

**Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku i Institut Ruđer Bošković u Zagrebu
Poslijediplomski sveučilišni interdisciplinarni specijalistički studij
Zaštita prirode i okoliša**

Ivana Majkovčan, dipl. ing.

**PROIZVODNJA ENERGIJE ANAEROBNOM
FERMENTACIJOM RAZLIČITIH
KONZERVIRANIH BIOMASA**

Specijalistički rad

Osijek, 2012

**Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku i Institut Ruđer Bošković u Zagrebu
Poslijediplomski sveučilišni interdisciplinarni specijalistički studij
Zaštita prirode i okoliša**

Ivana Majkovčan, dipl. ing.

**PROIZVODNJA ENERGIJE ANAEROBNOM
FERMENTACIJOM RAZLIČITIH
KONZERVIRANIH BIOMASA**

Specijalistički rad

Osijek, 2012

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Institut Ruđer Bošković, Zagreb

Specijalistički rad

Poslijediplomski interdisciplinarni specijalistički studij Zaštita prirode i okoliša

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Poljoprivreda

PROIZVODNJA ENERGIJE ANAEROBNOM FERMENTACIJOM RAZLIČITIH KONZERVIRANIH BIOMASA

Ivana Majkovičan, dipl. ing.

Rad je izrađen: Poljoprivredni fakultet u Osijeku

Mentor: Prof. dr. sc. Davor Kralik redoviti profesor Poljoprivrednog fakulteta u Osijeku

Kratki sažetak specijalističkog rada

Poznato je da krmiva koja služe u hranidbi stoke poput kukuruzne i pšenične silaže te lucerkine sjenaže imaju visoki energetski potencijal za proizvodnju bioplina. Cilj rada je bio utvrditi učinkovitost navedenih konzerviranih biomasa u proizvodnji bioplina, i to njihovim dodatkom (5%) goveđoj gnojovci kao osnovnom supstratu. Istraživanja su provedena diskontinuiranim postupkom pri 55°C. Proizvedena količina bioplina sa goveđom gnojovkom iznosila je 18,3 ml/g, a uz dodatak lucerkine sjenaže 24,2 ml/g, pšenične silaže 25,2 ml/g i kukuruzne silaže 25,5 ml/g. Utvrđena je pozitivna korelacija između suhe tvari, organske tvari i smanjenja tih tvari tijekom anaerobne fermentacije sa količinom proizvedenog bioplina te sadržajem metana i ugljičnog dioksida. Iz postignutih rezultata proizlazi da dodatak ispitivanih konzerviranih krmiva povećava proizvodnju bioplina za 25–28% te se ocjenjuje da se pravilnim gospodarenjem otpada iz stočarske proizvodnje može smanjiti onečišćenje okoliša, proizvesti energija i ostvariti dobit.

Broj stranica: 67

Broj slika: 19

Broj tablica: 6

Broj grafikona: 26

Broj literaturnih navoda: 70

Jezik izvornika: hrvatski

Ključne riječi: bioplin, anaerobna fermentacija, konzervirana biomasa, goveđa gnojovka, kukuruzna silaža, pšenična silaža, lucerkina sjenaža

Datum obrane: 02. studeni 2012.

Stručno povjerenstvo za obranu:

1. **Dr. sc. Dubravka Hršak**, znanstvena savjetnica Instituta Ruđer Bošković, Zagreb, predsjednica
2. **Doc. dr. sc. Gabriella Kanižai Šarić**, docentica Poljoprivrednog fakulteta Osijek, koautorica i član
3. **Prof. dr. sc. Davor Kralik**, redovni profesor Poljoprivrednog fakulteta Osijek, mentor i član
4. **Prof. dr. sc. Zlata Milaković**, redovita profesorica Poljoprivrednog fakulteta Osijek, zamjena člana

Rad je pohranjen u:

Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu (Hrvatske bratske zajednice bb), Gradskoj i sveučilišnoj knjižnici u Osijeku (Europske avenije 24) i Sveučilištu Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku (Trg Sv. Trojstva 3).

BASIC DOCUMENTATION CARD

University Josip Juraj Strossmayer Osijek

Spec thesis

Institute Ruđer Bošković, Zagreb

Postgraduate interdisciplinary specialist study of Environmental Protection and Nature Conservation

Scientific Area: Biotechnical Sciences

Scientific Field: Agriculture

PRODUCTION OF ENERGY BASED ON ANAEROBIC FERMENTATION OF DIFFERENT CONSERVED BIOMASSES

Ivana Majkovčan, B. Sc.

Thesis prepared at the Agricultural Faculty of Osijek,

Supervisor: Davor Kralik, PhD, full professor of the Agricultural Faculty of Osijek

Abstract

It is widely known that some feed used in livestock feeding such as maize, wheat and lucerne silage has high energy potential for biogas production. This thesis is aimed at determination of the efficiency of the above conserved biomasses in biogas production, precisely by adding them (5%) to cow manure being the primary substrate in this case. The research was conducted by means of a discontinuous process at 55°C. The biogas output amounted to 18.3 ml/g when using cow manure only while when the production process also included lucerne silage, the output figures rose to 24.2 ml/g. The supplementation of the production with wheat silage lead to a further increase in the productivity, i.e. the output jumped to 25.2 ml/g. Still, the highest output figures (25.5 ml/g) were achieved with maize silage. What was found is a positive correlation of dry matter, organic matter and reduction of these two during the anaerobic fermentation with the quantity of generated biogas and the content of methane and carbon-dioxide. The obtained results suggest that supplementation of the tested conserved feed brings to a rise in biogas production by 25-28%, so it is assumed that proper management of waste originating from livestock might diminish environmental pollution and facilitate generation of energy and making profit.

Number of pages: 67

Number of figures: 19

Number of tables: 6

Number of graphics: 26

Number of references: 70

Original in: Croatian

Key words: biogas, anaerobic fermentation, conserved biomass, cow manure, maize silage, wheat silage, lucerne silage

Date of the thesis defense: 02nd November 2012

Reviewers:

1. **Dubravka Hršak, PhD**, scientific adviser of the Ruđer Bošković Institute of Zagreb, president
2. **Gabriella Kanižai Šarić, PhD**, associate professor of the Agricultural Faculty of Osijek, co-supervisor and member
3. **Davor Kralik, PhD**, full professor of the Agricultural Faculty of Osijek, supervisor and member
4. **Zlata Milaković, PhD**, full professor of the Agricultural Faculty of Osijek, replacement member

Thesis deposited in:

National and University Library in Zagreb (Hrvatske bratske zajednice 4); City and University Library in Osijek (Europske avenije 24); Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, (Trg Sv. Trojstva 3).

