se uspoređi utjecaj veličine čestica, može se zaključiti da je neobrađena krupna frakcija kukuruzovine (uzorak B) sadržavala viši udio svih komponenti u svom sastavu u odnosu na sitnu frakciju kukuruzovine (uzorak A). Osnovne lignocelulozne komponente činile su 55,06 % udjela u suhoj tvari krupne frakcije kukuruzovine. U sastavu su identificirani i topljivi šećeri fruktoza, glukoza, saharoza i ksiloza.

Nakon obrade električnim poljem pri $U = 200 - 365\text{ V}$ i $U = 1,16 - 1,24\text{ kV}$, udio svih lignoceluloznih komponenti je u oba uzorka (L2 i N2) povećan. Vidljivo je povećanje udjela lignoceluloznih komponenti u ovisnosti o vremenu, odnosno dulje vrijeme obrade utjecalo je na povećanje udjela lignoceluloznih komponenti. Koncentracija topljivih šećera smanjena je u oba uzorka izuzev fruktoze i glukoze čija je koncentracija povećana za 3,3 i 2,7 % u usporedbi sa kontrolnim uzorkom B (Tablica 40).

Tablica 40. Udio lignoceluloznih komponenti i topljivih šećera u uzorcima koji su sadržavali sitnu i krupnu frakciju kukuruzovine u kojima je nakon anaerobne kodigestije ostvaren viši prinos bioplina i/ili metana

Lignoc. supstrat	Ukupna celuloza (% _{ST})	NDF (% _{ST})	ADF (% _{ST})	Hemi celuloza (% _{ST})	ADL (% _{ST})	Fruktoza (mg/g _{ST})	Glukoza (mg/g _{ST})	Saharoza (mg/g _{ST})	Ksiloza (mg/g _{ST})
A	27,08	56,60	41,28	15,32	7,87	59,08	49,59	7,83	0,22
B	29,53	60,07	44,24	15,83	9,70	63,17	52,22	11,75	0,48
Sitna frakcija kukuruzovine obrađena toplinom									
P1	28,52	61,56	45,27	16,29	10,56	24,42	17,06	3,93	1,98
T1	30,87	74,80	61,11	13,69	20,34	0,20	0,48	*nd	*nd
Sitna i krupna frakcija kukuruzovine obrađena električnim poljem pri $U = 200 - 365$ V									
H2	35,06	69,64	51,88	17,76	9,40	69,08	58,65	10,33	0,28
L2	39,38	76,66	59,85	16,81	13,00	60,98	51,07	8,50	0,19
M2	36,17	73,02	54,42	18,60	9,51	63,35	52,91	8,78	0,27
N2	39,86	79,40	60,75	18,65	14,10	65,35	53,66	8,33	0,19
Sitna frakcija kukuruzovine obrađena električnim poljem pri $U = 1,16 - 1,24$ kV									
F3	26,84	57,68	42,23	15,45	7,64	63,22	52,73	8,49	0,26
G4	27,15	57,76	42,39	15,37	7,43	55,04	40,03	9,04	0,95

*nd - ispitivani analit u uzorku ispod granice detekcije

Osnovne su lignocelulozne komponente činile 47,61 % udjela u suhoj tvari neobrađene sitne frakcije slame soje (uzorak C). Uz lignocelulozne komponente, u sastavu su identificirani i topljivi šećeri fruktoza i glukoza (Tablica 41).

Iz Tablice 41 vidljivo je da je u usporedbi sa kontrolnim uzorkom C nakon toplinske obrade u uzorcima R1, V1 i G1 udio lignoceluloznih komponenti povećan, izuzev udjela hemiceluloze u uzorcima G1 i R1 koji je smanjen za 70,63 i 40,71 %. Utvrđena je niža koncentracija topljivih šećera glukoze i fruktoze u sva tri uzorka nakon obrade. Izuzev koncentracije saharoze u uzorku G1 koja je ostala ispod granice detekcije, utvrđena je viša koncentracija saharoze i ksiloze u sva tri uzorka u odnosu na kontrolni uzorak C.

U svim je uzorcima (u kojima je utvrđen viši udio analiziranih komponenti u odnosu na kontrolni uzorak C) vidljivo povećanje udjela lignoceluloznih komponenti i topljivih šećera s povećanjem vremena obrade supstrata.

Nakon obrade sitne frakcije slame soje električnim poljem pri $U = 200 - 365$ V i 1,16 - 1,24 kV, udio lignoceluloznih komponenti je povećan, izuzev udjela hemiceluloze i lignina u uzorku N4 koji su smanjeni za 44,05 i 3,74 % te udjela lignina u uzorcima P2 i G3 koji je smanjen za 3,16 i 2,79 % u usporedbi s kontrolnim uzorkom C. Utvrđena je viša koncentracija fruktoze i niža koncentracija glukoze u svim uzorcima u odnosu na kontrolni uzorak C, izuzev uzorka G3 u kojem je utvrđena viša koncentracija glukoze koja je povećana za 0,62 %. Koncentracije saharoze i ksiloze ostale su ispod granice detekcije u svim uzorcima.

Ako se usporedi utjecaj veličine čestica, može se zaključiti da je neobrađena krupna frakcija slame soje (uzorak D) sadržavala viši udio svih komponenti u svom sastavu u odnosu na sitnu frakciju slame soje (uzorak C). Osnovne lignocelulozne komponente činile su 71,20 % udjela u suhoj tvari neobrađene krupne frakcije slame soje. Uz lignocelulozne komponente, u sastavu su identificirani i topljivi šećeri fruktoza, glukoza, saharoza i ksiloza.

Nakon obrade krupne frakcije slame soje električnim poljem pri $U = 200 - 365$ V, udio ukupnih lignoceluloznih komponenti, u uzorku T2 je smanjen uslijed značajnog smanjenja udjela hemiceluloze za 92,2 % u odnosu na kontrolni uzorak B. Utvrđena je viša koncentracija topljivih šećera fruktoze, glukoze i saharoze, dok je koncentracija ksiloze ostala ispod granice detekcije.

Tablica 41. Udio lignoceluloznih komponenti i topljivih šećera u uzorcima koji su sadržavali sitnu i krupnu frakciju slame soje u kojima je nakon anaerobne kodigestije ostvaren viši prinos bioplina i/ili metana

Lignoc. supstrat	Ukupna celuloza (% _{ST})	NDF (% _{ST})	ADF (% _{ST})	Hemi celuloza (% _{ST})	ADL (% _{ST})	Fruktoza (mg/g _{ST})	Glukoza (mg/g _{ST})	Saharoza (mg/g _{ST})	Ksiloza (mg/g _{ST})
C	28,61	57,07	51,69	5,38	13,62	4,94	3,23	*nd	*nd
D	38,65	70,83	60,95	9,88	22,67	3,66	2,53	0,60	0,52
Sitna frakcija slame soje obrađena toplinom									
G1	29,88	59,79	58,21	1,58	16,13	4,56	1,76	*nd	0,31
R1	31,15	62,06	58,87	3,19	17,29	4,29	1,29	1,29	0,74
V1	31,51	66,86	56,90	9,96	18,30	4,17	0,73	0,84	0,53
Sitna i krupna frakcija slame soje obrađena električnim poljem pri $U = 200 - 365$ V									
P2	30,85	62,99	53,94	9,05	13,19	5,33	2,60	*nd	*nd
T2	37,40	69,26	68,49	0,77	23,79	5,32	2,61	0,92	*nd
N4	28,72	56,66	53,65	3,01	13,11	5,15	2,58	*nd	*nd
Sitna frakcija slame soje obrađena električnim poljem pri $U = 1,16 - 1,24$ kV i $3,00 - 3,10$ kV									
G3	29,58	58,89	53,22	5,67	13,24	5,53	3,25	*nd	*nd

*nd - ispitivani analit u uzorku ispod granice detekcije

Osnovne lignocelulozne komponente činile su 55,48 % udjela u suhoj tvari neobrađene sitne frakcije stabljika suncokreta (uzorak E). Uz lignocelulozne komponente, u sastavu su identificirani i topljivi šećeri fruktoza i glukoza (Tablica 42).

Iz Tablice 42 vidljivo je da je u usporedbi s kontrolnim uzorkom E, nakon toplinske obrade, u uzorku N1 udio lignoceluloznih komponenti je smanjen, dok je koncentracija topljivih šećera fruktoze i glukoze povećana, a detektirani su i šećeri saharoza i ksiloza.

Nakon obrade stabljika suncokreta električnim poljem pri $U = 200 - 365$ V i $1,16 - 1,24$ kV, u usporedbi sa kontrolnim uzorkom E, udio svih lignoceluloznih komponenti je smanjen izuzev udjela hemiceluloze u uzorku V2 koji je povećan za 47,60 %. U odnosu na kontrolni uzorak E, utvrđena je viša koncentracija fruktoze i glukoze u sva tri uzorka. Osim toga, u uzorku V2 detektiran je i šećer ksiloza (Tablica 42).

Tablica 42. Udio lignoceluloznih komponenti i topljivih šećera u uzorcima koji su sadržavali stabljike suncokreta u kojima je nakon anaerobne kodigestije ostvaren viši prinos bioplina i/ili metana

Lignoc. supstrat	Ukupna celuloza (% _{ST})	NDF (% _{ST})	ADF (% _{ST})	Hemi celuloza (% _{ST})	ADL (% _{ST})	Fruktoza (mg/g _{ST})	Glukoza (mg/g _{ST})	Saharoza (mg/g _{ST})	Ksiloza (mg/g _{ST})
E	36,06	75,81	72,10	3,71	15,71	0,66	0,66	*nd	*nd
Stabljike suncokreta obrađene toplinom									
N1	35,91	74,63	70,98	3,65	15,41	0,72	1,05	0,11	0,06
Stabljike suncokreta obrađene električnim poljem pri $U = 200 - 365$ V									
V2	34,95	70,25	63,17	7,08	14,61	0,73	0,96	*nd	0,13
Stabljike suncokreta obrađene električnim poljem pri $U = 1,16 - 1,24$ kV									
Z4	34,93	66,33	65,28	1,05	14,40	0,69	0,75	*nd	*nd

*nd - ispitivani analit u uzorku ispod granice detekcije

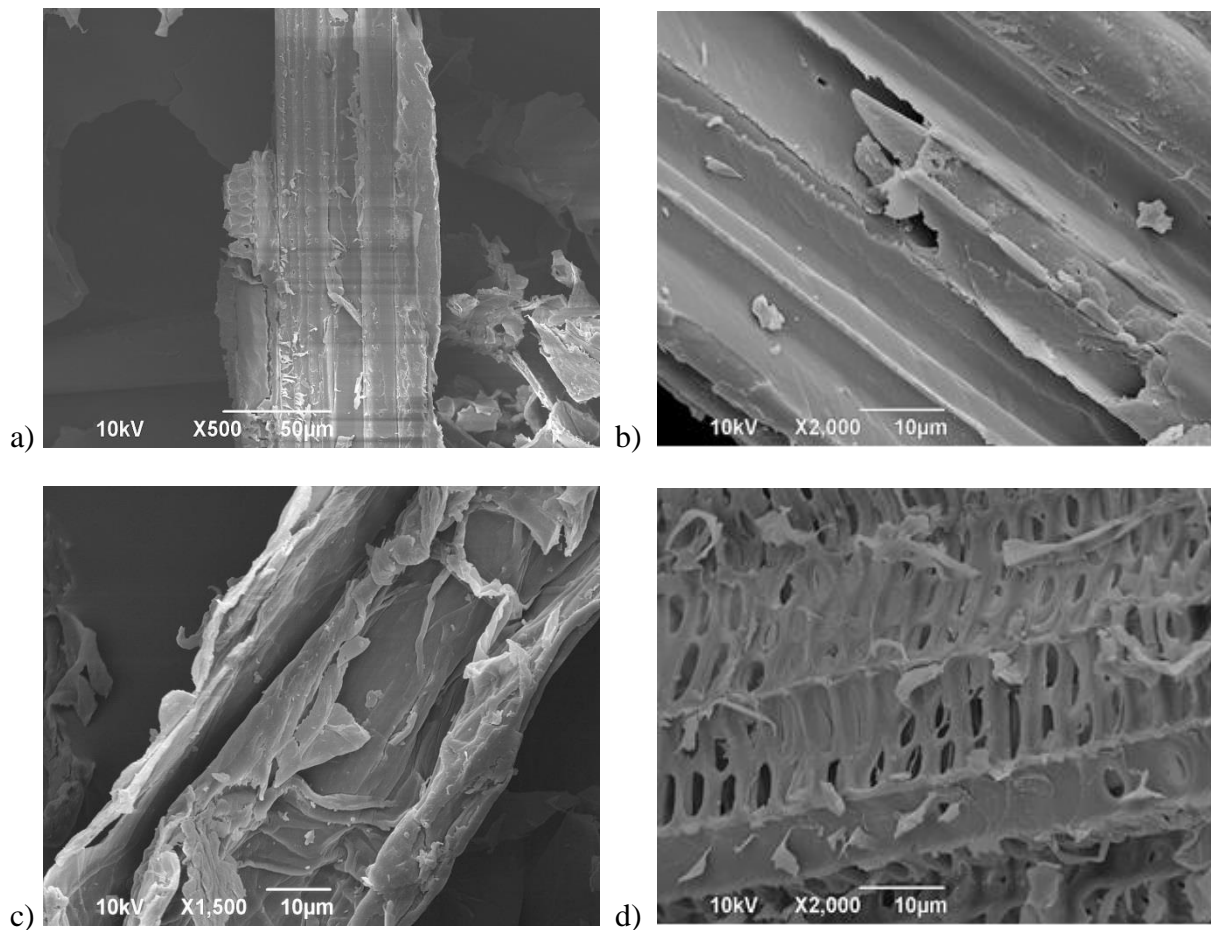
4.6. Snimke lignoceluloznih supstrata prije i nakon provedene obrade električnim poljem utvrđene analizom pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa

Morfološka obilježja neobrađenih i obrađenih lignoceluloznih supstrata proučavana su pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM) kako bi se dobila percepcija o izgledu njihove površine. Snimljene su snimke pri uvećanjima od 500, 1500 i 2000 puta. Na svim su supstratima (sitna frakcija kukuruzovine, sitna frakcija slame soje, te sitna frakcija stabljika suncokreta) uočene morfološke promjene nastale nakon obrade električnim poljem.

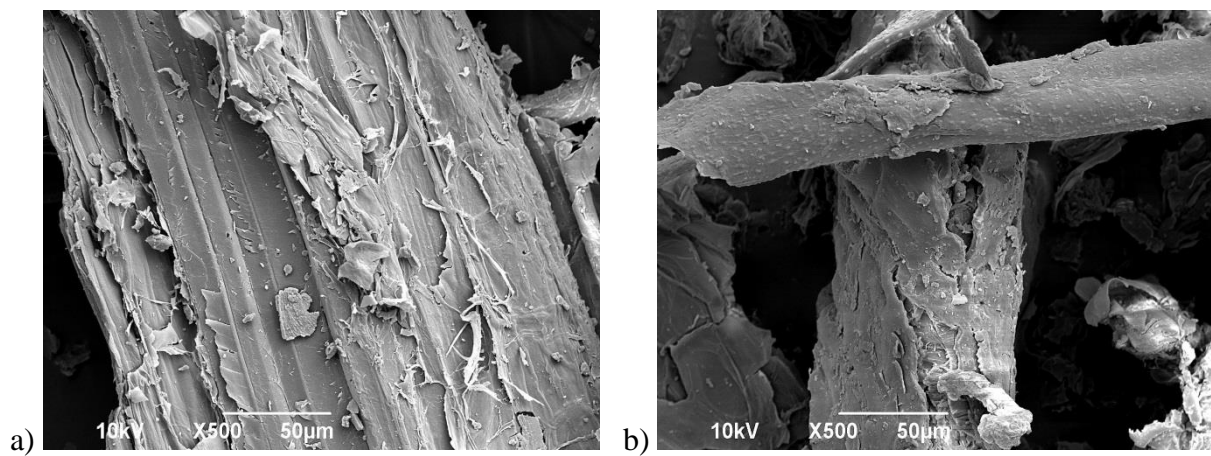
Na Slici 67a i b prikazana je cjelovita i čvrsta, neoštećena površina neobrađene sitne frakcije kukuruzovine. Nakon obrade narušena je struktura površine koja je postala mekana i nestabilna (Slika 67c), a kao posljedica nastala je značajno povećana porozna površina (Slika 67d).

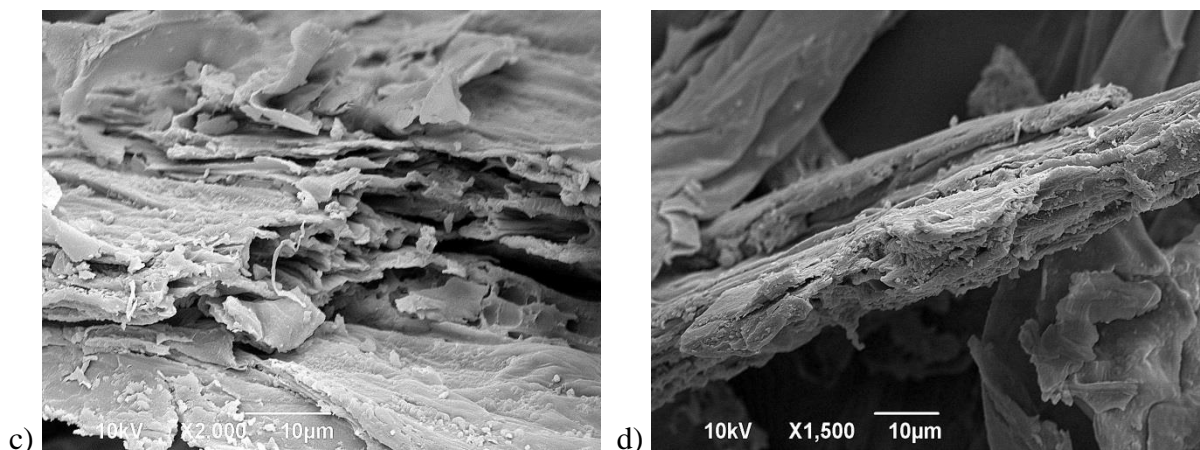
Kao i na prethodnoj slici neobrađene kukuruzovine, na Slici 68a vide se netaknuti visoko uređeni snopovi vlakana neobrađene sitne frakcije slame soje. Nakon obrade vidljiva su oštećenja površine stanične strukture u obliku pukotina čime je narušena umrežena struktura snopova vlakana (Slika 68b i c). Također, mjestimično je uočljiva heterogena površina s vrlo narušenom staničnom strukturom. Prekinuti snopovi vlakana imaju svijene i izobličene krajeve (Slika 68d).

Slike 69a i b prikazuju glatku površinu neobrađene sitne frakcije stabljike suncokreta. Nakon obrade u nekim dijelovima uzorka došlo je do potpunog gubitka strukture s pukotinama i nepovezanim snopovima vlakana što je rezultiralo značajnim povećanjem poroznosti i ukupne dostupne površine (Slika 69c i d).