Tema rada prihvaćena je na sjednici Vijeća PSIZS Zaštita prirode i okoliša, održanoj 22.12.2011. i Sveučilišnog vijeća za sveučilišne interdisciplinarne poslijediplomske (specijalističke) studije održanoj 22.12.2011. u akademskoj godini 2011./2012.

Veliku zahvalu dugujem mentoru prof. dr. sc. Davoru Kraliku na odabiru teme, pomoći i savjetima pri izradi rada kao i na ukazanom povjerenju tijekom rada u Laboratoriju.

Posebna zahvala članovima komisije za ocjenu rada dr. sc. Dubravki Hršak i doc. dr. sc. Gabrieli Kanižai Šarić na savjetima i komentarima koji su doprinijeli kvalitetnoj izradi rada.

Zahvaljujem se kolegici Dariji Jovičić dipl. ing. iz Laboratorija za biomasu i obnovljive izvore energije na pomoći prilikom pripreme uzorka i organizacije laboratorijskih ispitivanja.

Iskreno se zahvaljujem doc. dr. sc. Enrihu Merdiću, voditelju poslijediplomskog sveučilišnog interdisciplinarnog studija Zaštita prirode i okoliša i ostalim profesorima koji su mi predavali kolegije, kao i mr. sc. Dragici Steindl tajnici za znanost, tehnologiju, projekte i programe u rektoratu Sveučilišta J.J. Strossmayer.

Posebnu zahvalu dugujem Dinku Pavliniću dipl. ing. molekularne biologije na grafičkom uređenju koji je cijelo vrijeme bio uz mene te postaje dio moga života.

Zahvaljujem svojim najdražima u obitelji na ljubavi, razumijevanju i pomoći pri savladavanju svih životnih prepreka i ostvarivanju ciljeva te svima koje nisam imenovala ali su mi na bilo koji način pomogli pri izradi rada.

Sadržaj

| | |
|--|----|
| I. Uvod..... | 1 |
| II. Opći dio – Pregled literature | |
| 2.1. Organski otpad | 3 |
| 2.2. Biomasa | 4 |
| 2.3. Anaerobna razgradnja | 5 |
| 2.4. Bioplin | 6 |
| 2.5. Supstrati pogodni za anaerobnu razgradnju..... | 7 |
| 2.6. Anaerobna razgradnja biomase | 9 |
| 2.6.1. Hidroliza | 11 |
| 2.6.2. Acidogeneza | 11 |
| 2.6.3. Acetogeneza..... | 12 |
| 2.6.4. Metanogeneza | 12 |
| 2.7. Čimbenici anaerobne razgradnje..... | 14 |
| 2.7.1. Fizikalno-kemijski čimbenici | 14 |
| 2.7.2. Biološki čimbenici | 18 |
| 2.7.3. Tehnološki čimbenici | 19 |
| 2.8. Konzerviranje biomase..... | 20 |
| 2.9. Žitarice | 21 |
| 2.10. Krmno bilje i trave | 22 |
| 2.11. Silaža | 23 |
| 2.11.1. Vrste silaža..... | 25 |
| 2.12. Sjenaža | 27 |
| 2.13. Energetska vrijednost bioplina i njegova primjena..... | 29 |
| III. Materijali i metode istraživanja | |
| 3.1. Materijali istraživanja | 31 |
| 3.1.1. Goveda gnojovka | 31 |
| 3.1.2. Konzervirana biomasa..... | 33 |
| 3.2. Metode istraživanja | 34 |
| 3.2.1. Statistička obrada podataka..... | 36 |

| | |
|---|-----------|
| IV. Rezultati istraživanja | |
| 4.1. Utvrđivanje pH prije i poslije fermentacije..... | 37 |
| 4.2. Utvrđivanje suhe tvari prije i poslije fermentacije..... | 38 |
| 4.3. Utvrđivanje organske tvari prije i poslije fermentacije | 39 |
| 4.4. Dinamika proizvodnje bioplina..... | 40 |
| 4.5. Količina proizvodnje bioplina | 42 |
| 4.6. Sastav bioplina..... | 44 |
| 4.7. Kretanje razine plinova..... | 48 |
| 4.8. Utjecaj suhe i organske tvari na količinu i sastav bioplina | 50 |
| 4.9. Utjecaj smanjenja suhe i organske tvari na količinu i sastav bioplina | 51 |
| V. Rasprava | 54 |
| VI. Zaključci | 59 |
| VII. Literatura..... | 60 |
| VIII. Životopis | 66 |

I. UVOD

Zbrinjavanje otpada predstavlja ozbiljan problem koji je desetljećima zanemarivan. U novije vrijeme sve se više pozornosti posvećuje otpadu u poljoprivredi za koji se smatralo da se brzo razgrađuje i ne predstavlja opasnost za okoliš. Osim toga, žetveni ostaci i hrana u sirovom obliku poput silaže do sada su uglavnom imali hranidbenu ulogu dok im je uloga potencijalne sirovine za proizvodnju energije zanemarivana.

Intenzivna stočarska proizvodnja, posebno govedarska, zbog velike koncentracije životinja na malom prostoru predstavlja ozbiljno onečišćenje okoliša. Od ukupnog udjela gnoja iz stočarske proizvodnje, 50,4% potječe iz govedarske proizvodnje (HPA godišnje izvješće za 2010.). Velike koncentracije stajskog gnoja ugrožavaju tlo, površinske i podzemne vode. Nekontroliranom razgradnjom organskog otpada nastaju staklenički plinovi poput ugljičnog dioksida, amonijaka te posebice metana koji odlaze u atmosferu. Da bi spriječili onečišćenje stajskim gnojem na jednom mjestu, Europska Unija (EU) je propisala norme o potrebnim minimalnim površinama po jednom uvjetnom grlu (UG) (1 UG stoke = 500 kg). Norme propisuju 2–2,4 UG/ha ili 0,42 ha poljoprivrednog zemljišta po UG. Pravilnim gospodarenjem organskog gnoja moguće je smanjiti zagađenje okoliša, a istovremeno proizvesti energiju i ostvariti dobit.

Posljedica ubrzanog razvoja je povećana emisija stakleničkih plinova što uzrokuje globalnu ekološku krizu, a nepravilno zbrinjavanje otpada je dio te krize. Stoga sve važnije mjesto zauzima pitanje odnosa čovjeka i okoliša kao i nedostatak energetske resursa što dovodi do ekonomske krize. Prvo ozbiljno suočavanje s ekološkom i ekonomskom krizom započelo je nakon donošenja Kyoto protokola 1997. godine. Tim protokolom je dogovoreno smanjenje ugljičnog dioksida, na način da zemlje članice i potpisnice imaju određene dozvoljene kvote ugljičnog dioksida koje ispuštaju u atmosferu. Razvijene zemlje mogu kupovati kvote od nerazvijenih zemalja kako ne bi usporili svoj razvoj. Budućnost sporazuma iz Kyota je nesigurna zbog američkog odbacivanja, a osim toga neke zemlje smatraju da je protokol postavio preskromne ciljeve kojima se neće postići veći pomaci. Osim ugljičnog dioksida, mikrobiološkom se aktivnošću svake godine u atmosferu oslobodi oko 590-880 milijuna tona metana (Baličević i sur., 2001.). Pretpostavlja se da je približno 90% emitiranog metana biogenog porijekla odnosno iz organskog otpada koji najviše potječe od poljoprivredne proizvodnje. Na udaru kritika posebno su se našle farme s velikom aglomeracijom životinja, kao veliki proizvođači metana. Zbog toga je potreba što trajnijeg i kvalitetnijeg zbrinjavanja stajskog gnoja posljednjih desetljeća postala globalni ekološko-gospodarski zadatak.

Nadalje, treba napomenuti da zbog tehnologije držanja stoke na rešetkastom podu sve se manje koriste žetveni ostaci, a sve više nastaje tekuća gnojovka koja zbog povećane potrebe za energijom postaje glavni supstrat za proizvodnju bioplina. Najveći problem gnojovke je nizak postotak suhe tvari što rezultira smanjenom energetsom vrijednošću te ju je potrebno za proizvodnju energije obogatiti dodacima poput silaže i sjenaže. Silaža i sjenaža se uglavnom pripremaju od žitarica, voluminoznih krmiva i trava. Koriste se u hranidbi stoke, a imaju oko 30-50% suhe tvari te se pokazuju kao dobar dodatak gnojovci u proizvodnji bioplina. Pod proizvodnjom energije anaerobnom fermentacijom podrazumijeva se proizvodnja bioplina i stoga će ovdje biti riječi posebice o bioplinu, goveđoj gnojovci kao supstratu te silaži i sjenaži kao konzerviranim krmivima pri dodatku u supstrat. Cilj ovoga rada je istražiti učinkovitost odabrane silaže i sjenaže u proizvodnji bioplina dodatkom goveđoj gnojovci kao osnovnom supstratu te na taj način poticati anaerobnu razgradnju u energetske svrhe i zaštitu okoliša.

II. PREGLED LITERATURE

2.1. Organski otpad

Mnoge su zemlje suočene s problemom nastanka velikih količina otpada koji može biti komunalnog i industrijskog porijekla. Dosadašnja praksa nekontroliranog odlaganja otpada danas više nije prihvatljiva. Zbog lakšeg zbrinjavanja, otpad se odvojeno prikuplja i sortira čime se smanjuje njegova količina, zatim se odlaže na za to predviđena odlagališta te se tamo reciklira ili spaljuje. Značajni dio otpada je biološki razgradljiv otpad koji je organskog porijekla i to posebice iz poljoprivredne proizvodnje, industrije, kućanstava i postrojenja za obradu otpadnih voda.

Biološki razgradljiv otpad (biootpad) je svaki otpad koji se može razgraditi aerobnim ili anaerobnim putem kao što su hrana, otpad iz vrtova, papir i karton (Direktive o odlaganju otpada br. 1999/31/EC). U biootpad spada i kuhinjski otpad (ostaci od pripreme hrane) i vrtni (zeleni) otpad koji sačinjava oko jednu trećinu komunalnog otpada te je vrijedna sirovina za proizvodnju kvalitetnog biokomposta. Kontinuirani porast nastajanja organskog otpada postaje problem zaštite okoliša suvremenog društva.

Standardi za zaštitu okoliša su sve rigorozniji te upućuju na uporabu organskog otpada kroz njegovu konverziju u energetske svrhe. U mnogim zemljama je održivo upravljanje otpadom, koje podrazumijeva i sprječavanje njegovog nastanka kroz smanjenje novih količina. Problematika otpada postaje i politički prioritet te važan dio zajedničkih napora u smanjenju zagađenja okoliša i emisije stakleničkih plinova zbog ublažavanja globalnih klimatskih promjena.

Jedan od poželjnih načina ispunjavanja propisa, iz područja gospodarenja otpadom, je iskorištavanje organskog otpada za proizvodnju energije kao što su bioplinska postrojenja. Jedna od glavnih prednosti proizvodnje bioplina je transformacija većih količina otpada u vrijedan izvor energije jer se organski otpad koristi kao supstrat za anaerobnu fermentaciju. Tehnologija bioplina doprinosi smanjenju volumena otpada i troškova zbrinjavanja prilikom čega se organski otpad može reciklirati u gnojivo (Al Seadi i sur., 2010.).

Za proizvodnju bioplina mogu se koristiti različite sirovine kao što su: stajski gnoj, gnojovka, gnojnica, žetveni ostaci, organski otpad iz prehrambene i prerađivačke industrije, organska frakcija mulja nastala pročišćavanjem otpadnih voda, organski otpad iz kućanstava i ugostiteljske djelatnosti, biljke proizvedene kao energetske nasadi i ostalo. Bioplin se može prikupljati i s odlagališta otpada. Jedna od glavnih prednosti proizvodnje bioplina je

moćnost korištenja tzv. mokre biomase kao sirovine. Primjeri mokre biomase su otpadni mulj od pročišćavanja otpadnih voda, muljeviti ostaci s farmi i flotacijski mulj iz prehrambene industrije u kojem je udio vlage veći od 60–70%.

U zadnje vrijeme često se koriste brojni energetske usjevi (pšenica, kukuruz, uljana repica i ostalo) kao sirovine za proizvodnju bioplina. Osim ovih sirovina, sve vrste poljoprivrednih ostataka odnosno usjeva koji su zbog nekog razloga neprihvatljivi za prehranu ljudi i životinja (npr. propali usjevi uslijed vremenskih nepogoda) mogu biti korišteni za proizvodnju bioplina i gnojiva. Brojni životinjski nusproizvodi koji nisu prihvatljivi za prehranu ljudi, također, mogu biti procesirani u bioplinskom postrojenju.

2.2. Biomasa

Prema Udovičiću (1988.) biomasu predstavljaju svi tipovi životinjskog i biljnog materijala koji se mogu pretvoriti u energiju. U svijetu se upotrebljava svega 6-13% ukupne energije iz biomase.