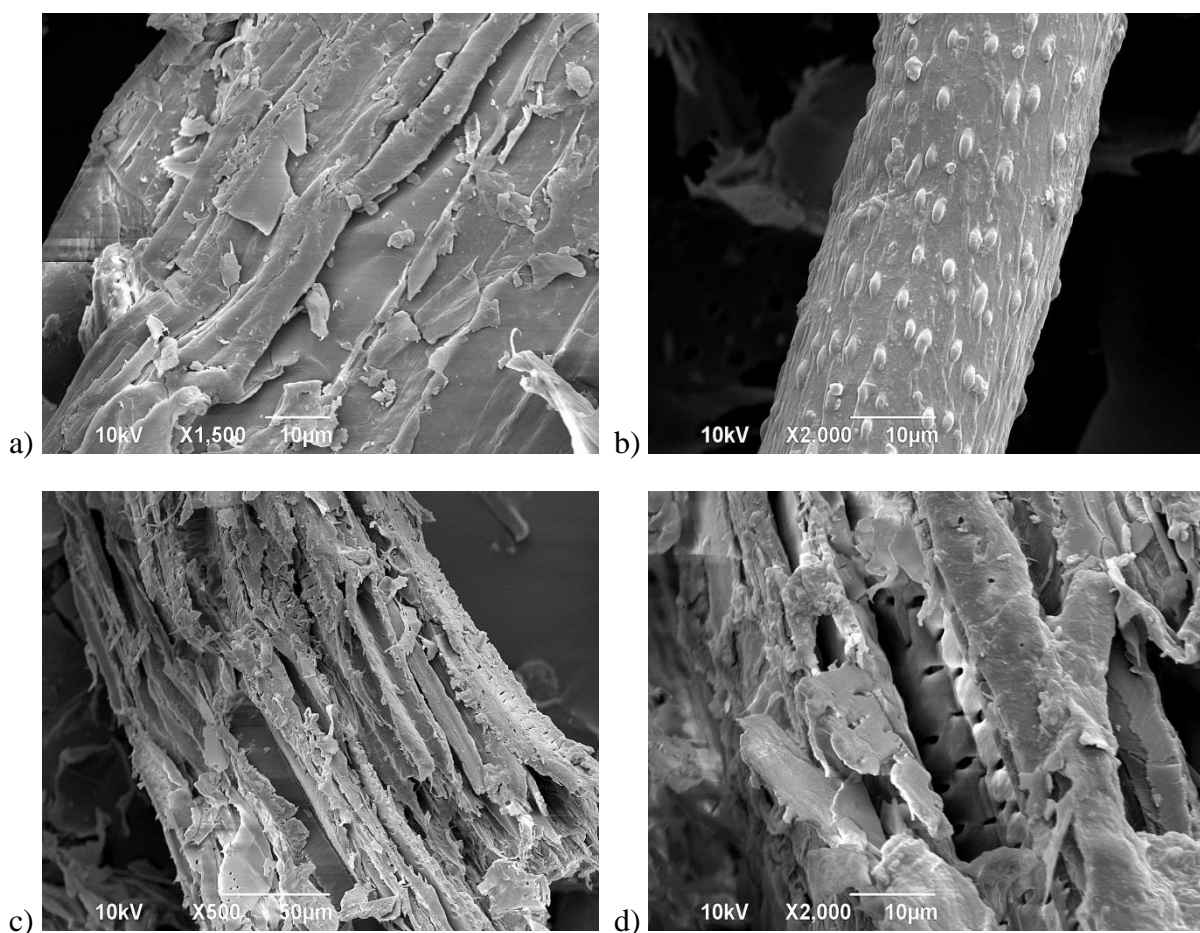


Slika 67. SEM snimke (a i b) neobrađene sitne frakcije kukuruzovine, (c i d) obrađene električnim poljem jakosti $E = 0,94 - 1,66 \text{ kV/cm}$ i $t = 10 \text{ min}$





Slika 68. SEM snimke (a) neobrađene sitne frakcije slame soje, (b, c i d) obrađene električnim poljem jakosti $E = 5,71 - 6,11 \text{ kV/cm}$ i $t = 20 \text{ s}$



Slika 69. SEM snimke (a i b) neobrađene sitne frakcije stabljika suncokreta, (c i d) obrađene električnim poljem jakosti $E = 0,90 - 1,60 \text{ kV/cm}$ i $t = 30 \text{ min}$

4.7. Energetska bilanca

Za potrebe izračuna energetske bilance, analizirani su procesi u kojima je postignuta statistički značajno viša razlika u prinosu bioplina i/ili metana i onima u kojima nije utvrđena

statistički značajna razlika u prinosu bioplina i metana, ali ostvareno je povećanje prinosa bioplina ili metana veće od 10 % u odnosu na kontrolni uzorak.

Potrošnja energije tijekom toplinske predobrade sitne frakcije kukuruzovine određena je pomoću specifičnog toplinskog kapaciteta kukuruzovine i metode interpolacije (bazirano na mjerenju Dupont i sur. (2013) i Gupta i sur. (2003) jednadžbe korelacije za specifični toplinski kapacitet: $c_p(T) = 0,231 + 3,69 \cdot 10^{-3} T$ (K) kJ/kgK)), koji je iznosio $69,83 \text{ kWh}^{-1}$.

Energija proizvedena kodigestijom goveđe gnojovke i toplinski obrađene sitne frakcije kukuruzovine (pri $T = 175 \text{ }^\circ\text{C}$ i $t = 30 \text{ min}$) iznosila je $65,25 \text{ kWh}^{-1}$, što ukazuje na zaključak da je više energije utrošeno tijekom toplinske predobrade nego je proizvedeno tijekom anaerobne kodigestije toplinski obrađene sitne frakcije kukuruzovine.

U Tablici 43 prikazani su rezultati izračuna energetske bilance ukupnog procesa predobrade lignoceluloznih supstrata električnim poljem i anaerobne kodigestije.

Tablica 43. Energetska bilanca ukupnog procesa predobrade lignoceluloznih supstrata električnim poljem i anaerobne kodigestije

Ekperimentalni uzorak	Energija proizvedena kodigestijom smjese gnojovke i obrađenog lignoceluloznog supstrata ($E_{\text{kodig.}}$) (kWh^{-1})	Energija utrošena tijekom obrade lignoceluloznog supstrata ($E_{\text{obrad.}}$) (kWh^{-1})*	Energetska bilanca ($E_{\text{uk.}} = E_{\text{kodig.}} - E_{\text{obrad.}}$) (kWh^{-1})
H2 (sitna frakcija kukuruzovine obrađena pri $E = 0,94 - 1,66 \text{ kV/cm}$ i $t = 10 \text{ min}$)	+ 10,50	0,00176	+ 10,50
L2 (krupna frakcija kukuruzovine obrađena pri $E = 0,67 - 1,19 \text{ kV/cm}$ i $t = 10 \text{ min}$)	+ 0,37	0,01815	+ 0,35
M2 (sitna frakcija kukuruzovine obrađena pri $E = 0,67 - 1,19 \text{ kV/cm}$ i $t = 30 \text{ min}$)	+ 13,35	0,05295	+ 13,30
N2 (krupna frakcija kukuruzovine obrađena pri $E = 0,67 - 1,19 \text{ kV/cm}$ i $t = 30 \text{ min}$)	+ 2,24	0,05445	+ 2,18
P2 (sitna frakcija slame soje obrađena pri $E = 0,99 - 1,75$ i $t = 10 \text{ min}$)	+ 0,60	0,01870	+ 0,58
T2 (krupna frakcija slame soje obrađena pri $E = 0,76 - 1,35$ i $t = 30 \text{ min}$)	+ 8,37	0,05620	+ 8,32

Ekperimentalni uzorak	Energija proizvedena kodigestijom smjese gnojovke i obrađenog lignocelul. supstrata ($E_{\text{kodig.}}$) (kWht ⁻¹)	Energija utrošena tijekom obrade lignocelul. supstrata ($E_{\text{obrad.}}$) (kWht ⁻¹)*	Energetska bilanca ($E_{\text{uk.}} = E_{\text{kodig.}} - E_{\text{obrad.}}$) (kWht ⁻¹)
V2 (stabljike suncokreta obrađene pri $E = 0,90 - 1,60$ kV/cm i $t = 30$ min)	+ 15,30	0,05455	+ 15,25
F3 (sitna frakcija kukuruzovine obrađena pri $E = 5,42 - 5,79$ kV/cm i $t = 40$ s)	+ 11,47	0,02672	+ 11,45
G3 (sitna frakcija slame soje obrađena pri $E = 5,71 - 6,11$ i $t = 20$ s)	+ 14,97	0,01334	+ 14,95
G4 (sitna frakcija kukuruzovine obrađena pri $E = 5,42 - 5,79$ kV/cm i $t = 3$ min)	+ 5,32	0,12146	+ 5,19
N4 (sitna frakcija slame soje obrađena pri $E = 0,99 - 1,75$ kV/cm i $t = 40$ min)	+ 0,08	0,07484	+ 0,003

* tablice s izračunima utroška energije za obradu lignoceluloznih supstrata električnim poljem nalaze se u prilogu doktorske disertacije

5. RASPRAVA

5.1. Analiza osnovnih fizikalno-kemijskih karakteristika lignoceluloznih supstrata i gnojovke

Fizikalno-kemijska analiza goveđe gnojovke i lignoceluloznih supstrata korištenih u istraživanju provedena je s ciljem utvrđivanja pogodnosti njihovog korištenja za anaerobnu kodigestiju. Također, praćene su i fizikalno-kemijske promjene nakon provedbe predobrade lignoceluloznih supstrata, kao i karakteristike digestata nakon provedbe anaerobne kodigestije.

Usporedbom s literaturnim podacima obje vrste supstrata (svježa goveđa gnojovka i neobrađeni lignocelulozni supstrati) utvrđena je, prema analiziranim fizikalno-kemijskim karakteristikama (Tablice 17-19), pogodnost za upotrebu u anaerobnoj kodigestiji. Također, utvrđena su odstupanja u sastavu goveđe gnojovke korištene u istraživanju (u periodu od svibnja 2016. godine do ožujka 2017. godine) što se može pripisati eventualnim promjenama u načinu ishrane i starosti životinja te promjenama u uvjetima postupanja i skladištenja supstrata i vremenu uzimanja uzoraka (Massé i sur 2003; Hublin, 2012).

Niži je udio suhe tvari izmjeren u gnojovki korištenoj u anaerobnoj kodigestiji u odnosu na literaturne podatke. Iako su se vrijednosti suhe tvari gnojovke uvijek kretale unutar literaturnog raspona, udio suhe tvari goveđe gnojovke u literaturi najčešće iznosi između 10 i 15 % (Demirer i Chen, 2005; Kavacik i Topaloglu, 2010).

U odnosu na literaturne podatke, viši je udio suhe tvari izmjeren u slami soje, što se može pripisati vremenu u kojem su ostaci dijelova biljaka soje nakon žetve ležali na tlu izloženi sunčevoj toplini uslijed kojega je došlo do smanjenja udjela vlage.

Također, neznatna su odstupanja u udjelu hemiceluloze utvrđena u kukuruzovini i slami soje, dok je udio hemiceluloze u stabljikama suncokreta bio znatno niži (za oko 60 %) u odnosu na vrijednosti navedene u literaturi.

5.2. Predobrada lignoceluloznih supstrata

Kemijski sastav i strukturu lignoceluloznih materijala moguće je mijenjati primjenom različitih metoda predobrade koje će prekinuti veze između polisaharida i lignina te „osloboditi“ celulozu i hemicelulozu, koje će u procesu anaerobne digestije postati dostupnije anaerobnim mikroorganizmima te podložnije razgradnji. Predobradom je, dakle moguće ubrzati fazu hidrolize, prvi korak u procesu anaerobne kodigestije te poboljšati konačni prinos bioplina (Sambusiti i sur. 2013). Toplinskom predobradom uklanja se višak vode iz supstrata koji umanjuje učinkovitost obrade, uklanjaju patogeni mikroorganizmi iz supstrata čime se postiže efekt sanitacije, poboljšava topljivost i likvefakcija složenih organskih makromolekula, čime se smanjuje veličina čestica, odnosno povećava dostupna površina za hidrolizu (Barua i Kalamdhad, 2017; Aboufotouh i sur. 2015; Li i sur. 2017). Toplinska se

predobrada najčešće provodi u temperaturnom rasponu od $T = 60$ do 270 °C i trajanju od $t = 15$ min do nekoliko sati (Li i sur. 2016a).

Nakon obrade lignoceluloznih supstrata toplinom u obrađenim uzorcima, u usporedbi s neobrađenim kontrolnim uzorkom, nije zabilježena značajna razlika u udjelu ST, OT, pepela i ukupnog organskog ugljika, ali su izmjerene niže pH vrijednosti (4,6 - 7,1) u odnosu na neobrađene uzorke. Menardo i sur. (2012) također navode blagu acidifikaciju supstrata nakon obrade primjenom topline.

Potrebno je istaknuti kako je, pri gotovo svim uvjetima provedene predobrade kukuruzovine, došlo do potamnjivanja, pri čemu su uzorci poprimili različite nijanse smeđe boje ovisno o temperaturi i vremenu obrade. Ovakav rezultat obrade znak je da je došlo do nastanka Maillardovih reakcija koje su rezultirale formiranjem spojeva koji djeluju inhibitorno na proces anaerobne fermentacije (Kowalski i sur. 2013). Naime, tijekom toplinske obrade dolazi do nastanka octene i drugih organskih kiselina koje kataliziraju hidrolizu polisaharida, primjerice hemiceluloze u jednostavne šećere. Štoviše, uslijed daljnjeg zagrijavanja dolazi do dehidracije jednostavnih šećera u kiselom mediju pri čemu se oni djelomično razgrađuju do inhibitornih spojeva poput 5-hidroksimetil-2-furfurala (HMF). Osim toga, u kiselom mediju HMF može nastati i pri nižim temperaturama obrade, iako će do značajnijeg povećanja koncentracije doći uslijed porasta temperature (Zheng i sur. 2014; Capuano i Fogliano, 2011). U skladu s time, pH vodene suspenzije neobrađene kukuruzovine bio je 5,1, dakle blago kiseli, te je prilikom toplinske obrade u kiselom mediju došlo do nastanka Maillardovih reakcija koje su, osim na kemijska svojstva supstrata, utjecale i na njegova organoleptička svojstva (različite nijanse smeđeg obojenja i karamel aroma). Također, može se uočiti kako je porast temperature i vremena obrade proporcionalno utjecao na nastanak tamnog obojenja kukuruzovine - viša temperatura i dulje vrijeme obrade utjecale su na nastanak tamnije obojenog supstrata. Supstrat obrađen pri $T = 175$ °C u trajanju od $t = 90$ min bio je vrlo tamnog obojenja te vrlo intenzivne karamel arome. Bochmann i sur. (2015) također u svom istraživanju navode kako je, pri toplinskoj obradi pivskog tropa na temperaturama iznad 140 °C, došlo do nastanka Maillardovih reakcija koje su rezultirale formiranjem inhibitornih spojeva te u konačnici nižim prinosom bioplina.

U uzorcima slame soje i stabljika suncokreta nakon obrade nije došlo do promjene boje što se može pripisati njihovoj neutralnoj pH vrijednosti (slama soje 7,58, stabljika suncokreta 6,78).

Utvrđen je viši udio ukupnog dušika u svim obrađenim uzorcima slame soje i stabljika suncokreta u odnosu na neobrađeni uzorak, osobito u uzorcima obrađenim pri $T = 175$ °C i $t = 90$ min (viši udio ukupnog dušika za 49, odnosno 63 %). U kukuruzovini je jedino u uzorku P1 ($T = 175$ °C, $t = 30$ min) utvrđen viši udio dušika u odnosu na neobrađeni uzorak. Viši udio dušika nakon provedene predobrade pokazatelj je da je došlo do razgradnje proteina (Li i sur. 2016b).

Mehanizam elektroporacije još uvijek nije objašnjen do kraja i postoji nekoliko različitih teorija o tome što se zbiva sa stanicom tijekom izlaganja električnom polju visokog

napona. Kako bi se ovaj fenomen mogao što bolje shvatiti važno je poznavati građu stanične membrane. Osnovna građevna jedinica membrane je lipidni dvosloj u koji su ugrađene i molekule proteina. No, glavnu ulogu u pojavi elektroporacije ima lipidni dvosloj koji je organiziran u dva sloja fosfolipidnih molekula. Svaka fosfolipidna molekula sadrži hidrofilnu glavu i dva hidrofobna repa. U membranskom dvosloju, repovi fosfolipida (lipidni krajevi) orijentirani su jedni prema drugima čineći tako hidrofobno okruženje duž stanične membrane. Hidrofilne glave (fosfatni krajevi) nalaze se s vanjske strane membrane, okrenute prema hidrofilnom okruženju. Obje skupine imaju važnu ulogu u procesu elektroporacije. Središnji, hidrofobni dio ima ulogu propusnika, dok između vanjskih hidrofilnih krajeva dolazi do snažnih interakcija kao i interakcija s vanjskom vodenom fazom. Fosfolipidni dvosloj je polupropustan što znači da nekim molekulama omogućuje nesmetan prolazak kroz membranu (molekule vode) i djelomičan prolazak (molekulama niske molekularne građe topljivim u lipidima), a nepropustan je za molekule velike molekularne građe te za nabijene ione. Zbog svojstva polupropusnosti, lipidni se membranski dvosloj smatra (lošim) izolatorom u kondenzatoru, koji djelovanjem vanjskog napona postaje polariziran (Chen i sur. 2006). Daljnjim dovođenjem visokog napona raste transmembranski napon te, kada u jednom trenutku dostigne kritičnu vrijednost, dolazi do nastanka ireverzibilnih puknuća i formiranja pora koje povećavaju propusnost membrane i dostupnost unutarstaničnog sadržaja anaerobnim mikroorganizmima (Weaver i Chizmadzhev, 1996; Salerno i sur. 2009; Kumar i sur. 2011).

Nakon obrade lignoceluloznih supstrata električnim poljem nije zabilježena značajna razlika u pH vrijednostima, udjelu ST, OT i pepela u odnosu na kontrolne neobrađene uzorke (Tablice 24, 30 i 34). Lindmark i sur. (2014) također navode kako nakon obrade silažne smjese trave i djeteline električnim poljem nije došlo do promjene u navedenim parametrima.