Međutim, Domac (1998.) smatra da biomasu čine brojni različiti proizvodi biljnog i životinjskog svijeta. Tu se ubrajaju: grane i kore drveta, piljevina iz šumarske i drvne industrije, odnosno šumska biomasa. Slama, kukuruzovina i stabljike ostalih usjeva, ostaci pri rezidbi vinove loze i maslina, koštice i kore voća i povrća ubrajaju se u ratarsku biomasu. Pod stočarskom biomasom podrazumijeva se životinjski izmet i ostaci iz stočarstva, a u posebnu kategorije ubraja se komunalni i industrijski otpad. Biomasa je, dakle, po sastavu sirovinski otpad koji služi za proizvodnju bioplina.

Biomase pripadaju kategoriji obnovljivih izvora energije samo što je njihova priroda složenija od ostalih obnovljivih izvora energije. Prema Feretiću i sur. (1996.) dijele se na dvije temeljne kategorije:

- otpadni organski materijali
- biomasa iz plantažnog uzgoja specifičnog raslinja isključivo namijenjena za utrošak u energetici

Dosadašnji rezultati istraživanja Granića i sur. (1998.) na programu korištenja obnovljivih izvora energije pokazuju da se proizvodnja energije iz biomase može, u vrlo kratkom vremenu, značajno povećati te dosegnuti udio od 15% ukupne potrošnje energije. Bitno je

koristiti suvremene energetske efikasne tehnologije koje omogućuju proizvodnju energije iz biomase uz zanemarivi utjecaj na okoliš.

Energija biomase može se valorizirati na različite načine. Ovdje je prikazana podjela energetske valorizacije biomase prema Đulabiću (1986.):

- sagorijevanje za dobivanje toplinske energije
- rasplinjavanje za dobivanje plinskog goriva
- anaerobna fermentacija za proizvodnju bioplina
- alkoholno vrenje za proizvodnju industrijskog alkohola
- siliranje kao oblik konzerviranja energije

2.3. Anaerobna razgradnja

Anaerobna razgradnja je biokemijski proces u kojem se kompleksni organski spojevi razgrađuju djelovanjem različitih vrsta bakterija u anaerobnim uvjetima (bez prisutnosti kisika).

To je prirodan proces koji se svakodnevno događa u prirodi, kao na primjer u morskom i riječnom sedimentu, u probavi preživača ili prilikom nastanka treseta. U bioplinskim postrojenjima rezultat anaerobne razgradnje je bioplin i digestat. U slučajevima kada se u procesu anaerobne razgradnje koriste dva ili više različitih supstrata (npr. gnojnica i organski otpad iz prehrambene industrije) što je najčešći način proizvodnje bioplina, postupak se naziva kodigestija (Al Seadi i sur., 2010.).

Prema Đulabiću (1986.) anaerobno se mogu fermentirati sljedeće grupe organskih tvari:

- stajski gnoj, gnojovka i gnojnica
- ostaci i nusproizvodi iz poljoprivredne proizvodnje
- razgradivi organski otpad iz poljoprivredne i prehrambene industrije (ostaci biljnog i životinjskog porijekla)
- organski dio komunalnog otpada i otpada iz ugostiteljstva (ostaci biljnog i životinjskog porijekla)
- otpadni muljevi
- energetske usjevi, kultivirana biomasa (kukuruz, sirak, različite vrste trava, djetelina)

U ovom radu težište je stavljeno na korištenje životinjskih ekskremenata (predstavlja supstrat) koje za anaerobnu razgradnju ima neke prednosti s obzirom na sljedeće osobine:

- sadrži anaerobne bakterije
- ima visoki sadržaj vode (4–8% suhe tvari u gnojnici) koja služi kao otapalo za druge tvari i omogućuje dobro miješanje s drugim supstratima
- jeftino je i lako dostupno, sakuplja se kao otpad stočarskih gospodarstava

Posljednjih godina, osim životinjskih ekskremenata, testirani su i drugi supstrati za potrebe procesa anaerobne razgradnje. Oni uglavnom pripadaju energetskim usjevima koji predstavljaju poljoprivredne kulture proizvedene isključivo za proizvodnju energije. Energetski nasadi se uglavnom sastoje od jednogodišnjih biljaka (vrste iz porodice trava, kukuruz, repa i ostalo), a mogu biti višegodišnje nasade drvenastih vrsta (vrba, topola) koji se prije anaerobne razgradnje moraju obraditi da bi se uklonio lignin te je ta tehnologija još uvijek u razvitku (Al Seadi i sur., 2010.).

2.4. Bioplin

Postoji nekoliko definicija bioplina. Shirley (1667.) spominje bioplin kao močvarni plin koji nastaje u močvarama i rovovima rudnika. Đulabić (1986.) navodi kako je bioplin smjesa plinova nastalih djelovanjem bakterija pri anaerobnoj razgradnji organskih tvari. Nadalje, Udovičić (1988.) definira bioplin kao gorivi plin koji je nastao anaerobnom fermentacijom organske tvari (vodene trave ili organskih otpadaka u sustavu kanala) pri određenoj temperaturi, sadržaju vlage i kiselosti. Prema Grafu (1994.) prirodni izvori bioplina su: probavni sustav preživača, rižina polja te močvare i jezera. Sastav i osobine bioplina (Tablica 1) ovise posebice o vrsti supstrata i tehnološkim uvjetima pri anaerobnoj razgradnji te prema tome variraju (Đulabić, 1986.).

Tablica 1. Sastav bioplina prema Đulabiću (1986.)

| Gorivi sastojci | % | Negorivi sastojci | % |
|-------------------------------|-------|----------------------------------|-------|
| Metan CH ₄ | 55–75 | Ugljikov dioksid CO ₂ | 25–45 |
| Vodik H ₂ | 0–1 | Dušik N ₂ | 0–2 |
| Sumporovodik H ₂ S | 0–1 | Kisik O ₂ | 0–0,5 |
| | | Vodena para H ₂ O | 0–2 |
| | | Amonijak NH ₃ | 0–2 |

Metan je osnovni sastojak bioplina, ali u njemu ima i drugih plinova kao što su sumporovodik i vodik koji također gore i imaju znatnu energetska vrijednost. Povećanjem udjela masti u supstratu za proizvodnju bioplina povećava se udio metana. Ako u supstratu prevladavaju ugljikohidrati i bjelančevine, količina razvijenog bioplina je manja i s manjim sadržajem metana.

Prema Đulabiću (1986.) i Lebegneru (1995.) pojedine plinske komponente u bioplinu imaju svoju ulogu i zastupljene su u različitom postotnom udjelu. Metan (CH_4) je prvi i najvažniji sastojak bioplina koji je nastao metaboličkom aktivnošću metanogenih bakterija pri anaerobnim uvjetima. Goriv je i eksplozivan te se kvaliteta bioplina mjeri po udjelu metana. Ugljikov dioksid (CO_2) je najzastupljeniji negorivi sastojak bioplina, ali zbog dobrog sagorijevanja nije poželjno da njegov udio bude manji od 15%. Optimalan odnos ugljika (C) i dušika (N) je $\text{C:N}=(10-16):1$ ili $(30-35):1$.