Nakon obrade lignoceluloznih supstrata električnim poljem udio ukupnog organskog ugljika je smanjen (do 10 %) u većem broju uzoraka, dok su rezultati analize udjela ukupnog dušika bili vrlo različiti, ovisno o vrsti lignoceluloznog supstrata i uvjetima obrade. U sitnoj frakciji slame soje i stabljikama suncokreta, u gotovo svim obrađenim uzorcima, zabilježen je viši udio ukupnog dušika (najčešće povećanje između 20 i 55 %), a u sitnoj je frakciji kukuruzovine i krupnoj frakciji slame soje, u svim obrađenim uzorcima, zabilježen niži udio ukupnog dušika (najčešće između 15 i 20 %; izuzev u krupnoj frakciji slame soje u kojoj je prilikom obrade električnim poljem $E = 0,76 - 1,35$ kV/cm i $t = 10$ i 30 min zabilježeno značajno smanjenje udjela ukupnog dušika od 32 i 58 %). U uzorcima krupne frakcije kukuruzovine nije utvrđena pravilnost u udjelu ukupnog dušika nakon provedene obrade.

5.3. Provedba procesa anaerobne kodigestije smjese govede gnojovke i lignoceluloznih supstrata obrađenih toplinom i električnim poljem

Anaerobna kodigestija smjese govede gnojovke i lignoceluloznih supstrata obrađenih toplinom i električnim poljem provedena je pri termofilnim uvjetima ($T = 55$ °C) i trajanju od $t = 26$ dana. U svim eksperimentima proces se odvijao nesmetano u optimalnim uvjetima (optimalni pH, konstantna temperatura kupelji, povremeno miješanje).

Tijekom provedbe anaerobne kodigestije smjese goveđe gnojovke i lignoceluloznih supstrata obrađenih električnim poljem primjenom napona $U = 1,16 - 1,24$ kV i $3,00 - 3,10$ kV došlo je do ulaska kisika u veći broj uzoraka (reaktorskih boca) te su tako narušeni anaerobni uvjeti. U navedenim je uzorcima došlo do inhibicije procesa te su izuzeti iz istraživanja.

Dnevna proizvodnja bioplina tijekom anaerobne kodigestije goveđe gnojovke i toplinski obrađenih lignoceluloznih supstrata i goveđe gnojovke i lignoceluloznih supstrata obrađenih primjenom električnog polja, pokazuje sličan trend u svim eksperimentalnim uzorcima (Slike 13-15, 25-27, 43 i 49-51). Faza metanogeneze počinjala je između 2. i 5. dana anaerobne kodigestije te je u narednom periodu zabilježena vrlo dinamična proizvodnja bioplina, u trajanju između 6 i 9 dana, ovisno o vrsti lignoceluloznog supstrata i načinu predobrade. U uzorcima koji su sadržavali neobrađenu i obrađenu sitnu i krupnu frakciju kukuruzovine te sitnu frakciju slame soje, faza dinamične proizvodnje bioplina trajala je dulje (8 do 9 dana) u odnosu na uzorke koji su sadržavali neobrađenu i obrađenu krupnu frakciju slame soje i stabljike suncokreta (6 do 7 dana), što ukazuje na to da su obje frakcije kukuruzovine i sitna frakcija slame soje podložnije anaerobnoj razgradnji, nego krupna frakcija slame soje i stabljike suncokreta. U tom su periodu ostvareni i najviši dnevni prinosi bioplina i metana u uzorcima. Utvrđena proizvodnja bioplina u fazi metanogeneze bila je oko 60 do 70 % ukupne proizvodnje bioplina ostvarene na kraju procesa. Nakon ove faze, u kojoj je ostvarena najveća proizvodnja bioplina, slijedilo je usporavanje procesa, odnosno opadanje proizvodnje bioplina. Osnovna je razlika između kontrolnih uzoraka koji su sadržavali neobrađeni lignocelulozni supstrat i eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali obrađeni lignocelulozni supstrat, u pikovima odnosno ostvarenim višim vrijednostima dnevno proizvedenog bioplina.

Prilikom provedbe anaerobne kodigestije kojoj su podvrgnuti lignocelulozni supstrati obrađeni toplinom u sušioniku pri dvije različite temperature $T = 121$ i 175 °C i različitoj duljini trajanja $t = 30$ i 90 min, najviši je kumulativni prinos bioplina postignut u uzorku P1 ($491,37$ cm³/g OT), kao i najviši prinos metana ($306,96$ cm³/g OT), u odnosu na kontrolni uzorak A koji je sadržavao neobrađenu kukuruzovinu, ali i u odnosu na sve ostale eksperimentalne uzorke (Slika 16b). Također, prinosi bioplina i metana u uzorku P1 pokazali su statistički značajnu razliku u odnosu na kontrolni uzorak A u smislu povećanja prinosa bioplina i metana (Tablica 22). Prinos bioplina bio je za 6 % viši, a prinos metana za 9 % viši u uzorku P1 u odnosu na kontrolni uzorak A u kojem su ostvareni prinos bioplina od $459,07$ cm³/g OT i prinos metana od $279,45$ cm³/g OT. U uzorcima R1 i V1 također su utvrđeni viši prinosi bioplina (za 5 i 3 %), kao i viši prinos metana u uzorku L1 (za 0,4 %) u odnosu na kontrolni uzorak C, no između navedenih uzoraka nije utvrđena statistički značajna razlika. Menardo i sur. (2012) navode niži prinos metana nakon anaerobne kodigestije neobrađene kukuruzovine (246 cm³/g OT), dok se prinos metana kukuruzovine obrađene pri $T = 120$ °C i $t = 30$ min nije znatno razlikovao od onoga ostvarenog ovim istraživanjem (272 cm³/g OT). Nadalje, u uzorku T1 utvrđeni su znatno niži kumulativni prinosi bioplina i metana, za 23 i 22 % niži u odnosu na kontrolni uzorak A (Tablica 22). Uzorak T1 obrađen je pri $T = 175$ °C i t

= 90 min što je utjecalo na nastanak Maillardovih reakcija, odnosno nastanak spojeva koji su djelovali inhibitorno na proces anaerobne kodigestije (Slika 16b). Tijekom cijelog procesa uzorak T1 imao je nižu dnevnu proizvodnju bioplina u odnosu na sve ostale uzorke koji su sadržavali kukuruzovinu, uključujući i kontrolni uzorak A.

Sastav bioplina u svim uzorcima bio je podjednak (metan: 60,6 - 63,5 %, dušik: 1,5 - 2,6 % i ugljikov dioksid: 26,8 - 30,9 %), iz čega se može zaključiti da uvjeti predobrade nisu značajno utjecali na sastav proizvedenog bioplina.

Postoji poveznica između rezultata prinosa bioplina i metana i razgradnje organske tvari unutar uzoraka koji su sadržavali toplinski obrađenu kukuruzovinu. Naime, u usporedbi sa ostalim uzorcima iz iste skupine, najviši je postotak razgradnje organske tvari utvrđen u uzorku P1. U usporedbi s kontrolnim uzorkom A, u uzorku je P1, nakon toplinske obrade, utvrđen viši udio ukupnih lignoceluloznih komponenti (celuloze, hemiceluloze i lignina) za 9,2 % udjela u suhoj tvari. Produljenjem vremena obrade ($t = 90$ min) u uzorku T1 dolazi do razgradnje hemiceluloze (10,6 %) i vrlo značajnog povećanja udjela lignina (za 61,3 %) (Tablica 40). Hesami i sur. (2015) su također u istraživanju, u kojem su hidrotermički obradili stabljike suncokreta pri $T = 140$ i 160 °C, zabilježili povećanje udjela lignina koje pripisuju efektu topljivosti hemiceluloze, odnosno pojavi da se tijekom toplinske obrade supstrata znatno veći udio holoceluloze razgradi u usporedbi sa udjelom razgrađenog lignina. Monlau i sur. (2012) također su zabilježili povećanje udjela lignina prilikom obrade stabljika suncokreta pri $T = 170$ °C i $t = 60$ min. Nadalje, koncentracija šećera fruktoze, glukoze i saharoze je u uzorku P1 smanjena za više od 50 %, no koncentracija ksiloze povećana je za 11,1 %. U uzorku T1 koncentracija svih šećera značajno je smanjena, fruktoza i glukoza za oko 99 %, a saharoza i ksiloza bile su ispod granice detekcije. U uzorku T1 došlo je do djelomične inhibicije procesa što je vidljivo po utvrđenim prinosisima bioplina i metana, a prema analizi sastava šećera jasno je da je tome uzrok razgradnja ksiloze do inhibitornih spojeva poput HMF-a. U uzorku P1 došlo je do značajnije razgradnje šećera, ali je koncentracija ksiloze povećana uslijed djelomične razgradnje hemiceluloze (Tablica 41).

U skupini uzoraka koji su sadržavali toplinski obrađene uzorke slame soje i stabljika suncokreta nije utvrđena statistički značajna razlika u smislu povećanja prinosa bioplina i metana. U usporedbi sa kontrolni uzorcima C i E (Slike 17 i 18), u uzorcima G1, R1, V1 i N1 utvrđeni su viši prinosi bioplina i metana (do 5 %). Općenito, u uzorcima koji su sadržavali toplinski obrađene stabljike suncokreta utvrđeni su najlošiji rezultati, odnosno stabljike suncokreta su se pokazale kao lignocelulozni supstrat najmanje podložan anaerobnoj razgradnji. No, Antonopoulou i sur. (2010) su u svom istraživanju, u kojem su toplinski obradili slamu suncokreta ($T = 121$ °C i $t = 60$ min) u tlačnoj posudi te ju podvrgli anaerobnoj kodigestiji, ostvarili 13 % viši prinos metana u odnosu na uzorak koji je sadržavao neobrađenu slamu suncokreta.

Optimalna temperatura predobrade supstrata uvelike je uvjetovana vrstom supstrata, veličinom čestica supstrata, udjelom vlage u supstratu koji se obrađuje, ali i načinom toplinske obrade, odnosno uređajem koji se koristi za predobradu. Također, duljina

predobrade može uvelike utjecati na rezultat predobrade (Ferreira i sur. 2013). Naime, tijekom različitog vremena izlaganja supstrata određenoj temperaturi, rezultati predobrade mogu se značajno razlikovati. Nakon anaerobne kodigestije kukuruzovine koja je obrađena pri $T = 175$ °C i $t = 30$ min, utvrđeni su najviši prinosi bioplina i metana u usporedbi sa svim ostalim uzorcima koji su sadržavali toplinski obrađene lignocelulozne supstrate. S druge strane, nakon anaerobne kodigestije kukuruzovine obrađene pri istoj temperaturi, ali uz dulje vrijeme trajanja obrade ($t = 90$ min), utvrđeni su najniži prinosi bioplina i metana u usporedbi sa svim ostalim uzorcima koji su sadržavali toplinski obrađene lignocelulozne supstrate. Ferreira i sur. (2013) proveli su predobradu slame pšenice eksplozijom vrućom parom, koju su naknadno podvrgli anaerobnoj kodigestiji. Najviši je prinos metana ($273 \text{ cm}^3/\text{g OT}$) ostvaren nakon kodigestije uzorka koji je sadržavao slamu pšenice obrađenu pri $T = 220$ °C i $t = 1$ min. Kada je duljina obrade produljena na $t = 5$ min, rezultat kodigestije bio je značajno lošiji ($214 \text{ cm}^3/\text{g OT}$). Također, u uzorku koji je sadržavao slamu pšenice obrađenu pri $T = 170$ °C i $t = 15$ min, ostvaren je prinos metana od $250 \text{ cm}^3/\text{g OT}$. Kada je duljina obrade skraćena na $t = 5$ min, postignut je vrlo nizak prinos metana ($159 \text{ cm}^3/\text{g OT}$). Nadalje, Monlau i sur. (2012) proveli su toplinsku predobradu stabljika suncokreta u autoklavu, koje su potom podvrgli anaerobnoj kodigestiji. Pri temperaturama predobrade $T = 30, 50$ i 80 °C i $t = 24$ h, nije ostvareno povećanje prinosa metana, dok je u uzorku koji je obrađen pri $T = 170$ °C i $t = 60$ min ostvareno povećanje prinosa metana za 12 % u odnosu na uzorak koji je sadržavao neobrađene stabljike suncokreta.

Nakon anaerobne kodigestije lignoceluloznih supstrata obrađenih toplinom, provedena je anaerobna kodigestija lignoceluloznih supstrata obrađenih električnim poljem uz primjenu napona $U = 200 - 365$ V, 1,16 - 1,24 kV i 3,00 - 3,10 kV i različitoj duljini trajanja obrade. Parametri pri kojima su supstrati obrađeni, određeni su prema dostupnoj literaturi i prema rezultatima preliminarnih istraživanja, ali i sukladno mogućnostima uređaja koji su bili dostupni u ovom istraživanju. Žderić i sur. (2013) kao i Ersus i sur. (2010) navode kako stupanj dezintegracije tkiva snažno ovisi o duljini obrade i primijenjenoj jakosti električnog polja, i to na način da je pri nižoj jakosti električnog polja neophodno dulje vrijeme predobrade i obratno. U ovom istraživanju su prema tome supstrati obrađeni pri nižoj jakosti električnog polja tijekom duljeg vremena, odnosno pri višoj jakosti električnog polja tijekom kraćeg vremena.

Iz provedenih preliminarnih istraživanja zaključeno je da su sitne frakcije lignoceluloznih supstrata općenito pogodnije za električnu obradu te da su nakon obrade podložnije anaerobnoj razgradnji u odnosu na krupne frakcije supstrata. Krupna frakcija stabljika suncokreta u preliminarnim istraživanjima se pokazala kao loš supstrat za obradu jer nakon obrade nisu utvrđeni nikakvi pokazatelji razgradnje te je stoga u daljnjem istraživanju korištena samo sitna frakcija.

Stanična struktura kukuruzovine bila je, u usporedbi sa staničnom strukturom slame soje i stabljika suncokreta, najmanje otporna na utjecaj električnog polja te su u sitnoj frakciji kukuruzovine utvrđene i najveće promjene lignoceluloznog sastava, kao i najviši prinosi bioplina i metana. Najveće povećanje prinosa bioplina (za 18 %) i metana (za 16 %) u

usporedbi s kontrolnim uzorkom, ostvareno je u uzorku H2 (koji je sadržavao sitnu frakciju kukuruzovine obrađenu pri $E = 0,94 - 1,66$ kV/cm i $t = 10$ min). Nakon anaerobne kodigestije uzorka M2 (koji je sadržavao sitnu frakciju kukuruzovine obrađenu pri $E = 0,94 - 1,66$ kV/cm i $t = 30$ min) utvrđeno je niže povećanje prinosa bioplina (za 13 %) i metana (za 10 %) u odnosu na kontrolni uzorak A (Tablica 25). Još niže povećanje prinosa bioplina i metana utvrđeno je u uzorcima F3 (za 7 i 7%) i G4 (za 2 i 3 %). Uzorak F3 sadržavao je sitnu frakciju kukuruzovine obrađenu pri $E = 5,42 - 5,79$ kV/cm i $t = 40$ s, a uzorak G4 sitnu frakciju kukuruzovine obrađenu pri $E = 5,42 - 5,79$ kV/cm i $t = 3$ min. Dakle, obrada sitne frakcije kukuruzovine primjenom električnog polja niže jakosti (uzorak H2) rezultirala je najvećim poboljšanjem procesa anaerobne kodigestije. S produljenjem vremena obrade (uzorak M2), prinosi bioplina i metana bili su niži u odnosu na prinose dobivene nakon kraćeg vremena obrade supstrata. Nadalje, povećanjem jakosti električnog polja na $E = 5,42 - 5,79$ kV/cm (uzorak F3) prinosi bioplina i metana nakon anaerobne kodigestije bili su još niži (Tablica 31), a produljenje vremena obrade pri navedenom polju (uzorak G4) rezultiralo je u konačnici najnižim prinosom bioplina i metana u odnosu na prinose ostalih prethodno navedenih uzoraka (Tablica 35). Također, treba navesti i da su nakon anaerobne kodigestije uzorka F2, koji je sadržavao obrađenu sitnu frakciju kukuruzovine pri $E = 0,94 - 1,66$ kV/cm i $t = 5$ min, ostvareni viši prinosi bioplina i metana u odnosu na kontrolni uzorak A, no nisu bili statistički značajni. Pri električnom polju niže jakosti duljina obrade $t = 5$ min očito nije bila dovoljna da bi došlo do znatnije razgradnje supstrata (Tablica 25).

Parametri dobiveni analizom razgradnje organske tvari nakon provedene anaerobne kodigestije u skladu su sa povećanjem prinosa bioplina i metana. Naime, nakon anaerobne kodigestije uzorka H2 i M2 utvrđen je najveći postotak razgradnje sva tri parametra koji su pokazatelji razgradnje organske tvari (OT, ukupni organski ugljik i KPK) u odnosu na ostale uzorke koji su sadržavali obrađenu sitnu frakciju kukuruzovine (Slika 40).

Nakon anaerobne kodigestije eksperimentalnih uzoraka koji su sadržavali krupnu frakciju kukuruzovine utvrđeni su također viši prinosi bioplina i metana u odnosu na kontrolni uzorak B, no između prinosa nije utvrđena statistički značajna razlika. Kao i u slučaju sitne frakcije, i nakon anaerobne kodigestije uzorka koji su sadržavali krupnu frakciju kukuruzovine, najviši prinos bioplina i metana (7 i 7 % viši u odnosu na kontrolni uzorak B) utvrđen je u uzorku koji je obrađen pri $E = 0,67 - 1,19$ kV/cm i $t = 10$ min (uzorak L2), a dulje vrijeme obrade ($t = 30$ min) rezultiralo je nižim prinosima bioplina i metana (4 i 5 % viši u odnosu na kontrolni uzorak B) (uzorak N2) (Tablica 25).

U uzorcima sitne i krupne frakcije slame soje također su utvrđene promjene u lignoceluloznom sastavu nakon obrade električnim poljem, no bile su manjeg obujma. Sukladno tome, i rezultati anaerobne kodigestije bili su lošiji u usporedbi s rezultatima dobivenim nakon anaerobne kodigestije sitne frakcije kukuruzovine. Osim toga, obradom krupne frakcije slame soje električnim poljem nakon anaerobne kodigestije ostvareni su viši prinosi bioplina i metana u odnosu na prinose ostvarene kodigestijom obrađene sitne frakcije slame soje.

Uzorci sitne frakcija slame soje obrađeni pri nižoj jakosti električnog polja $E = 0,99 - 1,75$ kV/cm i pri $t = 10$ i 40 min (uzorci P2 i N4) te višoj jakosti električnog polja $E = 5,71 - 6,11$ kV/cm i pri $t = 20$ s i 3 min (uzorci G3 i M4) su nakon anaerobne kodigestije dali statistički značajan viši prinos bioplina u usporedbi s kontrolnim uzorkom C. Statistički značajno viši prinos metana utvrđen je u uzorcima G3 i N4 u usporedbi s kontrolnim uzorkom C. Najveće povećanje prinosa bioplina i metana (za 6 i 5 %) utvrđeno je u uzorku G3 (Tablice 22, 32 i 37). Unutar skupine uzoraka koji su sadržavali krupnu frakciju slame soje, statistički značajan i najviši je prinos bioplina i metana (viši za 12 i 17 % u odnosu na kontrolni uzorak D) ostvaren nakon anaerobne kodigestije uzorka T2 koji je sadržavao krupnu frakciju slame soje obrađenu pri $E = 0,76 - 1,35$ kV/cm i $t = 30$ min (Tablica 22).