Sumporovodik (H_2S) je nepoželjan jer izgaranjem nastaje vrlo korozivna sulfatna (H_2SO_4) ili sulfatna (H_2SO_3) kiselina koja uništava opremu za proizvodnju. Zato je potrebno ukloniti sumporovodik kod većih količina od 1%. Voda ili vodena para (H_2O) spada u negorive sastojke bioplina. Odvajanje vlage obavlja se zbog postizanja bolje gorive vrijednosti (sagorijevanja) i kvalitetnijeg bioplina. Kisik (O_2) i njegov udio u bioplinu je nepoželjan i trebao bi biti ispod 0,5% jer i najmanja prisutnost kisika smeta metaboličkoj aktivnosti anaerobnih bakterija.

2.5. Supstrati pogodni za anaerobnu razgradnju

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

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

Odabir tipa i količine sirovine pogodne za supstratnu mješavinu ovisi o udjelu suhe tvari, sadržaju šećera, masti i bjelančevina. Supstrati visokoga sadržaja lignina, celuloze i hemiceluloze, kao drvo, također se mogu koristiti u kodigestiji, ali moraju proći predtretman kako bi se povećala mogućnost fermentacije. Potencijal nastanka metana vrlo je važan

čimbenik kod vrednovanja supstrata za anaerobnu razgradnju. Do sada najčešće korišteni supstrati su: stajski gnoj, gnojnica i gnojovka svinjogojskih te posebno govedarskih farmi.

Stajski gnoj ili stajnjak se sastoji od izmeta i urina koji su pomiješani steljom. Gnojnica nastaje otjecanjem urina koji se ocjeđuje iz krutih dijelova skladištenog stajskog gnoja. Goveđi stajski gnoj spada u hladni gnoj zbog velikog sadržaja vode, ima 15–25% suhe tvari, 4,5% dušika te koliformnih bakterija, a vrenjem se oslobađa toplina (60°C). Značajan je jer se najviše proizvodi te je dobar za organsku gnojidbu pješčanih tala (jer povezuje raspršene čestice, a teža tla čini rahlijima). U tlu djeluje dulje od konjskog gnoja, barem 3–4 godine. Potpuno zreli i zbijeni goveđi stajski gnoj (Tablica 2) je 2–2,5 puta teži od svježeg slamnatog stajskog gnoja. Goveda u prosjeku izlučuju dnevno 7–8% svoje tjelesne mase, odnosno 30–40 kg gnoja (urina i fecesa) na 500 kg tjelesne mase, a najbolji stajski gnoj daju tovna goveda. Ukoliko se količina izlučenog gnoja izrazi po jedinici godine onda odraslo govedo daje 5–17 m³ gnoja godišnje, a za mlado govedo iznosi 7–9 m³ gnoja godišnje (Caput, 1996.; Uremović, 2004.).

Tablica 2. Volumen, stupanj zrelosti i masa goveđeg stajskog gnoja (www.hlede.net)

| Volumen /m ³ | Stupanj zrelosti | Masa / kg |
|-------------------------|------------------------|-----------|
| 1 | Svježi slamnati | 300–400 |
| 1 | poluzreli | 500–600 |
| 1 | Zreli | 650–750 |
| 1 | Potpuno zreli (zbijen) | 800–900 |

Vukadinović (1989.) raspolaže podatkom da govedo od 500 kg ostavlja oko 15 t svježeg ili 11 t zrelog stajskog gnoja, a junica od 350 kg daje 6 tona. Tijekom čuvanja stajskog gnoja događaju se određene promjene pod utjecajem različitih mikroorganizama poput gljiva, aktinomiceta, aerobnih i anaerobnih bakterija te praživotinja. Njihova aktivnost ovisi o načinu čuvanja, pH, vrsti stelje, temperaturi, vlažnosti, zbijenosti itd.

Gnojovka je smjesa urina, izmeta i vode te nastaje otjecanjem navedenih sastojaka kroz rešetkasti pod i nakuplja se u podzemnim bazenima. Prema Dobričeviću (1999.) gnojovka je najvećim dijelom sastavljena od životinjskih ekskremenata, neprobavljenih hranjivih tvari, dlaka, slame te anorganskih primjesa. U praksi se smatra da je koncentracija supstrata (goveđe gnojovke) optimalna ako ima konzistenciju vrhnja. Količina suhe tvari gnojovke je

niska, kreće se od 0,5–10% te ovisi o pasmini, hranidbi, uvjetima držanja, tehnologiji, izgnojavanju itd. Prema Šalamon i sur. (1983.) gnojovka koja sadrži veću količinu suhe tvari znatno je iskoristivija i ima veći potencijal ne samo u proizvodnji bioplina nego i kao hranjivo za tlo. Stajski gnoj, gnojovka i gnojnica imaju relativno mali potencijal pa se često miješaju sa supstratima koji imaju veći potencijal za proizvodnju metana. Najčešće dodavani supstrati su (Al Seadi i sur. 2010.):

- uljni ostaci iz prehrambene, ribarske industrije te proizvodnje stočne hrane. Comino i sur. (2009.) navode kodigestiju goveđe gnojovke i sirutke u omjeru 1:1 pri pH sirutke 5,64 i mezofilnim uvjetima te retenciji od 56 dana dobiva se 1919,7 l bioplina ili 422,8 l/kg. Neves i sur. (2009.) pri 37°C i retenciji od 15 dana u goveđu gnojovku dodaje otpadno ulje i hranu s 78–98% organske tvari te dobivaju 0,476 m³/kg bioplina s 54–63% metana. Braun i sur. (2003.) i Weiland (2004.) prikazuju da kodigestijom gnojovke s organskim otpadom povećava se proizvodnja bioplina za 80–400%.
- ostaci nastali prilikom proizvodnje alkoholnih pića, prerade šećera i ostaci ratarske kulture. Cavinato i sur. (2010.) iznose da dodavanjem 18–27% otpada iz ratarske kulture u goveđu gnojovku pri 47–55°C sadržaja 74–77% organske tvari, proizvede se 45–62 ml/g bioplina s 52–61% metana.
- žitarice ili uljarice uzgojene kao energetske usjevi. Uljana repica služi za proizvodnju biodizela i ima veliki potencijal za proizvodnju bioplina. Primjerice Satyanarayan i sur. (2006.) dodavanjem 10% uljane repice (*Brassica campestris*) u goveđu gnojovku ustanovili su povećanje prinosa bioplina od 13,38% u odnosu na kontrolnu grupu.
- komunalni otpad. Vučinić i sur. (2008.) navode da biorazgradiva frakcija komunalnog otpada nakon biostabilizacije (isušivanja) sadrži otprilike 80% organske tvari, a jedna tona ove komponente u periodu od 5 godina, nakon aktivacije (dodatka vode) može proizvesti 180 m³ bioplina koji sadrži 60% metana.