Parametri dobiveni analizom razgradnje organske tvari nakon provedene anaerobne kodigestije, u skladu su s povećanjem prinosa bioplina i metana. U navedenim uzorcima (G3, N4 i T2) unutar skupine utvrđen je najviši postotak razgradnje analiziranih parametara, izuzev uzorka P2 u kojem je utvrđen najviši postotak razgradnje OT.

U eksperimentalnim uzorcima koji su sadržavali obrađenu sitnu frakciju stabljika suncokreta općenito su utvrđeni najlošiji rezultati nakon obrade supstrata (najniži stupanj razgradnje lignoceluloznih komponenti i najniža koncentracija šećera) kao i nakon provedene anaerobne kodigestije (niski prinosi bioplina i metana). Najviši prinos bioplina i metana (viši za 7 i 9 % u usporedbi sa kontrolnim uzorkom E) koji se ujedno i jedini statistički značajno razlikovao od kontrolnog uzorka E, utvrđen je u uzorku V2 koji je obrađen električnim poljem pri $E = 0,90 - 1,60$ kV/cm i $t = 30$ min. U uzorku V2 nakon anaerobne kodigestije utvrđen je i viši stupanj razgradnje organske tvari u usporedbi s kontrolnim uzorkom E. U uzorcima koji su sadržavali stabljike suncokreta obrađene električnim poljem više jakosti nije utvrđena promjena u prinosu bioplina i metana nakon anaerobne kodigestije.

Nakon provedene anaerobne kodigestije lignoceluloznih supstrata obrađenih električnim poljem i analize sastava proizvedenog bioplina utvrđen je podjednak sastav plinova u svim uzorcima (dušik: $2 - 6,6$ %, metan: $59,4 - 65,1$ %, i ugljikov dioksid: $24,2 - 28,4$ %), iz čega se može zaključiti kako obrada primjenom različite jakosti električnog polja pri različitim vremenima obrade nije utjecala na sastav bioplina.

Lindmark i sur. (2014) proveli su istraživanje u kojem su električnim poljem (pri $E = 48$ i 96 kV) obradili silažnu smjesu trave i djeteline koju su potom podvrgli anaerobnoj kodigestiji. Uzorak koji je sadržavao silažu obrađenu električnim poljem $E = 96$ kV/cm rezultirao je 16 % višim prinosom bioplina u odnosu na uzorak koji je sadržavao neobrađeni uzorak silaže. Autori su primijenili vrlo snažno električno polje za obradu uzoraka, značajno više od jakosti polja istraživanih u ovom radu.

Prilikom statističke obrade rezultata prinosa bioplina i metana eksperimentalnih uzoraka u obzir su uzete i srednje (prosječne) vrijednosti prinosa bioplina i metana izračunate nakon završetka anaerobne kodigestije. Cilj je bio utvrditi je li neophodno prilikom provedbe kodigestije u kojoj se koriste isti supstrati uvijek pripremiti novi kontrolni uzorak ili je

moguće koristiti rezultate prinosa bioplina i metana dobivene nakon provedenih prethodnih istraživanja.

Rezultati statističke obrade, u kojoj su korištene prosječne vrijednosti prinosa bioplina i metana, u najviše slučajeva međusobno se značajno razlikuju od rezultata dobivenih nakon statističke obrade u kojoj su korištene izmjerene vrijednosti prinosa bioplina i metana. Uzrok tome jesu odstupanja u kemijskom sastavu gnojovke te još neki drugi faktori koji utječu na svojstva gnojovke o kojima je već prethodno bilo riječi (poglavlje 5.1.). Upravo iz tog razloga važno je uvijek ponovo utvrditi kemijski sastav gnojovke i pripremiti nove kontrolne uzorke za proces anaerobne kodigestije.

5.4. Određivanje udjela lignoceluloznih komponenti i koncentracije topljivih šećera u obrađenim lignoceluloznim supstratima

Kemijskom su analizom sastava lignoceluloznih komponenti i koncentracije topljivih šećera utvrđene promjene u kemijskoj strukturi nastale nakon toplinske obrade sitne frakcije kukuruzovine. Nakon provedene toplinske i obrade električnim poljem, u uzorcima koji su sadržavali sitnu frakciju kukuruzovine, utvrđen je viši udio ukupnih lignoceluloznih komponenti u suhoj tvari. U pravilu je dulje vrijeme obrade utjecalo na povećanje udjela lignoceluloznih komponenti u suhoj tvari supstrata. Udio lignina smanjen je u uzorcima F3 i G3 (za 2,92 i 5,59 %) u kojim su lignocelulozni supstrati obrađeni električnim poljem uz primjenu višeg napona ($U = 1,16 - 1,24$ kV). Koncentracija topljivih šećera nakon toplinske obrade lignoceluloznih supstrata značajno je smanjena, izuzev u uzorku P1 u kojem je utvrđeno značajno povećanje udjela ksiloze (za 88,89 %). Koncentracija topljivih šećera nakon obrade lignoceluloznih supstrata električnim poljem je povećana, izuzev udjela fruktoze i glukoze u uzorku G4. Duljina obje metode predobrade djelovala je obrnuto proporcionalno na koncentraciju šećera u suhoj tvari supstrata - s duljim trajanjem obrade koncentracija šećera u uzorku bila je manja.

Kemijskom analizom sastava krupne frakcije kukuruzovine utvrđeno je povećanje udjela lignoceluloznih komponenti i smanjenje koncentracije topljivih šećera, izuzev fruktoze i glukoze u uzorku N2, čija je koncentracija povećana za 3,34 i 2,68 % u usporedbi s kontrolnim uzorkom B. Smanjenje koncentracije topljivih šećera očito je utjecalo na niže prinose bioplina i metana u odnosu na uzorke koji su sadržavali sitnu frakciju kukuruzovine (Tablica 40).

Kemijskom analizom sastava lignoceluloznih komponenti i koncentracije topljivih šećera u toplinski obrađenim uzorcima sitne frakcije slame soje utvrđeno je povećanje lignoceluloznih komponenti u svim uzorcima, izuzev uzoraka G1 i R1 u kojima je utvrđen smanjeni udio hemiceluloze nakon predobrade u usporedbi s kontrolnim uzorkom C. Koncentracija topljivih šećera fruktoze i glukoze nakon obrade lignoceluloznih supstrata je smanjena, kao i koncentracija saharoze u uzorku G1 koja je bila ispod granice detekcije. U svim ostalim uzorcima utvrđen je viši udio šećera saharoze i ksiloze što je rezultat razgradnje hemiceluloze.

Na temelju dobivenih rezultata kemijske analize lignoceluloznih komponenti i koncentracije topljivih šećera nije moguće utvrditi pravilnost u utjecaju jakosti električnog polja i duljine obrade na sastav sitne frakcije slame soje. U uzorcima koji su sadržavali sitnu frakciju slame soje nakon predobrade utvrđen je niži udio lignina (za oko 3 %), što je utjecalo na veću dostupnost anaerobnih mikroorganizama celulozi i hemicelulozi. Razlika između uzoraka utvrđena je u udjelu fruktoze čija je koncentracija nakon predobrade najviše povećana u uzorku G3 (za gotovo 11 %) te u koncentraciji glukoze koja je neznatno povećana u uzorku G3. Saharoza i ksiloza nisu detektirane niti u jednom uzorku.

Nakon kemijske analize sastava lignoceluloznih komponenti i šećera u uzorku T2 i provedene predobrade utvrđena je gotovo 100 %-tna razgradnja hemiceluloze, niži udio celuloze i viši udio lignina (za oko 5 %). Zanimljivo je da, unatoč vrlo značajnoj razgradnji holoceluloze, nije značajno povećan udio lignina. Osim toga, očito su uvjeti predobrade bili povoljni za razgradnju supstrata jer je značajan udio hemiceluloze razgrađen do fermentabilnih šećera te je koncentracija fruktoze i saharoze povećana za više od 30 % (Tablica 41).

Kemijskom analizom sastava lignoceluloznih komponenti obrađenih stabljika suncokreta utvrđeno je smanjenje njihovih udjela osobito nakon obrade električnim poljem. Izuzetak je povećani udio hemiceluloze (za 47,60 %) u uzorku V2. Nakon toplinske obrade stabljika suncokreta utvrđeno je povećanje koncentracije svih topljivih šećera, kao i nakon obrade električnim poljem, izuzev koncentracije saharoze u oba uzorka (V2 i Z4) i ksiloze u uzorku Z4. Najveće povećanje koncentracije topljivih šećera utvrđeno je u uzorku V2. Očito je razgradnja lignina povoljno utjecala na dostupnost hemiceluloze čijom su razgradnjom nastali jednostavni spojevi, odnosno topljivi šećeri (Tablica 42).

Kumar i sur. (2011) su uzorke prosa i piljevine obradili različitim jakostima električnog polja pri $E = 1, 2,5, 5, 8$ i 10 kV/cm s ciljem praćenja strukturnih promjena u supstratu. U uzorcima prosa utvrđene su strukturne promjene nakon obrade električnim poljem jakosti više od $E = 8$ kV/cm, a u uzorcima piljevine pri $E = 10$ kV/cm.

Lebovka i sur. (2001) navode umjereno snažno električno polje u rasponu od $E = 0,5$ do 5 kV/cm kao optimalni raspon za obradu biljnog tkiva. Ersus i sur. (2010) navode da su primjenom jakosti električnog polja od $E = 0,5$ kV/cm utvrđena najveća oštećenja tkiva luka. Drugi autori također navode kako pri rasponu od $E = 0,015$ i $0,2$ kV/cm nastaju manja oštećenja tkiva krumpira, jabuka i ribe, dok primjenom više jakosti električnog polja u rasponu između $E = 0,4$ i $0,8$ kV/cm nastaju značajnija oštećenja tkiva navedenih supstrata (Angersbach i sur. 2000). Evidentno je da će u supstratima nižeg lignoceluloznog udjela nastati oštećenja tkiva već pri nižoj jakosti električnog polja, dok će u lignoceluloznim supstratima (poput žetvenih ostataka korištenih u ovom istraživanju) znatnija oštećenja nastati pri višoj jakosti električnog polja.

5.5. Snimke lignoceluloznih supstrata prije i nakon provedene obrade električnim poljem utvrđene analizom pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa

Pomoću SEM snimki utvrđene su morfološke (kvalitativne) promjene na površini lignoceluloznih supstrata nastalih nakon obrade električnim poljem. Pomoću SEM snimki moguće je uočiti površinske erozije, razgradnju i relokalizaciju staničnih komponenti te su izvrstan izvor „dokaza“ (uz kemijsku analizu obrađenog supstrata) staničnih promjena nastalih nakon provedene predobrade (Karimi i Taherzadeh, 2016). Slike 67a i b prikazuju neobrađenu sitnu frakciju kukuruzovine kompaktne građe čija površina izgleda glatko, a podijeljena je u snopove fibrila koji nakon obrade postaju mekani i nestabilni pa dolazi do puknuća i nastanka pora (Slike 67c i d).

Na Slici 68a prikazana je neobrađena sitna frakcija slame soje na kojoj se vide uređeni neoštećeni snopovi vlakana. Uslijed obrade na površini supstrata nastaju pukotine (Slike 68b i c) te heterogena površina s narušenom staničnom strukturom na kojoj se vide svijeni i izobličeni krajevi snopova vlakana (Slika 68d).

Iz SEM snimki, usporedbom sa kontrolnim uzorkom (Slika 69a i b), mogu se uočiti pukotine nastale primjenom električnog polja te unutrašnjost strukture supstrata (Slike 69c i d) koja je nakon obrade postala dostupna anaerobnim mikroorganizmima što je rezultiralo višim prinosima bioplina i metana.

5.6. Energetska bilanca

U pogledu utrošene i proizvedene energije, nakon provedene toplinske predobrade sitne frakcije kukuruzovine koja je potom podvrgnuta anaerobnoj kodigestiji izračunom je utvrđena negativna bilanca. Naime, izračunato je da je 6,5 % više energije utrošeno za toplinsku predobradu supstrata, nego je energije proizvedeno u obliku metana nakon anaerobne kodigestije istog supstrata. No, unatoč tome, ovakav način iskorištavanja lignoceluloznog supstrata ne treba odbaciti. U bioplinskom postrojenju energija proizvedena u vidu bioplina pohranjena je u metanu i može se koristiti u elektranama i toplinama ili CHP (kogeneracijsko postrojenje koje proizvodi toplinu i struju) postrojenjima. Učinkovitost kogeneracijskog postrojenja moguće je povećati ako se proizvedena toplina koristi odmah za primjerice zagrijavanje digestora, sušenje žitarica, sušenje drvene biomase koja se koristi kao gorivo i dr. Osim toga, proizvedenu je toplinu moguće koristiti i za toplinsku predobradu žetvenih ostataka (npr. kukuruzovine) pri čemu nije potrebno koristiti dodatnu energiju iz mreže. Primjerice, Njemačka, koja je zemlja s visoko razvijenim tržištem bioplina, je u Zakon o energiji iz obnovljivih izvora iz 2012. godine uvrstila obvezujuće korištenje toplinske energije iz kogeneracija na biomasu s minimalnom učinkovitošću od 60 %. Ispunjavanjem ovog uvjeta stječe se pravo na otkup proizvedene električne energije u kogeneracijskom postrojenju. Primjeri korištenja toplinske energije jesu: grijanje, opskrba toplom vodom ili hlađenje zgrada, korištenje za industrijsku procese, grijanje poljoprivrednih objekata za uzgoj i držanje životinja, grijanje staklenika za uzgoj i razmnožavanje biljaka, korištenje za dezinfekciju i pasterizaciju fermentacijskih ostataka i dr. (Kulišić, 2013).

Također, ono što je veoma važno istaknuti je da se kukuruzovina (kao i sve vrste žetvenih ostataka odnosno lignoceluloznih supstrata) tijekom anaerobne kodigestije ne mogu u potpunosti razgraditi tako da nerazgrađeni dio supstrata zaostaje u obliku digestata koji je poznat kao visokovrijedno organsko gorivo. U ovom slučaju nerazgrađeni ostaci kukuruzovine bili bi vraćeni u tlo kao izvor organske tvari koja ujedno poboljšava i kvalitetu i produktivnost tla. Na taj je način zatvoren ciklus kruženja tvari i energije u prirodi.

Nakon predobrade lignoceluloznih supstrata električnim poljem te provedbe procesa anaerobne kodigestije smjese obrađenih lignoceluloznih supstrata i goveđe gnojovke, utvrđena je pozitivna energetska bilanca za različite uvjete predobrade i za sve tri vrste lignoceluloznih supstrata (Tablica 43).

Pozitivna je energetska bilanca ostvarena nakon anaerobne kodigestije lignoceluloznih supstrata obrađenih nižom i višom jakosti električnog polja, a općenito je obrada nižom jakosti električnog polja rezultirala učinkovitijim procesom. Za razliku od utroška energije za obradu supstrata toplinom, tijekom obrade supstrata električnim poljem utrošena je znatno manja količina energije. Predobradom te anaerobnom kodigestijom kukuruzovine ostvarena je općenito viša energetska dobit u usporedbi sa slamom soje i stabljikama suncokreta.

Pri obradi lignoceluloznih supstrata električnim poljem slabije jakosti pozitivna je energetska bilanca ostvarena nakon anaerobne kodigestije obrađene kukuruzovine. Nakon obrade sitne frakcije kukuruzovine u trajanju od $t = 10$ i 30 min te procesa anaerobne kodigestije, ostvarena je pozitivna energetska bilanca od $E_{uk.} = + 10,50$ i $+ 13,30$ kWh t^{-1} . Pri istim uvjetima obrade krupne frakcije kukuruzovine (uzorci N2 i L2) također je ostvarena pozitivna energetska bilanca ali nižeg iznosa $E_{uk.} = + 2,18$ i $+ 0,35$ kWh t^{-1} . Iz ostvarene se energetske dobiti može zaključiti kako je nakon obrade sitne frakcije kukuruzovine električnim poljem slabije jakosti moguće ostvariti učinkovitiji proces proizvodnje bioplina. Osim toga, produljenjem vremena obrade ($t = 30$ min) ostvarena je viša energetska bilanca ($E_{uk.} = + 13,30$ kWh t^{-1}) nakon anaerobne kodigestije i sitne i krupne frakcije kukuruzovine. Iz dobivenih se rezultata može zaključiti kako je u objema frakcijama kukuruzovine produljenje vremena obrade utjecalo direktno proporcionalno na pozitivnu energetska bilancu, tj. s produljenjem vremena obrade ostvaren je viši iznos energetske bilance u usporedbi sa kraćim vremenom obrade.

Osim na sitnu i krupnu frakciju kukuruzovine, obrada električnim poljem slabije jakosti imala je pozitivan utjecaj i na prinose bioplina i metana nakon anaerobne kodigestije sitne i krupne frakcije slame soje i stabljika suncokreta. Najviša je energetska dobit ($E_{uk.} = + 8,32$ kWh t^{-1}) ostvarena nakon obrade krupne frakcije slame soje električnim poljem slabije jakosti i duljeg vremena obrade, $t = 30$ min (uzorak T2). Nakon obrade sitne frakcije slame soje električnim poljem slabije jakosti također je ostvarena pozitivna energetska bilanca ali nižeg iznosa (uzorak P2 obrađen pri $t = 10$ min rezultirao je $E_{uk.} = + 0,58$ kWh t^{-1} , a uzorak N4 obrađen pri $t = 40$ min rezultirao je $E_{uk.} = + 0,003$ kWh t^{-1}). Produljenje vremena obrade rezultiralo je nižim iznosom energetske bilance.

Nakon obrade stabljika suncokreta električnim poljem slabije jakosti i trajanju obrade od $t = 30$ min te anaerobne kodigestije ostvarena je pozitivna energetska bilanca ukupnog procesa od $E_{uk.} = + 15,25 \text{ kWh}^{-1}$.

Pozitivna je energetska bilanca ostvarena nakon anaerobne kodigestije sitne frakcije kukuruzovine i slame soje i Nakon obrade lignoceluloznih supstrata električnim poljem više jakosti. Energetska je dobit od $E_{uk.} = 11,45$ i $5,19 \text{ kWh}^{-1}$ ostvarena nakon obrade sitne frakcije kukuruzovine pri duljini obrade od $t = 40$ s i 3 min. Znatno kraćim vremenom obrade sitne frakcije kukuruzovine ostvarena je gotovo 50 % viša ukupna energetska bilanca. Energetska je dobit od $E_{uk.} = 14,95 \text{ kWh}^{-1}$ ostvarena nakon obrade sitne frakcije slame soje pri $t = 20$ s.

6. ZAKLJUČCI

U ovom je radu istraživana utjecaj dodatka lignoceluloznih supstrata (kukuruzovine, slame soje i stabljika suncokreta) goveđoj gnojovki na prinos bioplina i metana tijekom šaržne termofilne anaerobne kodigestije. S ciljem unaprjeđenja procesa anaerobne kodigestije supstrati su obrađeni na dva načina: a) toplinom i b) električnim poljem.

Budući da su među tri najzastupljenije kulture, u svijetu se godišnje proizvedu velike količine žetvenih ostataka nakon žetve kukuruza, soje i suncokreta. Prema dostupnim podacima izračunato je da je za period od dvije godine (2014. – 2015.) tehnički potencijal (količina koja se može koristiti za proizvodnju bioenergije) kukuruza 212 milijuna t, soje gotovo 67 milijuna t i suncokreta gotovo 3 i pol milijuna t. Izračun za Hrvatsku obuhvatio je period od 5 godina (2011. - 2015.) te je utvrđen tehnički potencijal kukuruza iznosio 363 793 t, soje 28 693 t i suncokreta 8 385 t. Prema izračunatim podacima može se zaključiti kako je moguće osigurati dovoljne količine žetvenih ostataka za proizvodnju bioenergije tijekom cijele godine.

Unatoč visokim udjelima lignoceluloznih komponenti žetvene ostatke (kukuruzovinu, slamu soje i stabljike suncokreta), moguće je koristiti u procesu anaerobne kodigestije s goveđom gnojovkom.

Toplinskom predobradom i predobradom električnim poljem moguće je razgraditi lignin iz lignoceluloznog materijala, a odabirom odgovarajućih parametara toplinske predobrade i predobrade električnim poljem moguće je poboljšati proces anaerobne kodigestije odnosno povećati prinos bioplina i metana ovisno o vrsti lignoceluloznog supstrata i ostvariti pozitivnu energetska bilancu ukupnog procesa.

Neobrađena je kukuruzovina pokazala najveći potencijal za proizvodnju bioplina anaerobnom kodigestijom s goveđom gnojovkom u usporedbi s kodigestijom neobrađene slame soje i stabljika suncokreta. Nakon provedene anaerobne kodigestije neobrađene kukuruzovine utvrđeni je prosječni prinos bioplina iznosio 425,15 cm³/g OT, a metana 281,25 cm³/g OT, što je 7 i 9 % više u odnosu na prinose ostvarene nakon anaerobne kodigestije slame soje, odnosno 15 i 17 % više u odnosu na prinose ostvarene nakon anaerobne kodigestije stabljika suncokreta.

Slama soje pokazala je manji potencijal za poboljšanje procesa anaerobne kodigestije s goveđom gnojovkom, u odnosu na potencijal kukuruzovine. Nakon provedene anaerobne kodigestije neobrađene slame soje, utvrđeni je prosječni prinos bioplina iznosio 394,46 cm³/g OT, a metana 254,60 cm³/g OT.

Općenito, stabljike suncokreta pokazale su najmanji potencijal za poboljšanje procesa anaerobne kodigestije s goveđom gnojovkom. Nakon provedene anaerobne kodigestije neobrađenih stabljika suncokreta utvrđeni je prosječni prinos bioplina iznosio je 357,91 cm³/g OT, a metana 231,65 cm³/g OT.

Najviši je prinos bioplina i metana (za 6 i 9 % viši u odnosu na uzorak koji je sadržavao neobrađenu kukuruzovinu) ostvaren anaerobnom kodigestijom toplinski obrađene kukuruzovine pri $T = 175\text{ °C}$ i $t = 30\text{ min}$.

Najviši je prinos bioplina i metana (za 5 i 3 % viši u odnosu na uzorak koji je sadržavao neobrađenu slamu soje) ostvaren anaerobnom kodigestijom toplinski obrađene slame soje pri $T = 121\text{ °C}$ i $t = 30\text{ min}$.

Nakon anaerobne kodigestije toplinski obrađenih stabljika suncokreta nije utvrđeno poboljšanje u procesu proizvodnje bioplina, odnosno nisu utvrđeni viši prinosi bioplina i metana.

Nakon anaerobne kodigestije sitne frakcije kukuruzovine obrađene električnim poljem pri $E = 0,94 - 1,66\text{ kV/cm}$ i $t = 10\text{ min}$, ostvaren je najviši prinos bioplina i metana (za 18 i 16 % u odnosu na uzorak koji je sadržavao neobrađenu sitnu frakciju kukuruzovine). Nakon anaerobne kodigestije krupne frakcije kukuruzovine obrađene električnim poljem pri $E = 0,67 - 1,19\text{ kV/cm}$ i $t = 10\text{ min}$ ostvaren je najviši prinos bioplina i metana (7 i 7 % viši u odnosu na kontrolni uzorak koji je sadržavao neobrađenu krupnu frakciju kukuruzovine).

Nakon anaerobne kodigestije sitne frakcije slame soje obrađene električnim poljem pri $E = 5,71 - 6,11\text{ kV/cm}$ i $t = 20\text{ s}$, ostvaren je najviši prinos bioplina i metana (za 6 i 5 % viši u odnosu na uzorak koji je sadržavao neobrađenu sitnu frakciju slame soje). Nakon anaerobne kodigestije krupne frakcije slame soje obrađene električnim poljem pri $E = 0,76 - 1,35\text{ kV/cm}$ i $t = 30\text{ min}$, ostvaren je najviši prinos bioplina i metana (za 12 i 17 % viši u odnosu na kontrolni uzorak koji je sadržavao neobrađenu krupnu frakciju slame soje).

Najviši je prinos bioplina i metana (za 7 i 9 % viši u odnosu na kontrolni uzorak koji je sadržavao neobrađenu sitnu frakciju stabljika suncokreta) ostvaren nakon anaerobne kodigestije sitne frakcije stabljika suncokreta obrađenih električnim poljem pri $E = 0,90 - 1,60\text{ kV/cm}$ i $t = 30\text{ min}$.

Predobradom sitne frakcije kukuruzovine toplinom u sušioniku ($T = 175\text{ °C}$ i $t = 30\text{ min}$) moguće je provesti energetski učinkovit i prihvatljiv proces za proizvodnju bioplina anaerobnom kodigestijom s goveđom gnojovkom. Unatoč visokom utrošku energije za predobradu supstrata te negativnoj energetskoj bilanci ($- 4,58\text{ kWh}^{-1}$) nakon provedene anaerobne kodigestije, ovakav način iskorištavanja kukuruzovine ne treba odbaciti jer je za predobradu moguće koristiti toplinsku energiju proizvedenu kogeneracijom te na taj način izbjeći dodatne troškove koji bi nastali prilikom utroška toplinske energije iz centralne distribucijske toplinske mreže.

Pozitivna je energetska bilanca ostvarena nakon obrade svih triju vrsta lignoceluloznih supstrata električnim poljem.

Najveća je energetska dobit ($E_{\text{uk.}} = + 13,30\text{ kWh}^{-1}$) ostvarena nakon anaerobne kodigestije sitne frakcije kukuruzovine obrađene električnim poljem jakosti $E = 0,94 - 1,66\text{ kV/cm}$ i duljini trajanja obrade $t = 30\text{ min}$, a krupne frakcije kukuruzovine ($E_{\text{uk.}} = + 2,18$

kWh t^{-1}) obrađene električnim poljem jakosti $E = 0,67 - 1,19$ kV/cm i duljini trajanja obrade $t = 30$ min.

Najveća je energetska dobit ($E_{uk.} = + 14,95$ kWh t^{-1}) ostvarena nakon anaerobne kodigestije sitne frakcije slame soje obrađene električnim poljem jakosti $E = 5,71 - 6,11$ kV/cm i duljini trajanja obrade $t = 20$ s, a krupne frakcije slame soje ($E_{uk.} = + 8,32$ kWh t^{-1}) obrađene električnim poljem jakosti $E = 0,76 - 1,35$ kV/cm i duljini trajanja obrade $t = 30$ min.

Energetska dobit od $E_{uk.} = 15,25$ kWh t^{-1} ostvarena je nakon anaerobne kodigestije stabljika suncokreta obrađenih električnim poljem jakosti $E = 0,90 - 1,60$ kV/cm i duljini trajanja obrade $t = 30$ min.

7. POPIS LITERATURE

Aboulfoth AM, El Gohary EH, El Monayeri, OD. 2015. Effect of thermal pretreatment on the solubilization of organic matters in a mixture of primary and waste activated sludge. *JUEE* 9(1):82-88.

Abreu VMN, Abreu PG, Paiva DP, Coldebella A, Jaenisch FRF, Cestonaro T, Silva VS. 2013. Evaluation of soybean straw as litter material in poultry production and substrate in composting of broiler carcasses. U: Soybean - Bio-Active Compounds (Ur.: El-Shemy HA). InTech.

Ahn HK, Sauer TJ, Richard TL, Glanville TD. 2009. Determination of thermal properties of composting bulking materials. *Bioresour Technol* 100:3974-3981.

Akpinar O, Levent O, Sabanci S, Uysal RS, Sapci B. 2011. Optimization and comparison of dilute acid pretreatment of selected agricultural residues for recovery of xylose. *BioResources* 6(4):4103-4116.

Al Seadi T, Rutz D, Prassl H, Köttner M, Finsterwalder T, Volk S, Janssen R 2008. Priručnik za bioplin. Intelligent Energy for Europe, BiG>East Biogas for Eastern Europe.

Amirta R, Tanabe T, Watanabe T, Honda Y, Kuwahara M, Watanabe T. 2006. Methane fermentation of Japanese cedar wood pretreated with a white rot fungus, *Ceriporiopsis subvermispora*. *J Biotechnol* 123:71-77.

Amžić Jelovčić P, Primorac Ž, Škurla I. 2013. Energetska perspektiva Republike Hrvatske s posebnim osvrtom na zaštitu Jadranskog mora. *Zbornik radova Pravnog fakulteta u Splitu* 4(110):823-853.

Angelidaki I. 2002. Environmental Biotechnology 12133. Environment and Resources DTU, Danmarks Tekniske Universitet, Lyngby, Denmark.

Angelidaki I, Ellegaard L. 2003. Codigestion of manure and organic wastes in centralized biogas plants. Status and future trends. *Appl Biochem Biotech* 109(1-3):95.

Angersbach A, heinz V, Knorr D. 2000. Effects of pulsed electric fields on cell membranes in real food systems. *Innovative Food Sci Emerg Technol* 1:135-49.

Antonopoulou G, Stamatelatou K, Lyberatos G. 2010. Exploitation of rapeseed and sunflower residues for methane generation through anaerobic digestion: the effect of pretreatment. *Chem Eng Trans* 20:253-258.

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

Asavasanti S, Ersus S, Ristenpart W, Stroeve P, Barrett DM. 2010. Critical electric field strengths of onion tissues treated by pulsed electric fields. *J Food Sci* 75(7):433-443.

- Aslanzadeh S, Taherzadeh MJ, Horváth IS. 2011. Pretreatment of straw fraction of manure for improved biogas production. *BioResources* 6(4):5193-5205.
- Bajpai P 2016. Pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuel production, Springer, Singapore Pte Ltd.
- Balat M, Balat H. 2009. Biogas as a renewable energy source - a review. *Energ Source Part A* 31(14):1280-1293.
- Banaszak JE, Burrowes P, Daigger G, Enochs MB, Klein AM, Lopez R, Rittmann BE, Schlegel PR. 2008. Focused-pulsed treatment of waste activated sludge: Application to waste biosolids reduction and increased methane production. *Proceedings of the Water Environment Federation, Residuals and Biosolids* 12:104–115.
- Barakat A, Mayer-Laigle C, Solhy A, Arancon RAD, de Vries H, Luque R. 2014. Mechanical pretreatments of lignocellulosic biomass: towards facile and environmentally sound technologies for biofuels production. *RSC* 4:48109-48127.
- Barua VB, Kalamdhad AS. 2017. Effect of various types of thermal pretreatment techniques on the hydrolysis, compositional analysis and characterization of water hyacinth. *Bioresour Technol* 227:147-154.
- Bauer A, Lizasoain J, Theuretzbacher F, Agger JW, Rincón M, Menardo S, Saylor MK, Enguádanos R, Nielsen PJ, Gronauer A, Horn SJ. 2014. Steam explosion pretreatment for enhancing biogas production of late harvested hay. *Bioresour Technol* 166:403–10.
- Behera S, Arora R, Nandhagopal N, Kumar S. 2014. Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass. *Renew Sust Energ Rev* 36:91-106.
- Bénes I, Velić N, Planinić M, Šmogrovičová D, Tišma M. 2013. Utilization of pentosans from sugar beet pulp by different white-rot Fungi. *IPCBEE* 50:94-98.
- Beszédes S, Ábel M, Szabó G, Hodúr C, László Z. 2011. Enhanced enzymatic saccharification of agri-food solid wastes by microwave pretreatment. *ANNALS of F.E.H. - Int J of Eng* 9(3):453-458.
- Biswas R, Ahring BK, Uellendahl H. 2012. Improving biogas yields using an innovative concept for conversion of the fiber fraction of manure. *Water Sci Technol* 66(8):1751-1758.
- Biteco Biogas. URL: <http://www.biteco-energy.com/biogas-yield/>
- Bochmann G, Drosch B, Fuchs W. 2015. Anaerobic Digestion of Thermal Pretreated Brewers' Spent Grains. *Environ Prog Sustain Energy* 34(4):1092-1096.
- Bondesson PM, Galbe M, Zacchi G. 2013. Ethanol and biogas production after steam pretreatment of corn stover with or without the addition of sulphuric acid. *Biotechnol Biofuels* 6:11.

- Borowski S, Domański J, Weatherley L. 2014. Anaerobic co-digestion of swine and poultry manure with municipal sewage sludge. *Waste Manage* 34:513-521.
- Botin JA. 2010. Maintenance management and sustainability: A historical perspective. U: Extracting the science: a century of mining research (Ur.: Brune JF). SME, Colorado, USA.
- Brown D, Shi J, Li Y. 2012. Comparison of solid-state to liquid anaerobic digestion of lignocellulosic feedstocks for biogas production. *Bioresour Technol* 124:379-386.
- Bruni E, Jensen AP, Angelidaki I. 2010. Comparative study of mechanical, hydrothermal, chemical and enzymatic treatments of digested biofibers to improve biogas production. *Bioresour Technol* 101:8713-8717.
- Capári D, Dörgö G, Dallos A. 2016. Comparison of the Effects of Thermal Pretreatment, Steam Explosion and Ultrasonic Disintegration on Digestibility of Corn Stover. *JSDEWES* 4(2):107-126.
- Capuano E, Fogliano V. 2011. Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural (HMF): A review on metabolism, toxicity, occurrence in food and mitigation strategies. *LWT-Food Sci Technol* 44:793-810
- Castrillón L, Fernández-Nava Y, Ormaechea P, Marañón E. 2011. Optimization of biogas production from cattle manure by pre-treatment with ultrasound and co-digestion with crude glycerin. *Bioresour Technol* 102:7845-7849.
- Cavinato C, Fatone F, Bolzonella D, Pavan P. 2010. Thermophilic anaerobic co-digestion of cattle manure with agro-wastes and energy crops: Comparison of pilot and full scale experiences. *Bioresour Technol* 101:545-550.
- Cesaro A, Belgiorno V. 2012. Sonolysis and ozonation as pretreatment for anaerobic digestion of solid organic waste. *Ultrason Sonochem* 20:931-936.
- Chaiyapong P, Chavalparit O. 2016. Enhancement of biogas production potential from *Acacia* leaf waste using alkaline pre-treatment and co-digestion. *J Mater Cycles Waste Manag* 18(3):427-436.
- Chandra R, Takeuchi H, Hasegawa T, Kumar R. 2012. Improving biodegradability and biogas production of wheat straw substrates using sodium hydroxide and hydrothermal pretreatments. *Energy* 43(1):273-282.
- Chen C, Smye SW, Robinson MP, Evans JA. 2006. Membrane electroporation theories: a review. *Med Biol Eng Comput* 44:5-14.
- Chen Y, Cheng JJ, Creamer KS. 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresour Technol* 99:4044-4064.
- Choi H, Jeong SW, Chung Y. 2006. Enhanced anaerobic gas production of waste activated sludge pretreated by pulse power technique. *Bioresour Technol* 97:198-203.

- Corbeels M, Hofman G, Van Cleemput O. 2000. Nitrogen cycling associated with the decomposition of sunflower stalks and wheat straw in a Vertisol. *Plant Soil* 218:71-82.
- Corbeels M, Hofman G, Van Cleemput O. 1999. Simulation of net N immobilisation and mineralisation in substrate-amended soils by the NCSOIL computer model. *Biol Fertil Soils* 28:422-430.
- Costa AG, Pinheiro GC, Pinheiro FGC, Dos Santos AB, Santaella ST, Leitão RC. 2014. The use of thermochemical pretreatments to improve the anaerobic biodegradability and biochemical methane potential of the sugarcane bagasse. *Chem Eng J* 248:363-372.
- Ćosić B, Stanić Z, Duić N. 2011. Geographic distribution of economic potential of agricultural and forest biomass residual for energy use: Case study Croatia. *Energy* 36:2017-2028.
- Čater M, Zorec M, Logar RM. 2014. Methods for improving anaerobic lignocellulosic substrates degradation for enhanced biogas production. *Springer Science Reviews* 2:51-61.
- Das A, Mondal C. 2015. Comparative Kinetic Study of Anaerobic Treatment of Thermally Pretreated Source-Sorted Organic Market Refuse.
- Das A, Mondal C, Roy S. 2015. Pretreatment Methods of Ligno-Cellulosic Biomass: A Review. *J Eng Sci Tech Rev* 8(5):141-165.
- De Vito F. 2006. Application of PEF Techniques in Food Processing. Doktorski rad. Salerno: University of Salerno.
- Deepanraj B, Sivasubramanian V, Jayaraj S. Enhancement of biogas production by pretreatment: A review, 4th International Conference on Advances in Energy Research, Indian Institute of Technology Bombay, Mumbai, India, 2013.
- Demirer GN, Chen S. 2005. Two-phase anaerobic digestion of unsecreened dairy manure. *Process Biochem* 40:3542-3549.
- Dinucio E, Balsari P, Gioelli F, Menardo S. 2010. Evaluation of the biogas productivity potential of some Italian agro-industrial biomasses. *Bioresour Technol* 101:3780-3783.
- Dominiš Ž. 2006. Posljedice stupanja na snagu Protokola iz Kyota. *Naše more* 53(3-4):125-139.
- Dundović J, Krička T. 2007. Energetska uporaba šumske i poljoprivredne biomase u Republici Hrvatskoj. U: Matic, S. (Ur.) Zbornik radova: znanstveni skup Poljoprivreda i šumarstvo kao proizvođači obnovljivih izvora energije. Zagreb: Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, str. 53-61.
- Dupont C, Chiriack R, Gauthier G, Toche F. 2013. Heat capacity measurements of various biomass types and pyrolysis residues. *Fuel* 115:644-651.

EBA - European Biogas Association, Lukas, P: Potential biomethane production in Europe - The role of renewable gases in a smart low-carbon energy system. European Sustainable Energy Week, 15. lipnja, 2016, Brussels.