2.6. Anaerobna razgradnja biomase

Anaerobna razgradnja je neobično važan i složen mikrobiološki proces koji omogućuje razgradnju biomase do konačnih proizvoda, a time i kruženje tvari u prirodi. Glavni proizvodi ovog procesa u kontroliranim uvjetima (bioplinska postrojenja) su bioplin i digestat. Kao što je već rečeno bioplin je gorivi plin koji se primarno sastoji od metana i ugljičnog dioksida a

digestat je procesirani ostatak. Tijekom proizvodnje bioplina nastaje vrlo malo topline u usporedbi s aerobnom razgradnjom (uz prisutnost kisika) ili kompostiranjem. Energija koja se nalazi u kemijskim vezama supstrata oslobađa se u obliku metana. Proces nastanka bioplina rezultat je niza povezanih procesnih koraka tijekom kojih se supstrat razlaže na sve jednostavnije spojeve i najzad do bioplina.

Prema autorima Šalamon i sur. (1983.), Graf (1994.), Briški (2002.) anaerobna razgradnja je kompleksan kemijsko-biokemijski proces koji se odvija u dva stupnja:

A) kiselinsko vrenje pomoću hidrolitičkih i octenih bakterija (nastaju hlapljive masne kiseline djelovanjem bakterija *Clostridium spp.*)

složeni ugljikovi spojevi + H₂ + CO₂ + druge tvari → organske kiseline + mikrobna biomasa

B) metansko vrenje pomoću metanogenih bakterija (organske kiseline se razgrađuju do metana djelovanjem *Methanobacterium spp.*, *Methanosarcina spp.*)

organske kiseline + H₂ + CO₂ → CH₄ + CO₂ + mikrobna biomasa

Proces anaerobne razgradnje organske tvari prema Đulabiću (1986.), Glancer-Šoljan i sur. (2001.), Briški (2002.) odvija se u tri stupnja:

- hidroliza
- kiselinski stupanj
- metanogeneza

Prema autorima Wolfe (1971.) i Zeikus (1981.) bioplin je rezultat djelovanja mješovite populacije anaerobnih bakterija, razgradni proces se odvija u četiri stupnja:

- hidroliza
- acidogeneza
- acetogeneza
- metanogeneza

Brzina ukupnog procesa razgradnje je jednaka najsporijoj reakciji u nizu. Kod bioplinских postrojenja koja rade na razgradnji biljnih supstrata koji sadrže celulozu, hemicelulozu i lignin, brzina procesa ovisi o brzini hidrolize. Tijekom hidrolize nastaje relativno mala količina bioplina dok se vrhunac dostiže u fazi metanogeneze.

2.6.1. Hidroliza

Hidroliza je prva faza anaerobne razgradnje tijekom koje se organska tvar (polimeri, biopolimeri) razlaže na manje jedinice (monomeri i oligomeri) pod djelovanjem enzima hidrolaza. Polimeri poput ugljikohidrata, lipida, aminokiselina i bjelančevina transformiraju se u glukozu, glicerol, masne kiseline, purine, piridine i ostale monomere. Opisani lančani procesi odvijaju se istodobno unutar fermentirane biomase (Duraković, 1996.).

Hidrolitičke bakterije, prema Durakoviću (1996.), fakultativni su i obavezni anaerobi te pripadaju rodovima *Alcaligenes spp.*, *Bacillus spp.*, *Pseudomonas spp.*, *Zooglea spp.*, *Proteus spp.*, *Streptococcus spp.*, *Micrococcus spp.*, *Artrobacter spp.*, *Bacteroides*, *Clostridium*, *Eubacterium*, *Peptococcus*, *Propinebacterium*. Briški (2002.) navodi da hidrolitičke bakterije provode hidrolizu složenih topivih ili netopivih sastojaka pomoću enzima hidrolaza, a to su ekstracelularni enzimi (proteolitički, lipolitički i drugi hidrolitički enzimi). U procesu anaerobne razgradnje supstrata hidrolitičke bakterije imaju najveću specifičnu brzinu rasta. Stoga Glancer-Šoljan i sur. (2001.) zaključuju da se one razmnožavaju brzo, (vrijeme udvostručenja 30 min) za razliku od acetogenih i metanogenih bakterija koje se razmnožavaju sporije (vrijeme udvostručenja 1–4 sata odnosno 8–10 sati).

2.6.2. Acidogeneza

U fazi acidogeneze bakterije transformiraju proizvode hidrolize u metanogene spojeve (acetati, formijati, metanol, vodik i ugljikov dioksid) te spojeve poput propionata, butirata, alkohola i aldehida (Briški, 2002.). Ove se reakcije odvijaju relativno brzo dok se oksidacija masnih kiselina (beta oksidacija) odvija polako. Udio pojedinih produkata ovisi o parcijalnom tlaku vodika a metanogeni produkti nastaju pri visokom parcijalnom tlaku vodika. Jednostavni šećeri, aminokiseline i masne kiseline razgrađuju se na acetat, ugljikov dioksid i vodik (70%) te na hlapljive masne kiseline i alkohole (30%). U kiselinskom stupnju sudjeluju fakultativno-anaerobni heterotrofi pri optimalnom pH 4,0–6,5. Glavni produkti ovog stupnja su: octena, propionska i maslačna kiselina.

Acidogene bakterije, po Springhamu (1999.), razgrađuju ugljikove spojeve s jednim ugljikovim atomom (CO₂ i HCOOH) ili hidroliziraju spojeve s više ugljikovih atoma. Duraković (1996.) u ovu grupu uvrštava i *Acetobacter spp.*, *Clostridium spp.*, *Lactobacillus spp.*, *Enterobacter spp* i *Bifidobacterium spp.*

2.6.3. Acetogeneza

Tijekom acetogeneze proizvodi fermentacije, koji se metanogenim bakterijama ne mogu izravno transformirati u metan, pretvaraju se u metanogene spojeve. Hlapljive masne kiseline koje imaju lance ugljika duže od dvije jedinice i alkohol s više od jedne molekule ugljika, oksidiraju u acetate i vodik. Nastanak vodika povećava parcijalni tlak u bioreктору, što se smatra otpadnim proizvodom acetogeneze, jer inhibira metabolizam acetogenih bakterija. Tijekom metanogeneze vodik se transformira u metan. Procesi acetogeneze i metanogeneze uglavnom se odvijaju paralelno simbiotskim djelovanjem dviju grupa mikroorganizama.