Elbeshbishy E, Nakhla G. 2011. Comparative study of the effect of ultrasonication on the anaerobic biodegradability of food waste in single and two-stage systems. *Bioresour Technol* 102:6449-6457.

EN13037: Determination of pH. 1999. (2011.)

EN13039: Determination of organic matter content and ash. 1999. (2011.)

EN13654-1: Determination of Kjeldahl Nitrogen in soil, biowaste and sewage sludge.

Ersus S, Oztop MH, McCarthy MJ, Barrett M. 2010. Disintegration efficiency of pulsed electric field induced effects on onion (*Allium cepa* L.) tissues as a function of pulse protocol and determination of cell integrity by ¹H-NMR relaxometry. *J Food Sci* 75(7):444-452.

EurObserv'ER 2014. Biogas Barometer 2014. URL: <https://www.eurobserv-er.org/biogas-barometer-2014/> (stranica posjećena: 26. veljače 2017).

European Commission EC - Energy. URL: <https://ec.europa.eu/energy/en/topics/renewable-energy/biofuels> (stranica posjećena: 9. ožujka, 2017).

Fabulić Ruszkowski M, Radošević M, Marčec-Rahelić N, Telen S. 2007. Biogoriva i INA. U: Krajač T. (Ur.) Zbornik radova: 2. stručni skup s međunarodnim sudjelovanjem . Obnovljivi izvori energije u Republici Hrvatskoj (energija biomase, bioplina i biogoriva). Zagreb: Hrvatska gospodarska komora, str. 187-195.

Fang W, Weisheng N, Andong Z, Weiming Y. 2015. Enhanced anaerobic digestion of corn stover by thermo-chemical pretreatment. *Int J Agric & Biol Eng* 8(1):84-90.

Fernandes TV, Bos Klaasse GJ, Zeeman G, Sanders JPM, van Lier JB. 2009. Effects of thermo-chemical pre-treatment on anaerobic biodegradability and hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Bioresour Technol* 100(9):2575-2579.

Fernández-Cegrí V, Ángeles De la Rubia M, Raposo F, Borja R. 2012. Effect of hydrothermal pretreatment of sunflower oil cake on biomethane potential focusing on fibre composition. *Bioresour Technol* 123:424-429.

Ferreira LC, Donoso-Bravo A, Nilsen PJ, Fdz-Polanco F, Pérez-Elvira SI. 2013. Influence of thermal pretreatment on the biochemical methane potential of wheat straw. *Bioresour Technol* 143:251-257.

Fincan M, Dejmeek P. 2002. In situ visualization of the effect of a pulsed electric field on plant tissue. *J Food Eng* 55:223-230.

Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAOSTAT). URL: <http://www.fao.org/faostat/en/#home>

Frigon J-C, Mehta P, Guiot SR. 2012. Impact of mechanical, chemical and enzymatic pre-treatments on the methane yield from the anaerobic digestion of switchgrass. *Biomass Bioenerg* 36:1-11.

Gachovska TK, Adedeji AA, Ngadi MO. 2009. Influence of pulsed electric field energy on the damage degree in alfalfa tissue. *J Food Eng* 95:558-563.

Gao Z, Kondo R. 2012. The pretreatment of corn stover with *Gloeophyllum trabeum* KU-41 for enzymatic hydrolysis. *Biotechnol Biofuels* 5(1):28.

Gerhardt M, Pelenc V, Bäuml M. 2007. Application of hydrolytic enzymes in the agricultural biogas production: Results from practical applications in Germany. *Biotechnol J* 2:1481-1484.

Ghizzi, D, Silva, G, Guilbert, S, Rouau, X. 2011. Successive centrifugal grinding and sieving of wheat straw. *Powder Technol* 208:266-270.

Ghosh A, Bhattacharyya BC. 1999. Biomethanation of white rotted and brown rotted rice straw. *Bioprocess Eng* 20:297-302.

Goering HK, Van Soest PJ. 1970. Forage fiber analyses (apparatus, reagents, procedures, and some applications). Washington, U.S. Agricultural Research Service.

Golberg A, Sack M, Teissie J, Pataro G, Pliquett U, Saulis G, Stefan T, Miklavcic D, Vorobiev E, Frey W. 2016. Energy-efficient biomass processing with pulsed electric fields for bioeconomy and sustainable development. *Biotechnol Biofuels* 9:94

Guo P, Mochidzuki K, Cheng W, Zhou M, Hao H, Zheng D, Wang X, Cui Z. 2011. Effects of different pretreatment strategies on corn stalk acidogenic fermentation using a microbial consortium. *Bioresour Technol* 102:7526-7531.

Gupta M, Yang J, Roy C. 2003. Specific heat and thermal conductivity of softwood bark and softwood char particles. *Fuel* 82:919-927.

Gusiatin ZM, Pawłowski A 2016. Biomass for fuels – classification and composition. U: Bułkowska K, Gusiatin ZM, Klimiuk E, Pawłowski A, Pokój T (Ur.) *Biomass for Biofuels*. CRC Press, Leiden, The Netherlands. URL: https://books.google.hr/books?id=bHiuDQAAQBAJ&pg=PT24&dq=biomass+definition&hl=hr&sa=X&ved=0ahUKEwi_sOWfgtvRAhVJIMAKHXhhCpYQ6AEIJTAC#v=onepage&q=biomass%20definition&f=false (stranica posjećena: 24. siječnja, 2017).

Harmsen PFH, Huijgen WJJ, Bermúdez López LM, Bakker RRC. 2010. Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass. Research Report. Energy Research Centre of the Netherlands, 1-49.

Harrison P, Malins C, Searle S, Baral A, Turley D, Hopwood L 2014. Wasted: Europe's untapped resource. Washington, DC, International Council on Clean Transportation.

Hesami SM, Zilouei H, Karimia K, Asadinezhad A. 2015. Enhanced biogas production from sunflower stalks using hydrothermal and organosolv pretreatment. *Ind Crops Prod* 76:449-455.

Hills DJ, Roberts DW. 1981. Anaerobic digestion of dairy manure and field crop residues. *Agric Wastes* 3:179-189.

Hjorth M, Gränitz K, Adamsen APS, Møller HB. 2011. Extrusion as a pretreatment to increase biogas production. *Bioresour Technol* 102:4989-4994.

Holm-Nielsen JB, Al Seadi T, Oleskowicz-Popiel P. 2009. The future of anaerobic digestion and biogas utilization. *Biores Technol* 100:5478-5484.

HRN ISO14235:1994, Kakvoća tla - određivanje organskog ugljika sulfokromnom oksidacijom, Hrvatski zavod za norme, Zagreb.

Hrvatska gospodarska komora (HGK) - IEE Biogasheat projekt „Toplinska energija iz kogeneracije na bioplin - izgubljena dobit“. URL: www.eihp.hr/wp-content/uploads/2015/02/Pozivnica-za-BiogasHeat.pdf (stranica posjećena: 26. veljače 2017).

Hrvatski operator tržišta energije (HROTE) 2017. URL: <http://www.hrote.hr/>

Hrvatski zavod za statistiku, Statistička baza podataka. Zagreb, Hrvatska. URL: <http://www.dzs.hr/>

Hu Z-H, Yu H-Q. 2005. Application of rumen microorganisms for enhanced anaerobic fermentation of corn stover. *Process Biochem* 40:2371-2377.

Hublin A, Ignjatić Zokić T, Zelić B. 2012. Optimization of biogas production from co-digestion of whey and cow manure. *Biotechnol Bioprocess Eng* 17:1284-1293.

Hunt CW, Kezar W, Vinande R. 1992. Yield, chemical composition, and ruminant fermentability of corn whole plant, ear, and stover as affected by hybrid. *J Prod Agr* 5(2):286-NP.

INEMAD projekt-Hrvatski bioplinski sektor u 2016. godini. URL: <http://inemadhr.wixsite.com/inemad/single-post/2016/09/01/Hrvatski-bioplinski-sektor-u-2016-godini> (stranica posjećena: 26. veljače 2017).

ISO 14235 (1998). Soil quality – Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation.

Jackowiak D, Frigon JC, Ribeiro T, Pauss A, Guiot S. 2011. Enhancing solubilisation and methane production kinetic of switchgrass by microwave pretreatment. *Bioresour Technol* 102:3535–3540.

- Jönsson LJ, Martín C. 2016. Pretreatment of lignocellulose: Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects. *Bioresour Technol* 199:103-112.
- Kafle GK, Kim SH. 2013. Anaerobic treatment of apple waste with swine manure for biogas production: Batch and continuous operation. *Appl Energ* 103:61-72.
- Kaltschmitt M, Streicher W, Wiese A 2007. *Renewable Energy: Technology, Economics and Environment*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Kavacik B, Topaloglu B. 2010. Biogas production from co-digestion of a mixture of cheese whey and dairy manure. *Biomass Bioenergy* 34:1321-1329.
- Kempkes MA, Hawkey TJ, Gaudreau MPJ, Liang R, Torti R. 2007. Commercial Pulsed Electric Field (PEF) Systems for Food and Wastewater Processing. The 16th IEEE International Pulsed Power Conference & 34th IEEE International Conference on Plasma Science, June 17-22, 2007, Albuquerque, New Mexico USA.
- Koners U, Heinz V, Knorr D, Löffler M, Schmidt W. 2006. Effects of pulsed electric field (PEF) application on activated wastewater treatment sludge. 1st Euro-Asian Pulsed Power Conference, Chengdu, China.
- Kong Q, Cui G, Yeo S-S, Su Z, Wang J, Hu F, Shen W. 2016. DBN wavelet transform denoising method in soybean straw composition based on near-infrared rapid detection. *J Real-Time Image Proc* <https://doi.org/10.1007/s11554-016-0642-7>
- Kopplow O, Barjenbruch M, Heinz V. 2004. Sludge pre-treatment with pulsed electric fields. *Water Sci Technol* 49:123–129.
- Kowalski S, Lukaszewicz M, Juszcak L, & Kutyla-Kupidura EM. 2013. Dynamics of 5-hydroxymethylfurfural formation in shortbreads during thermal processing. *Czech J Food Sci* 31:33-42.
- Kratky L, Jirout T. 2011. Biomass Size Reduction Machines for Enhancing Biogas Production. *Chem Eng Technol* 34(3):391-399.
- Kreuger E, Sipos B, Zacchi G, Svensson SE, Björnsson L. 2011. Bioconversion of industrial hemp to ethanol and methane: the benefits of steam pretreatment and co-production. *Bioresour Technol* 102:3457-3465.
- Krička T 2014. Potencijal proizvodnje biomase i bioenergije iz poljoprivrede u Hrvatskoj. Konferencija Snaga hrvatske hrane, 11. studeni 2014, Osijek, Hrvatska.
- Krička T, Tomić F, Voća N, Jukić Ž, Janušić V, Matin A. 2007. Proizvodnja obnovljivih izvora energije u EU. U: Matić S. (Ur.) Zbornik radova: znanstveni skup Poljoprivreda i šumarstvo kao proizvođači obnovljivih izvora energije. Zagreb: Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, str. 9-16.

- Krishania M, Vijay VK, Chandra R. 2013. Methane fermentation and kinetics of wheat straw pretreated substrates co-digested with cattle manure in batch assay. *Energy* 57:359-367.
- Kulišić B 2009. Potencijal bioplina u Hrvatskoj. Sažetak izvješća - projekt BiG>East, sufinanciran iz Intelligent Energy Europe.
- Kulišić B 2013. Toplinska energija iz kogeneracije na bioplin - izgubljena dobit. 1. radionica o mogućnostima korištenja toplinske energije iz postrojenja na bioplin, u sklopu projekta Razvitak održivog tržišta toplinske energije iz bioplinskih postrojenja. Energetski institut Hrvoje Požar, Zagreb.
- Kumar P, Barrett DM, Delwiche MJ, Stroeve P. 2009. Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. *Ind Eng Chem Res* 48(8):3713-3729.
- Kumar P, Barrett DM, Delwiche MJ, Stroeve P. 2011. Pulsed Electric Field Pretreatment of Switchgrass and Wood Chip Species for Biofuel Production. *Ind Eng Chem Res* 50:10996-11001.
- Kumar AK, Sharma S. 2017. Recent updates on different methods of pretreatment of lignocellulosic feedstocks: a review. *Bioresour Bioprocess* 4(1):1-19.
- Labudović B, Grđan M 2012. Osnove primjene biomase. Energetika Marketing, Zagreb, Hrvatska.
- Leask WC, Daynard TB. 1976. Changes in pH of corn stover following grain maturity. *Crop Sci* 16:505-507.
- Lebovka NI, Bazhal MI, Vorobiev EI. 2000. Simulation and experimental investigation of food material breakage using pulsed electric field treatment. *J Food Eng* 44:213-223.
- Lebovka NI, Bazhal MI, Vorobiev EI. 2001. Pulsed electric field breakage of cellular tissues: visualization of percolative properties. *Innovative Food Sci Emerg Technol* 2:113-25.
- Li L, Kong X, Yang F, Li D, Yuan Z, Sun Y. 2012. Biogas production potential and kinetics of microwave and conventional thermal pretreatment of grass. *Appl Biochem Biotechnol* 166:1183-91.
- Li R, Chen S, Li X. 2009. Biogas production from anaerobic co-digestion of food waste with dairy manure in a two-phase digestion system. *Appl Biochem Biotechnol* 160(2):643-654.
- Li X, Li L, Zheng M, Fu G, Lar JS. 2009. Anaerobic co-digestion of cattle manure with corn stover pretreated by sodium hydroxide for efficient biogas production. *Energy Fuels* 23:4635-4639.
- Li Y, Jin Y, Li J, Li H, Yu Z, Nie Y. 2017b. Effect of thermal pretreatment on degradation kinetics of organics during kitchen waste anaerobic digestion. *Energy* 118:377-386.

- Li Y, Jin Y, Li J, Nie Y. 2016b. Enhanced nitrogen distribution and biomethanation of kitchen waste by thermal pre-treatment. *Renew Energ* 89:380-388.
- Li Y, Li Y, Li J. 2016a. Influence of thermal pretreatment on physical and chemical properties of kitchen waste and the efficiency of anaerobic digestion. *J Environ Manage* 180:291-300.
- Li Y, Zhu J, Wan C, Park SY. 2011. Solid-state anaerobic digestion of corn stover for biogas production, *ASABE* 54(4):1415-1421.
- Liew LN. 2011. Solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass for biogas production, The Ohio State University, Columbus, Ohio, pp 49.
- Lindmark J. 2014. Developing the anaerobic digestion process through technology integration. Doktorski rad. Västerås, Sweden: Mälardalen University.
- Lindmark J, Lagerkvist A, Nilsson E, Carlsson M, Thorin E, Dahlquist E. 2014. Evaluating the effects of electroporation pre-treatment on the biogas yield from ley crop silage. *Appl Biochem Biotechnol* 174:2616-2625.
- Liqian W 2011. Different pretreatments to enhance biogas production; a comparison of thermal, chemical and ultrasound methods, Halmstad University, Halmstad, Sweden.
- Liu S, Li X, Wu S, He J, Pang C, Deng Y, Dong R. 2014a. Fungal pretreatment by *Phanerochaete chrysosporium* for enhancement of biogas production from corn stover silage. *Appl Biochem Biotech* 174(5):1907-1918.
- Liu S, Wu S, Pang C, Li W, Dong R. 2014b. Microbial pretreatment of corn stover by solid-state cultivation of *Phanerochaete chrysosporium* for biogas production. *Appl Biochem Biotech* 172:1365-1376.
- Liu Z, Cao Y, Wang Z, Ren H, Amidon TE, Lai Y. 2015. The utilization of soybean straw. I. Fiber morphology and chemical characteristics. *BioResources* 10(2):2266-2280.
- Lovrić T. 2003. Ekstruzija (Ekstruzijsko kuhanje). U: Procesi u prehrambenoj industriji s osnovama prehrambenog inženjerstva. Hinus, Zagreb, 2003.
- Mackul'ak T, Prousek J, Švorc L, Drtil M. 2012. Increase of biogas production from pretreated hay and leaves using wood-rotting fungi. *Chem Pap* 7:649-653.
- Maheri-Sis N, Abdollahi-Ziveh B, Salamatdoustnobar R, Ahmadzadeh A. 2011. Determining nutritive value of soybean straw for ruminants using nylon bags technique. *PJN* 10(9):838-841.
- Manna MC, Ghosh PK, Ghosh BN, Singh KN. 2001. Comparative effectiveness of phosphate enriched compost and single superphosphate on yield, uptake of nutrients and soil quality under soybean–wheat rotation. *J Agric Sci* 137:45-54.

- Maroušek J. 2012. Study on agriculture decision-makers behavior on sustainable energy utilization. *J Agric Environ Ethics* 26(3).
- Maroušek J. 2013. Pretreatment of sunflower stalks for biogas production. *Clean Technol Envir* 15(4):735-740.
- Massé DI, Croteau F, Patni NK, Masse L. 2003. Methane emissions from dairy cow and swine manure slurries stored at 10°C and 15°C. *CBE* 45:6.1-6.6.
- Matsakas L, Nitsos C, Vörös D, Rova U, Christakopoulos P. 2017. High-Titer Methane from Organosolv-Pretreated Spruce and Birch. *Energies* 10(3):1-15.
- Menardo S, Airoidi G, Balsari P. 2012. The effect of particle size and thermal pre-treatment on the methane yield of four agricultural by-products. *Bioresour Technol* 104:708-714.
- Menardo S, Gianfranco A, Jody G, Paolo B. 2013. Energetic assessment of extrusion as pre-treatment to improve the anaerobic digestion of agricultural ligno-cellulosic biomasses. 15th International Conference Ramiran 2013, Versailles, Francuska.
- Mihić Đ, Jovičić D, Kralik D, Majkovčan I, Zorko A. 2011. Proizvodnja bioplina kodigestijom pšenične silaže i goveđe gnojovke. *Krmiva* 53(5):187-192.
- Mohr A, Raman S. 2013. Lessons from first generation biofuels and implications for the sustainability appraisal of second generation biofuels. *Energy Policy* 63:114-122.
- Monlau F, Barakat A, Steyer JP, Carrere H. 2012. Comparison of seven types of thermochemical pretreatments on the structural features and anaerobic digestion of sunflower stalks. *Bioresour Technol* 120:241-247.
- Monlau F, Aemig Q, Barakat A, Steyer J-P, Carrère H. 2013. Application of optimized alkaline pretreatment for enhancing the anaerobic digestion of different sunflower stalks varieties. *Environ Technol* 34(13-14):2155-2162.
- Monlau F, Latrille E, Da Costa AC, Steyer JP, Carrere H. 2013. Enhancement of methane production from sunflower oil cakes by dilute acid pretreatment. *Appl Energy* 102:1105-1113.
- Monlau F, Barakat A, Trably E, Dumas C, Steyer J-P, Carrère H. 2013c. Lignocellulosic materials into biohydrogen and biomethane: impact of structural features and pretreatment. *Crit Rev Env Sci Tec* 43:260-322.
- Monlau F, Kaparaju P, Trably E, Steyer JP, Carrere H. 2015. Alkaline pretreatment to enhance one-stage CH₄ and two-stage H₂/CH₄ production from sunflower stalks: Mass, energy and economical balances. *Chem Eng J* 260:377-385.
- Montgomery LFR, Bochmann G 2014. Pretreatment of feedstock for enhanced biogas production, IEA Bioenergy.

- Moset V, Poulsen M, Wahid R, Højberg O, Møller HB. 2015. Mesophilic versus thermophilic anaerobic digestion of cattle manure: methane productivity and microbial ecology. *Microb Biotechnol* 8(5):787-800.
- Mshandete A, Björnsson L, Kivaisi AK, Rubindamayugi MST, Mattiasson B. 2006. Effect of particle size on biogas yield from sisal fibre waste. *Renew Energ* 31:2385-2392.
- Mule RS, Barbind RP, Baswade SW, Samale DT, Adangale SB. 2008. Nutritive Value of Soybean Straw in Osmanabadi Kids. *Vet World* 1(10):314-316.
- Muthangya M, Mshandete AM, Kivaisi AK. 2009. Two-stage fungal pre-treatment for improved biogas production from sisal leaf decortication residues. *Int J Mol Sci* 10:4805-4815.
- Nacionalni akcijski plan poticanja proizvodnje i korištenja biogoriva u prijevozu za razdoblje 2011.-2020. Ministarstvo gospodarstva, rada i poduzetništva (MINGO), Zagreb, 2010.
- Nacionalni akcijski plan za obnovljive izvore energije do 2020. godine. Ministarstvo gospodarstva, poduzetništva i obrta (MINGO), Zagreb, 2013.
- Naik SN, Goud VV, Rout PK, Dalai AK. 2010. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renew Sust Energ Rev* 14:578-597.
- NNFCC, The Bioeconomy Consultants. URL: <http://www.nnfcc.co.uk/>
- Ostovareh S, Karimia K, Zamani A. 2015. Efficient conversion of sweet sorghum stalks to biogas and ethanol using organosolv pretreatment. *Ind Crops Prod* 66:170-177.
- Oz NA, Yarimtepe CC. 2014. Ultrasound assisted biogas production from landfill leachate, *Waste Manage* 34:1165-1170.
- Panjičko M. 2015. Razvoj procesa proizvodnje bioplina anaerobnom digestijom pivske komine kao monosupstrata. Doktorski rad. Zagreb, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.
- Perry TW, Cecava MJ. Beef cattle feeding and nutrition. Academic Press Inc., West Lafayette, Indiana, 1995.
- Picazo-Espinoza R, González-López J, Manzanera M. 2011. Bioresources for third-generation biofuels. U: *Biofuel's Engineering Process Technology* (Ur.: Bernardes MAS). InTech.
- Pilarski K, Oilarska AA, Witaszek K, Dworcki Z, Żelaziński T, Ekielski A, Makowska A, Michniewicz J. 2016. The impact of extrusion on the biogas and biomethane yield of plant substrates. *J Ecol Eng* 17(4):264-272.
- Pind P, Angelidaki I, Ahring B, Stamatelidou K, Lyberatos. 2003. Monitoring and control of anaerobic reactors. U: *Biomethanation II. Advances in biochemical engineering/biotechnology*. Berlin, Springer.

- Planinić M, Zelić B, Čubel I, Bucić-Kojić A, Tišma M. 2016. Corn forage biological pretreatment by *Trametes versicolor* in a tray bioreactor. *Waste Manage Res* 34:802-809.
- Pliquett U. 2015. Perspectives on using pulsed electric field to enhance biogas yield in anaerobic digestion. *Technology* 3 (2&3):141-146.
- Pointing SB. 2001. Feasibility of bioremediation by white-rot fungi. *Appl Microbiol Biot* 57:20-33.
- Pukšec T, Duić N. 2010. Biogas Potential in Croatian Farming Sector. *Strojarstvo* 52(4):441-448.
- Qiao W, Yan X, Ye J, Sun Y, Wang W, Zhang Z. 2011. Evaluation of biogas production from different biomass wastes with/without hydrothermal pretreatment. *Renew Energ* 36:3313-3318.
- Rafique R, Poulsen TG, Nizami A-S, Asam Z-u-Z, Murphy JD, Kiely G. 2010. Effect of thermal, chemical and thermo-chemical pre-treatments to enhance methane production. *Energy* 35(12):4556-4561.
- Raposo F, De la Rubia MA, Fernández-Cegrí V, Borja R. 2011. Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures. *Renew Sust Energ Rev* 16: 861-877.
- Rico C, Rico JL, Tejero I, Muñoz N, Gómez B. 2011. Anaerobic digestion of the liquid fraction of dairy manure in pilot plant for biogas production: Residual methane yield of digestate. *Waste Manage* 31:2167-2173.
- Risberg K, Sun L, Levén L, Horn SJ, Schnürer A. 2013. Biogas production from wheat straw and manure - Impact of pretreatment and process operating parameters. *Bioresour Technol* 149:232-237.
- Rittmann BE, Lee H-S, Zhang H, Alder J, Banaszak JE, Lopez R. 2008. Full-scale application of focus-pulsed pre-treatment for improving biosolids digestion and conversion to methane. *Water Sci Technol* 58:1895-1901.
- Romano RT, Zhang R, Teter S, McGarvey JA. 2009. The effect of enzyme addition on anaerobic digestion of Jose Tall Wheat Grass. *Bioresour Technol* 100:4564-4571.
- Rosello-Soto E, Barba FJ, Parniakov O, Galanakis CM, Lebovka N, Grimi N, Vorobiev E. 2015. High voltage electrical discharges, pulsed electric field, and ultrasound assisted extraction of protein and phenolic compounds from olive kernel. *Food Bioprocess Technol* 8:885-894.
- Rosillo-Calle F. 2012. Food versus Fuel: Toward a New Paradigm – The Need for a Holistic Approach. *ISRN Renew Energ* 2012:954180.
- Rujnić-Sokele M. 2011. Jesu li biogoriva dobra ili loša za okoliš? *Polimeri* 32(1):34-38.

- Safavi SM, Unnthorsson R. 2017. Enhanced methane production from pig slurry with pulsed electric field pre-treatment. *Environ Technol* 1-11.
- Saha BC, Yoshida T, Cotta MA, Sonomoto K. 2013. Hydrothermal pretreatment and enzymatic saccharification of corn stover for efficient ethanol production. *Ind Crop Prod* 44: 367-372.
- Salehian P, Karimi K, Zilouei H, Jeihanipour A. 2013. Improvement of biogas production from pine wood by alkali pretreatment. *Fuel* 106:484-489.
- Salerno MB, Lee H-S, Parameswaran P, Rittmann BE. 2009. Using a Pulsed Electric Field as a Pretreatment for Improved Biosolids Digestion and Methanogenesis. *Water Environ Res* 81:831-839.
- Sambusiti, C. 2012. Physical, chemical and biological pretreatments to enhance biogas production from lignocellulosic substrates. Doktorski rad. Milano: Politecnico di Milano.
- Sapci Z. 2013. The effect of microwave pretreatment on biogas production from agricultural straws. *Bioresour Technol* 128:487-494.
- Saritha M, Arora A, Lata. 2012. Biological pretreatment of lignocellulosic substrates for enhanced delignification and enzymatic digestibility. *Indian J Microbiol* 52(2):122-130.
- Schroyen M, Vervaeren H, Van Hulle SWH, Raes K. 2014. Impact of enzymatic pretreatment on corn stover degradation and biogas production. *Bioresour Technol* 173:59-66.
- Schnurer A, Jarvis A. 2010. Microbiological handbook for biogas plants. Swedish Gas Centre Report 207:13-138.
- Searle S, Malins C 2013. Availability of Cellulosic Residues and Wastes in the EU. Washington, DC, International Council on Clean Transportation.
- Shafiei M, Karimi K, Zilouei H, Taherzadeh MJ. 2014. Enhanced Ethanol and Biogas Production from Pinewood by NMMO Pretreatment and Detailed Biomass Analysis. *Biomed Res Int* 469378.
- Shahzadi T, Mehmood S, Irshad M, Anwar Z, Afroz A, Zeeshan N, Rashid U, Sughra K. 2014. Advances in lignocellulosic biotechnology: A brief review on lignocellulosic biomass and cellulases. *Adv Biosci Biotechnol* 5:246-251.
- Sharma SK, Karla KL, Grewal HS. 2002. Enzymatic saccharification of pretreated sunflower stalks. *Biomass Bioenerg* 23(3):237-243.
- Shen W, Wang J, Kong Q, Guan J, Cui J, Liu Z. 2015. Research on Analysis Model of Soybean Straw Component. *IJMUE* 10(6):187-194.

- Shi J, Wang Z, Stiverson JA, Yu Z, Li Y. 2013. Reactor performance and microbial community dynamics during solid-state anaerobic digestion of corn stover at mesophilic and thermophilic conditions. *Bioresour Technol* 136:574-581.
- Shi W, Xu X, Sun G. 1998. Chemically modified sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater. *J Appl Polym Sci* 71:1841-1850.
- Sims REH, Mabee W, Saddler JN, Taylor M. 2010. An overview of second generation biofuel technologies. *Bioresour Technol* 101:1570-1580.
- Singh A, Olsen SI, Nigam PS. 2011a. A viable technology to generate third-generation biofuel. *J Chem Technol Biotechnol* 86:1349-1353.
- Singh A, Tuteja S, Singh N, Bishnoi NR. 2011b. Enhanced saccharification of rice straw and hull by microwave-alkali pretreatment and lignocellulytic enzyme production. *Bioresour Technol* 102:1773-1782.
- Singh R, Tiwari S, Srivastava M, Mina U. 2013. Effect of combination of microwave and hydrogen peroxide (H₂O₂) pretreatment on enzymatic saccharification of rice straw. *IJEEM* 4(5):529-542.
- Song Z, Yang G, Guo Y, Zhang T. 2012. Comparison of two chemical pretreatments of rice straw for biogas production by anaerobic digestion. *Bioresources* 7:3223-3236.
- Sruamsiri S, Silman P. 2008. Nutritive composition of soybean by-products and nutrient digestibility of soybean pod husks. *Maejo Int J Sci Technol* 2(03):568-576.
- Sun JX, Xu F, Geng ZC, Sun XF, Sun RC. 2005. Comparative Study of Cellulose Isolated by Totally Chlorine-Free Method from Wood and Cereal Straw. *J Appl Polym Sci* 97:322-335.
- Sun Y, Cheng J. 2002. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Biores Technol* 83:1-11.
- Špicnagel AM, Puškarić T, Van Driessche J. 2016. Calculating Biogas Potential in Croatia: Case of a PIG Farm and Small-scale Digestion. *World J Agric Res* 4(3):94-97.
- Taherzadeh MJ, Karimi K. 2008. Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review. *Int J Mol Sci* 9:1621-1651.
- Taherzadeh MJ, Karimi K. 2016. A critical review of analytical methods in pretreatment of lignocelluloses: Composition, imaging, and crystallinity. *Bioresour Technol* 200:1008-1018.
- Take H, Andoua Y, Nakamura Y, Kobayashi F, Kurimoto Y, Kuwahara M. 2006. Production of methane gas from Japanese cedar chips pretreated by various delignification methods. *Biochem Eng J* 28:30-35.

Tampio E, Ervasti S, Paavola T, Heaven S, Banks C, Rintala J. 2013. Anaerobic digestion of autoclaved and untreated food waste. *Waste Manage* <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2013.10.024>

Tarifni sustav za proizvodnju električne energije iz obnovljivih izvora energije i kogeneracije (NN 133/2013).

Tarkalson DD, Leytem AB. 2009. Phosphorus mobility in soil columns treated with dairy manures and commercial fertilizer. *Soil Sci* 174(2):73-80.

Teghammar A, Yngvesson J, Lundin M, Taherzadeh MJ. 2010. Pretreatment of paper tube residuals for improved biogas production. *Bioresour Technol* 101:1206-1212.

Tsapekos P, Kougias PG, Angelidaki I. 2015. Biogas production from ensiled meadow grass; effect of mechanical pretreatments and rapid determination of substrate biodegradability via physicochemical methods. *Bioresour Technol* 182:329-335.

United States Department of Agriculture (USDA) 2016. World agricultural production archives. URL: <https://www.usda.gov/>

Us E, Perendeci NA. 2012. Improvement of methane production from greenhouse residues: Optimization of thermal and H₂SO₄ pretreatment process by experimental design. *Chem Eng J* 182:120-131.

Vaithanomsat P, Chuichulcherm S, Apiwatanapiwat W. 2009. Bioethanol production from enzymatically saccharified sunflower stalks using steam explosion as pretreatment. *Int J Biol Biomol Agric Food Biotechnol Eng* 3(1):88-91.

Van Horn HH, Wilkie AC, Powers WJ, Nordstedt RA. 1994. Components of dairy manure management systems. *J Dairy Sci* 77:2008-2030.

Vasmara C, Cianchetta S, Marchetti R, Galletti S. 2015. Biogas production from wheat straw pre-treated with ligninolytic fungi and co-digestion with pig slurry. *Environ Eng Manag J* 14(7):1751-1760.

Vijeće EU (Council of the European Union). URL: <http://www.consilium.europa.eu/en/home/> (stranica posjećena: 24. siječnja 2017).

Voća N, Hrkać I. 2011. Potential analysis of postharvest residues for energy utilization in Croatia. *J Food Agric Environ* 9(2):568-571.

Wan C, Zhou Y, Li Y. 2011. Liquid hot water and alkaline pretreatment of soybean straw for improving cellulose digestibility. *Bioresour Technol* 102:6254-6259.

Wang D, Huang H, Shen F, Yang G, Zhang Y, Deng S, Zhang J, Zeng Y, Hu Y. 2016. Effects of biomass densification on anaerobic digestion for biogas production. *RSC Adv* 6:91748-91755.

- Wang G, Gavala HN, Skiadas IV, Ahring BK. 2009. Wet explosion of wheat straw and codigestion with swine manure: Effect on the methane productivity. *Waste Manage* 29:2830-2835.
- Wang X, Yang G, Feng Y, Ren G. 2012. Potential for biogas production from anaerobic co-digestion of dairy and chicken manure with corn stalks. *Adv Mat Res* 347-353:2484-2492.
- Wang X, Yang G, Feng Y, Ren G, Han X. 2012. Optimizing feeding composition and carbon-nitrogen ratios for improved methane yield during anaerobic co-digestion of dairy, chicken manure and wheat straw. *Bioresour Technol* 120:78-83.
- Ward AJ, Hobbs PJ, Holliman PJ, Jones DL. 2008. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresour Technol* 99:7928-7940.
- Weaver JC, Chizmadzhev YA. 2006. Theory of electroporation: A review. *Bioelectrochem Bioenerg* 41:135-160.
- Wei S, Zhang H, Cai X, Xu J, Fang J, Liu H. 2014. Psychrophilic anaerobic co-digestion of highland barley straw with two animal manures at high altitude for enhancing biogas production. *Energ Convers Manage* 88:40-48.
- Weiland P. 2010. Biogas production: current state and perspectives. *App Microbiol Biotechnol* 85:849-860.
- Wortmann CS, Shapiro CA. 2012. Composting manure and other organic materials. University of Nebraska-Lincoln Extension, Institute of Agriculture and Natural Resources.
- Wu X, Yao W, Zhu J, Miller C. 2010. Biogas and CH₄ productivity by co-digesting swine manure with three crop residues as an external carbon source. *Bioresour Technol* 101:4042-4047.
- Xavier CAN, Moset V, Wahid R, Møller HB. 2015. The efficiency of shredded and briquetted wheat straw in anaerobic co-digestion with dairy cattle manure. *Biosyst Eng* 139:16-24.
- Xiao W, Clarkson WW. 1997. Acid solubilization of lignin and bioconversion of treated newsprint to methane. *Biodegradation* 8:61-66.
- Xu Z, Wang Q, Jiang Z, Yang X, Ji Y. 2007. Enzymatic hydrolysis of pretreated soybean straw. *Biomass Bioenergy* 31:162-167.
- Yang S, El-Enshasy HA, Thongchul N. Bioprocessing technologies in biorefinery for sustainable production of fuels, chemicals, and polymers. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2013.
- Yu X, Bals O, Grimi N, Vorobiev E. 2015. A new way for the oil plant biomass valorization: polyphenols and proteins extraction from rapeseed stems and leaves assisted by pulsed electric fields. *Ind Crops Prod* 74:390-318.

- Yuan J-H, Xu R-K, Qian W, Wang R-H. 2011. Comparison of the ameliorating effects on an acidic ultisol between four crop straws and their biochars. *J Soil Sediment* 11(5):741-750.
- Yuan X, Wen B, Ma X, Zhu W, Wang X, Chen S, Cui Z. 2014. Enhancing the anaerobic digestion of lignocellulose of municipal solid waste using a microbial pretreatment method. *Bioresour Technol* 154:1-9.
- Zakon o biogorivima za prijevoz (NN 65/09, 145/10, 26/11, 144/12).
- Zakon o obnovljivim izvorima energije i visokoučinkovitoj kogeneraciji (NN 100/2015).
- Zderic A, Zondervan E, Meuldijk J. 2013. Breakage of cellular tissue by pulsed electric field: extraction of polyphenols from fresh tea leaves. *CET* 32:1795-1800.
- Zhang C, Li J, Liu C, Liu X, Wang J, Li S, Fan G, Zhang L. 2013. Alkaline pretreatment for enhancement of biogas production from banana stem and swine manure by anaerobic codigestion. *Bioresour Technol* 149:353-358.
- Zhang Q, He J, Tian M, Mao Z, Tang L, Zhang J, Zhang H. 2011. Enhancement of methane production from cassava residues by biological pretreatment using a constructed microbial consortium. *Bioresour Technol* 102:8899-8906.
- Zhang T, Liu L, Song Z, Ren G, Feng Y, Han X, Yang G. 2013. Biogas production by co-digestion of goat manure with three crop residues. *PLOS ONE* 8(6):e66845.
- Zhang T, Yang Y, Liu L, Han Y, Ren G, Yang G. 2014. Improved biogas production from chicken manure anaerobic digestion using cereal residues as co-substrates. *Energ Fuel* 28(4):2490-2495.
- Zheng M, Li X, Li L, Yang X, He Y. 2009. Enhancing anaerobic biogasification of corn stover through wet state NaOH pretreatment. *Bioresour Technol* 100:5140-5145.
- Zheng Y, Zhao J, Xu F, Li Y. 2014. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. *Prog Energ Combust* 42:35-53.
- Zhong W, Zhang Z, Luo Y, Sun S, Qiao W, Xiao M. 2011. Effect of biological pretreatments in enhancing corn straw biogas production. *Bioresour Technol* 102:11177-11182.
- Zhou S, Zhang Y, Dong Y. 2012. Pretreatment for biogas production by anaerobic fermentation of mixed corn stover and cow dung. *Energy* 46:644-648.
- Zhou W, Yang M, Wang C, Liu J, Xing J. 2014. Changes in plant cell-wall structure of corn stover due to hot compressed water pretreatment and enhanced enzymatic hydrolysis. *World J Microbiol Biotechnol* 30(8):2325-2333.
- Zhu B, Fan T, Zhang D. Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw. *J Hazard Mater* 153:300-308.