Acetogene bakterije prema Johanides i sur. (1985.) pripadaju rodovima *Peptococcus*, *Propinebacterium*, *Syntrophobacter* i *Syntrophomonas* te transformiraju proizvode prethodnih međufaza u ugljikov dioksid, amonijak, acetat i alkohol. Nadalje, *Desulphovibrio spp.* transformira sulfate, laktate i vodik u acetate i sulfide. Sposobnost acetogenih bakterija da proizvode vodik zahtijeva nizak parcijalni tlak (1Pa) okoline, a hidrogenotropni metanogeni i disulfovibrio imaju sposobnost uklanjanja vodika iz okoline. Prema tome, nagle promjene uvjeta u okolini mogu izazvati naglo povećanje količine vodika koje nadilazi sposobnost metanogenih bakterija da ga uklone. Parcijalni tlak vodika raste zbog čega dolazi do promjene u metaboličkom djelovanju acetogenih bakterija koje u tim uvjetima proizvode butirate, propionate, valerate, kaproate umjesto acetata. Količina proizvedenog vodika opada, no metanogeni ne mogu upotrebljavati nastale tvari. Interakcije između različitih grupa bakterija samo su djelomično objašnjene.

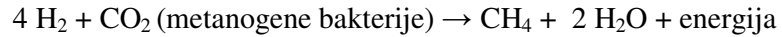
Acetati su najvažniji međuspojevi fermentacije, npr. fermentacijom gnoja oko 70% metana nastaje preko metilnih (CH₃) grupa acetata. Osim acetata i vodika propionati su sljedeći najvažniji međuspojevi u metanogenezi.

2.6.4. Metanogeneza

Metanogenezom nastaje metan iz prethodno nastalih spojeva u prisutnosti bakterija metanskog vrenja i to na dva načina:

- 70% metana nastaje iz prethodno nastale octene kiseline

$$\text{CH}_3\text{COOH (metanogene bakterije)} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{energija}$$
- 30% nastaje iz vodika i ugljičnog dioksida koji služi kao akceptor elektrona



Oslobodena energija je dovoljna za održavanje životnih funkcija stanice, no ne i za biosintezu novog staničnog materijala. Za stvaranje novih stanica upotrebljava se energija nastala u metabolizmu mravlje kiseline.

Metanogene bakterije striktni su anaerobi koji pri optimalnoj vrijednosti pH 7,0–7,8 razgrađuju organske kiseline u metan i ugljikov dioksid uz biosintezu male količine biomase (Briški, 2002.).

Na osnovi stvaranja metana prema Glancer-Šoljan i sur. (2001.) dijele se u dvije grupe:

- proizvode metan iz acetata i pripadaju rodovima *Methanosarcina*, *Methanospirillum* *Methanotherix-acetoklastni metanogeni*
- proizvode metan iz vodika i ugljičnog dioksida, pripadaju rodu *Methanobacterium* i *Methanobrevibacterium-hidrogenotropni metanogen*, *Methanospirillum spp.*

Ovisno o vrsti supstrata kojeg koriste Springham i sur. (1999.) navode različite metanogene bakterije poput: *Methanobacterium*, *Methanobrevibacter*, *Methanomicrobium*, *Methanogenium*, *Methanotherix Methanococcus*, *Methanosarcina*, *Methanospirillum*. Tako npr. *Methanobacterium formicicum* može koristiti samo vodik, ugljikov dioksid i mravlju kiselinu. Među njima se kao najaktivnija spominje bakterija *Methanosarcina barceri* koja može provoditi redukciju acetata, metanola, ugljičnog dioksida i amina s vodikom u metan. Neke metanogene bakterije upotrebljavaju octenu, maslačnu, valerijansku, izovalerijansku ili kapronsku kiselinu. Metanogene bakterije ne mogu spomenute kiseline pretvarati izravno u metan već se ta razgradnja odvija postupno.

Prema Glancer-Šoljan i sur. (2001.) najčešća staništa metanogenih bakterija su:

- burag preživača i njihov gnoj (u buragu preživača prisutni mikroorganizmi provode hidrolizu i kiselu fermentaciju, a gnoj preživača se upotrebljava kao cjepivo za anaerobnu obradu otpadnih voda).
- mulj močvara (anaerobnom razgradnjom biljnog materijala oslobađa se plin tzv. plin prskavac koji je u doticaju sa zrakom pri određenoj temperaturi zapaljiv)
- rudnici (metan nastaje redukcijom vodika i ugljičnog dioksida, ali zbog visoke koncentracije metana u plinu lako je zapaljiv te izaziva eksploziju).

Al Seadi i sur. (2010.) smatraju da je metanogeneza ključni korak u procesu anaerobne razgradnje te predstavlja najsporiju biokemijsku reakciju u proizvodnji bioplina. Metanogeneza uvelike ovisi o uvjetima rada, odnosno uvjetima medija. Na uspješnost metanogeneze u bioplinskom postrojenju utječe niz čimbenika kao što su: sastav sirovine

(supstrata, pH vrijednost supstrata, temperatura), stupanj dopune bioreaktora i drugi tehnološki uvjeti. Nepravilno punjenje bioreaktora, promjena temperature i prisutnost kisika obično rezultiraju zaustavljanjem proizvodnje metana. Zaključno se može reći da usprkos dobrom poznavanju uloge mikroorganizama u anaerobnoj razgradnji još uvijek nisu u potpunosti poznati složeni mikrobni procesi o kojima ovisi proizvodnja bioplina iz biomase.

2.7. Čimbenici anaerobne razgradnje

Učinkovitost anaerobne razgradnje ovisi o nekoliko ključnih čimbenika (fizikalno-kemijski, biološki, tehnološki) koji postavljaju uvjete pa je vrlo važno osigurati optimalne uvjete za razvoj anaerobnih mikroorganizama i time omogućiti stvaranje bioplina i njegovu postojanost.

2.7.1. Fizikalno-kemijski čimbenici

- A) Anaerobnost** je osnovni uvjet za odvijanje proizvodnje bioplina jer se metanogene bakterije mogu razviti samo u takvim uvjetima. Nakon unošenja supstrata u bioreaktor proces je aeroban sve dok se kisik ne potroši djelovanjem aerobnih bakterija, nakon toga počinje anaeroban proces. Anaerobni proces razgradnje supstrata provodi se diskontinuirano uz proizvodnju plina i mali prirast biomase anaerobnih mikroorganizama koji se povezuje s česticama mulja u nakupine (Glancer-Šoljan i sur., 2001.).
- B) Temperatura** je jedan od najvažnijih čimbenika i o njoj ovisi vrsta i trajanje procesa proizvodnje, stupanj razgradnje te količina dobivenog bioplina. Ispod 3°C nema metaboličke aktivnosti bakterija pa, prema tome, prestaje anaerobna fermentacija. Prema djelovanju bakterija i temperaturi proces se dijeli na:
- Psihrofilan proces odvija se pri temperaturi 10–20°C uz vrijeme fermentacije 90 dana i 90% razgradnje organske tvari, neekonomičan je, zahtijeva velik bioreaktor, ali je pogodan za zemlje tropskog klimatskog područja.
 - Mezofilan proces odvija se na temperaturi 20–40°C uz vrijeme fermentacije 30 dana i 90% razgradnje organske tvari i najčešće je korišten.