Ziemiński K, Romanowska I, Kowalska M. 2012. Enzymatic pretreatment of lignocellulosic wastes to improve biogas production. *Waste Manage* 32:1131-1137.

8. PRILOZI

8.1. Popis simbola

A	jakost električne struje (A)
A	sitna neobrađena frakcija kukuruzovine
B	krupna neobrađena frakcija kukuruzovine
C	sitna neobrađena frakcija slame soje
C/N	omjer ugljika i dušika (gg^{-1})
c_p	toplinski kapacitet (kJ/kgK)
d	udaljenost između Cu ploča kondenzatora (mm)
d_E	razmak između Cu ploča kondenzatora (mm)
d_{ny}	debljina dielektrika (najlona) (mm)
d_s	debljina sloja lignoceluloznog supstrata (mm)
d_{uk}	ukupna debljina (Cu ploče kondenzatora + najlon + zip vrećica+ lignocelulozni supstrat) (mm)
d_v	debljina sloja dielektrika (najlon) i zip vrećica (mm)
D	faktor dielektričnih gubitaka kondenzatora ($\approx \cos \varphi$)
D	krupna neobrađena frakcija slame soje
E	sitna neobrađena frakcija stabljika suncokreta
E	jakost električnog polja (V/cm)
$E_{kodig.}$	energija proizvedena kodigestijom smjese goveđe gnojovke i obrađenog lignoceluloznog supstrata ($kWh t^{-1}$)
E_{min}	minimalna vrijednost jakosti električnog polja E (kV/cm)
E_{max}	maksimalna vrijednost jakosti električnog polja E (kV/cm)
E_{obrad}	energija potrošena tijekom obrade lignoceluloznog supstrata ($kWh t^{-1}$)
E_{uk}	energetska bilanca ($kWh t^{-1}$)
f	frekvencija (Hz)
$F1$	sitna frakcija kukuruzovine obrađena toplinom pri $T = 121 \text{ }^\circ\text{C}$ i $t = 30 \text{ min}$
$F2$	sitna frakcija kukuruzovine obrađena električnim poljem pri $U = 200 - 365 \text{ V}$ i $t = 5 \text{ min}$
$F3$	sitna frakcija kukuruzovine obrađena električnim poljem pri $U = 1,16 - 1,24 \text{ kV}$ i $t = 40 \text{ s}$

F4	sitna frakcija kukuruzovine obrađena električnim poljem pri $U = 1,16 - 1,24$ kV i $t = 20$ s
G1	sitna frakcija slame soje obrađena toplinom pri $T = 121$ °C i $t = 30$ min
G2	krupna frakcija kukuruzovine obrađena električnim poljem pri $U = 200 - 365$ V i $t = 5$ min
G3	sitna frakcija slame soje obrađena električnim poljem pri $U = 1,16 - 1,24$ kV i $t = 20$ s
G4	sitna frakcija kukuruzovine obrađena električnim poljem pri $U = 1,16 - 1,24$ kV i $t = 3$ min
H1	stabljike suncokreta obrađene toplinom pri $T = 121$ °C i $t = 30$ min
H2	sitna frakcija kukuruzovine obrađena električnim poljem pri $U = 200 - 365$ V i $t = 10$ min
H3	sitna frakcija slame soje obrađena električnim poljem pri $U = 1,16 - 1,24$ kV i $t = 40$ s
H4	krupna frakcija kukuruzovine obrađena električnim poljem pri $U = 1,16 - 1,24$ kV i $t = 20$ s
I_{AC}	efektivna vrijednost izmjenične struje koja teče kroz serijski otpor R_s (mA)
I_{DC}	efektivna vrijednost istosmjerne struje
L1	sitna frakcija kukuruzovine obrađena toplinom pri $T = 121$ °C i $t = 90$ min
L2	krupna frakcija kukuruzovine obrađena električnim poljem pri $U = 200 - 365$ V i $t = 10$ min
L4	krupna frakcija kukuruzovine obrađena električnim poljem pri $U = 1,16 - 1,24$ kV i $t = 40$ s
M1	sitna frakcija slame soje obrađena toplinom pri $T = 121$ °C i $t = 90$ min
M2	sitna frakcija kukuruzovine obrađena električnim poljem pri $U = 200 - 365$ V i $t = 30$ min
M3	sitna frakcija slame soje obrađena električnim poljem pri $U = 3,00 - 3,10$ kV i $t = 20$ s
M4	sitna frakcija slame soje obrađena električnim poljem pri $U = 1,16 - 1,24$ kV i $t = 3$ min
n	broj uzoraka ili reaktorskih boca, ili okretaja tresilice (rpm)
N1	stabljike suncokreta obrađene toplinom pri $T = 121$ °C i $t = 90$ min

N2	krupna frakcija kukuruzovine obrađena električnim poljem pri $U = 200 - 365 \text{ V}$ i $t = 30 \text{ min}$
N3	stabljike suncokreta obrađene električnim poljem pri $U = 3,00 - 3,10 \text{ kV}$ i $t = 20 \text{ s}$
N4	sitna frakcija slame soje obrađena električnim poljem pri $U = 200 - 365 \text{ V}$ i $t = 40 \text{ min}$
p	tlak (bar ili Pa)
P	snaga (W)
P_{AC}	izmjenična snaga (mW)
P_{DC}	istosmjerna snaga (mW)
P1	sitna frakcija kukuruzovine obrađena toplinom pri $T = 175 \text{ °C}$ i $t = 30 \text{ min}$
P2	sitna frakcija slame soje obrađena električnim poljem pri $U = 200 - 365 \text{ V}$ i $t = 10 \text{ min}$
P4	krupna frakcija slame soje obrađena električnim poljem pri $U = 1,16 - 1,24 \text{ V}$ i $t = 20 \text{ s}$
R_{LS}	postotak biomase supstrata izražen na bazi mase
R1	sitna frakcija slame soje obrađena toplinom pri $T = 175 \text{ °C}$ i $t = 30 \text{ min}$
R2	krupna frakcija slame soje obrađena električnim poljem pri $U = 200 - 365 \text{ V}$ i $t = 10 \text{ min}$
R4	stabljike suncokreta obrađene električnim poljem pri $U = 200 - 365 \text{ V}$ i $t = 10 \text{ min}$
S1	stabljike suncokreta obrađene toplinom pri $T = 175 \text{ °C}$ i $t = 30 \text{ min}$
S2	sitna frakcija slame soje obrađena električnim poljem pri $U = 200 - 365 \text{ V}$ i $t = 30 \text{ min}$
S4	krupna frakcija slame soje obrađena električnim poljem pri $U = 200 - 365 \text{ V}$ i $t = 40 \text{ min}$
T	temperatura (°C)
t	vrijeme (h)
t	debljina Cu ploče kondenzatora (mm)
T1	sitna frakcija kukuruzovine obrađena toplinom pri $T = 175 \text{ °C}$ i $t = 90 \text{ min}$
T2	krupna frakcija slame soje obrađena električnim poljem pri $U = 200 - 365 \text{ V}$ i $t = 30 \text{ min}$

T4	stabljike suncokreta obrađene električnim poljem pri $U = 1,16 - 1,24$ kV i $t = 20$ s
U	napon (V)
U_{ef}	efektivna izmjenična komponenta napona u periodu bez prekida (V)
U_{dc}	istosmjerna komponenta napona u periodu bez prekida (V)
V	volumen (dm^3)
$V_{\text{CH}_4_GG}$	volumni prinos CH_4 goveđe gnojovke
$V_{\text{CH}_4_LS}$	volumni prinos CH_4 lignoceluloznog supstrata
$V_{\text{CH}_4_smjesa}$	volumni prinos CH_4 smjese goveđe gnojovke i neobrađenog/obrađenog lignoceluloznog supstrata
V1	sitna frakcija slame soje obrađena toplinom pri $T = 175$ °C i $t = 90$ min
V2	stabljike suncokreta obrađene električnim poljem pri $U = 200 - 365$ V i $t = 30$ min
V4	stabljike suncokreta obrađene električnim poljem pri $U = 1,16 - 1,24$ kV i $t = 40$ s
W_{UK}	ukupna utrošena energija za predobradu lignoceluloznog supstrata ($\text{Wh}t^{-1}$)
Z1	stabljike suncokreta obrađene toplinom pri $T = 175$ °C i $t = 90$ min
Z4	stabljike suncokreta obrađene električnim poljem pri $U = 1,16 - 1,24$ kV i $t = 3$ min
φ	fazni kut između napona i struje ($^{\circ}$)
λ	valna duljina (nm)
γ	valovitost napona

8.2. Popis skraćenica

ADF	<i>Acid Detergent Fiber</i>
ADL	<i>Acid Detergent Lignin</i>
EBA	<i>European Biomass Association</i>
EU	Europska Unija
EZ	Europska zajednica
HMF	hidroksimetilfurfural
KPK	kemijska potrošnja kisika
LSD	<i>Least Significant Differences</i>
NDF	<i>Neutral Detergent Fiber</i>
OPEC	<i>Organization of the Petroleum Exporting Countries</i>
OT	organska tvar
NUTS	<i>Nomenclature des unités territoriales statistiques</i>
SAD	Sjedinjene Američke Države
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i>
ST	suha tvar
TCD	<i>Thermal Conductivity Detector</i>
TN	<i>Total nitrogen</i>
TOC	<i>Total organic carbon</i>
UG	uvjetno grlo
UV-VIS	<i>Ultraviolet-visible</i>

8.3. Utrošena energija za predobradu lignoceluloznih supstrata

Izračunate vrijednosti ukupne energije utrošene za obradu lignoceluloznih supstrata homogenim električnim poljem

Lignocelulozni supstrat	Vršni napon predobrade (U)							
	365 V				1240 V			
	P_{AC} (mW)	P_{DC} (mW)	$*D \approx$ $\cos \varphi$	W_{UKT} (Wh t^{-1})	P_{AC} (mW)	P_{DC} (mW)	$*D \approx$ $\cos \varphi$	W_{UKT} (Wh t^{-1})
Kukuruzovina sitna frakcija	0,831	6,232	0,318	10,59	0,189	145,56	0,318	242,91
Kukuruzovina krupna frakcija	0,827	6,438	0,296	10,89	0,238	145,56	0,296	239,99
Slama soje sitna frakcija	0,940	6,541	0,348	11,22	0,588	143,76	0,348	240,58
Slama soje krupna frakcija	0,796	6,695	0,315	11,24	0,221	145,56	0,315	242,97
Stabljika suncokreta	0,810	6,463	0,317	10,91	0,361	142,92	0,317	238,80

* Vrijednost faktora D približno je jednaka faktoru snage

Izmjerene vrijednosti struje, napona i faznog kuta između struje i napona pri predobradi lignoceluloznih supstrata homogenim električnim poljem vršne vrijednosti 365 V

Lignocel. supstrat	Kukuruz. sitna frakcija	Kukuruz. krupna frakcija	Slama soje sitna frakcija	Slama soje krupna frakcija	Stabljike suncokreta	Napomena
Efektivna vrijednost izmjenične struje I_{AC} (mA)	0,0375	0,0401	0,0388	0,0363	0,0367	Izmjereno
Istosmjerna struja I_{DC} (mA)	0,0242	0,0251	0,0254	0,026	0,0251	Izmjereno
Istosmjerni napon (V)	257,5	257,5	257,5	257,5	257,5	Izmjereno
Vršna vrijednost izmjeničnog napona (V)	98,5	98,5	98,5	98,5	98,5	Izmjereno
Fazni kut između napona i struje φ (°)	- 71,44	- 72,81	- 69,65	- 71,63	- 71,50	Provlačenjem glatke krivulje kroz mjerene podatke i interpolacija za 50 Hz
$\cos \varphi$	0,318	0,296	0,348	0,315	0,317	Izračun iz podatka za kut φ (°)

Izmjerene vrijednosti struje, napona i faznog kuta između struje i napona pri predobradi lignoceluloznih supstrata homogenim električnim poljem vršne vrijednosti 1,24 kV

Lignocel. supstrat	Kukuruz. sitna frakcija	Kukuruz. krupna frakcija	Slama soje sitna frakcija	Slama soje krupna frakcija	Stabljike suncokreta	Napomena
Efektivna vrijednost izmjenične struje I_{AC} (mA)	0,0142	0,0105	0,0299	0,0124	0,02011	Izmjereno
Istosmjerna struja I_{DC} (mA)	0,1198	0,1213	0,1198	0,1213	0,1191	Izmjereno
Vršna vrijednost izmjeničnog napona (V)	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	Izmjereno
Istosmjerni napon (V)	1200	1200	1200	1200	1200	Izračun iz podatka za kut φ ($^{\circ}$)
Fazni kut između napona i struje φ ($^{\circ}$)	- 71,44	- 72,81	- 69,65	- 71,63	- 71,50	Provlačenjem glatke krivulje kroz mjerene podatke i interpolacija za 50 Hz
$\cos \varphi$	0,318	0,296	0,348	0,315	0,317	Izračun iz podatka za kut φ ($^{\circ}$)

9. ŽIVOTOPIS

Đurđica Kovačić, dipl. ing. prehrambene tehnologije, rođena je 25. srpnja 1982. godine u Osijeku. Osnovnu školu pohađala je u Osijeku. II gimnaziju Osijek završila je 2001. godine. Diplomirala je 2009. godine na Prehrambeno-tehnološkom fakultetu u Osijeku.

Od siječnja do studenog 2010. godine volontirala je u Laboratoriju za agroekologiju Poljoprivrednog fakulteta u Osijeku.

Od 15. studenog 2010. godine zaposlena je na Poljoprivrednom fakultetu u Osijeku kao znanstveni novak na znanstvenom projektu prof. dr. sc. Davora Kralika: „Korištenje gnojovki i leguminoza u proizvodnji energije“ (079-0793448-3579). U suradničkom zvanju asistenta na Zavodu za stočarstvo, Katedri za mehanizaciju i zdravstvenu zaštitu u stočarstvu sudjeluje u izvođenju nastave na modulima Zootehnika u zaštiti prirode i okoliša, Obnovljivi izvori energije i Obnovljivi izvori energije u poljoprivredi preddiplomskog i diplomskog studija.

Poslijediplomski interdisciplinarni sveučilišni studij Zaštita prirode i okoliša upisala je 2010./2011. godine.

Đurđica Kovačić je do sada usmeno prezentirala 6 radova, a u obliku postera 17 radova na međunarodnim skupovima. Kao autor i koautor objavila je 12 znanstvenih radova od kojih 2 u kategoriji a1 radova, 4 u kategoriji a2 radova i 6 u kategoriji a3 radova.

Kao suradnik sudjelovala je na IPA projektu prekogranične suradnje Hrvatska - Mađarska (CHREN - Croatian Hungarian Renewable Energy Network), VIP projektu Ministarstva poljoprivrede Republike Hrvatske (Alternativne sirovine u proizvodnji energije i poboljšanje procesa metanogeneze) te Erasmus + Strategic Partnership Programme (TREND - Training for Renewable Energy Development).

Udata je i majka jednog djeteta.

Popis objavljenih znanstvenih radova:

Kategorija a1

1. Kovačić Đ., Kralik D., Jovičić D., Rupčić S., Popović B., Tišma M. (2017): Thermal pretreatment of harvest residues and their use in anaerobic co-digestion with dairy cow manure. Applied biochemistry and biotechnology <https://doi.org/10.1007/s12010-017-2559-4>

2. Kovačić Đ., Kralik D., Rupčić S., Jovičić D., Spajić R., Tišma M. (2017): Soybean straw, corn stover and sunflower stalk as possible substrates for biogas production in Croatia: A review. *Chemical and biochemical engineering quarterly* 31(3): 187-198.

Kategorija a2

1. Kovačić Đ., Kralik D., Matošević D., Jovičić D. (2015): The potential usage of duckweed biomass (*Lemna minor*) for biogas production. *Krmiva* 56(2): 57-62.
2. Mihić Đ., Kralik D., Kalafatić A., Jovičić D., Kanižai-Šarić G. (2013): Application of *Galega orientalis* in biogas production. *Krmiva* 54(6): 183-188.
3. Mihić Đ., Jovičić D., Kralik D., Majkovčan I., Zorko A. (2012): The biogas production by co-digestion of wheat silage and cattle manure. *Krmiva* 53(5): 187-192.
4. Brdarić D., Kralik D., Zlatar V., Kukić S., Uranjek N., Jovičić D., Mihić Đ. (2012): Waste cooking oils from restaurants. *Agronomy Journal* 73(6): 295-304.

Kategorija a3

1. Spajić R., Tomljenović K., Kralik D., Kovačić Đ., Jovičić D. (2017): Overview of the potential cost savings by using biogas from manure as a renewable energy source for drying corn. *Proceedings of International Symposium Animal Environment and Welfare / Ni J-Q, Lim T-T, Wang C, Zhao L. (Ed.). Beijing, China: China Agriculture Press, 2017.*
2. Spajić R., Burns R.T., Kralik D., Kovačić Đ., Kundih K., Jovičić D. (2015): Application of Livestock Manure to Corn Fields in Comparison with Commercial Fertilizer Application. *Proceedings of International Symposium Animal Environment and Welfare / Ni J-Q, Lim T-T, Wang C. (Ed.). Beijing, China: China Agriculture Press, 2015.*
3. Burns R.T., Spajić R., Kralik D., Kovačić Đ., Kundih K. (2015): Overview of United States and European Union Manure Management and Application Regulations. *Proceedings of International Symposium Animal Environment and Welfare / Ni J-Q, Lim T-T, Wang C. (Ed.). Beijing, China: China Agriculture Press, 2015.*
4. Kralik D., Stipešević B., Brozović B., Jovičić D., Jug D., Kovačić Đ., Spajić R. (2015): Korištenje kameline (*Camelina sativa L.*) u proizvodnje bioplina. *Proceedings & Abstracts of 8th International Scientific Professional Conference Agriculture in*

Nature and Environment Protection / Baban M. & Rašić S. (Ed.). Osijek: Glas Slavonije; Vukovar, Croatia, 2015.

5. Baličević P., Kralik D., Kraus D., Jovičić D., Mihić Đ. (2014): Variables in a model for yield of biogas derived from biological substrates. Proceedings of the 4th International Conference Valis Aurea Focus on Regional & Innovation Development / Katalinić B. (Ed.). Vienna: DAAAM International; Požega, Croatia, 2014.
6. Mihić Đ., Jovičić D., Kralik D., Mirjanić J., Ivanović M., Vukšić M. (2012): Production of biogas from leguminous plant (*Medicago sativa*). Book of Abstracts of 47th Croatian and 7th International Scientific Symposium on Agriculture / Pospišil M. (Ed.). Zagreb: University of Zagreb, Faculty of Agriculture; Opatija, Croatia, 2012.