- c) Termofilan proces odvija se na temperaturi 50–60°C uz vrijeme fermentacije 10 dana i 90% razgradnje organske tvari, nedostaci su veliki zahtjevi za energijom i neekonomičnost, dok je prednost brže odvajanje krute od tekuće faze gnoja i smanjenje bakterijskih i virusnih zaraznih bolesti.

Glancer-Šoljan i sur. (2001.) smatraju da porastom temperature 10–15°C brzina proizvodnje bioplina se udvostručuje što smanjuje trajanje anaerobnog vrenja, a istovremeno raste i količina plina određenoga supstrata. Stoga je potrebno odabranu temperaturu održavati s neznatnim odstupanjem kako bi se sastojak u plinu održao na ustaljenoj razini. Istraživanja (Đulabić, 1986.; Lebegner, 1995.; Al Seadi i sur., 2010.) pokazuju da se najveća količina bioplina može proizvesti pri 40°C, dok se za svaki stupanj promjene temperature smanjuje njegova proizvodnja. Za sigurno odvijanje fermentacije vrlo je važno da nema velikih oscilacija temperature jer su metanogene bakterije vrlo osjetljive na nagli pad temperature. Variranje od oko 2–3°C smanjuje njihov metabolizam i razmnožavanje, a time i ukupni efekt metanogeneze. Temperatura utječe i na kvalitetu plina tako da se kod njezinog porasta smanjuje sadržaj metana u bioplina.

- C) **Tlak** je, uglavnom, uvjetovan tlaku koji je potreban potrošaču te gubicima u cjevovodima, pročišćivačima i regulatorima tlaka. Bakterije za svoj rast također zahtijevaju odgovarajući tlak u bioreaktoru (2,5–4 kPa). Dokazano je, prema Glancer-Šoljan i sur. (2001.), da je za potpuno prevođenje octene kiseline u metan dovoljan tlak plina u anaerobnom reaktoru 0–0,5 bara, tako je definiran i redoks potencijal od -200 do -400 mV pri kojem se održava povoljan tlak plina.

- D) **pH, količina hlapljivih masnih kiselina i alkalitet** utječu na metanogene i acetogene bakterije koje su posebno osjetljive na pH. Aktivnost metanogenih bakterija prestaje pri pH vrijednosti nižoj od 6,5. Previsoke količine bjelančevina i aminokiselina u organskoj tvari povećavaju pH vrijednost. Porast pH vrijednosti iznad 8 znatno usporava proces fermentacije i smanjuje količinu proizvedenog metana. Proizvodnja metana odvija se u rasponu pH 6,6–7,2 uz optimum kod 7,0–7,2. U toku anaerobne razgradnje pH se mijenja od 5,5 do 8,2 i poželjno je da taj raspon bude što kraći. Kod održavanja pH iznad 6,5–6,6 dolazi do izražaja puferski efekt gnoja u bioreaktoru, stvaranjem bikarbonata i karbonata iz razgradivog ugljičnog dioksida. Ako se supstrat dodaje u određenim razmacima, pH se kraće od 6,5 do 7,2, a ukoliko je punjenje jednokratno tada se pH kreće u fazama kako slijedi hidroliza pri pH=7, kiselinska

pH=6, metanska pH=7–8,2. Količina hlapljivih masnih kiselina treba biti ispod 200 mg/l kako bi se osigurao normalan tijek fermentacije, a iznad te količine hlapljive masne kiseline djeluju toksično na bakterije. Alkalitet je mjerilo puferskog efekta gnoja u bioreaktoru, a sastoji se od: bikarbonata, karbonata te amonijskih i hidroksilnih skupina. Hlapljive masne kiseline i njihove soli, također, utječu na puferski efekt. Da bi se osigurao siguran puferski kapacitet za anaerobnu fermentaciju, alkalitet treba biti u granicama od 1500 do 5000 mg CaCO₃/l biomase.

E) Odnos C:N je u rasponu 25–35:1, ali je najpovoljniji 30:1. Važan je jer bakterije oko 30 puta brže troše ugljik od dušika (u prirodi većina organskih tvari ima ovakav odnos). Ako se upotrebljava supstrat koji ima naglašen odnos u korist dušika potrebno ga je pomiješati s tvari koja obiluje ugljikom. Povišen udio dušika dovodi do većeg stvaranja amonijaka što usporava, a može i zaustaviti proces metanogeneze (Glancer-Šoljan i sur., 2001.). Ekskrementi preživača, čiji je i sam probavni sustav izvor bioplina, imaju najpovoljniji C:N odnos (Tablica 3) dok je kod svinja i peradi taj odnos dosta nizak. Kod biljnih vrsta najpovoljniji C:N odnos imaju vodeni ljljan, ljuska krumpira i neleguminozno povrće.

Tablica 3. Odnos C:N u različitim materijalima za proizvodnju bioplina (Đulabić, 1986.)

| Usjev ili ratarski otpad | Odnos C:N u organskoj tvari | Ekskrementi životinja | Odnos C:N u organskoj tvari |
|--------------------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| Suhi žitni ostaci | 100–150:1 | Muzne krave | 17–25:1 |
| Pokošena trava | 12–25:1 | Tovna goveda | 17–25:1 |
| Neleguminozno povrće | 11–19:1 | Rasplodne krmače | 6–12:1 |
| Ljuska krumpira | 25:1 | Tovne svinje | 6–12.5:1 |
| Suha kukuruzovina | 50:1 | Nesilice | 7–15:1 |
| Vodeni ljljan | 10–20:1 | Pilići brojleri | 15:1 |
| Lišće šećerne repe | 50:1 | Ovce | 33:1 |
| Djetelina | 200–500:1 | Konji | 25:1 |

F) Odnos suhe tvari i vode je bitan u svim fazama anaerobne razgradnje, posebice količina vode u fazi hidrolize. Pri nedostatku ili obilju vode usporen je rad bakterija, razgradnja se ne odvija u predviđenom obimu, pa supstrat izlazi iz bioreaktora gotovo nerazgrađen. Sadržaj suhe tvari u supstratu trebalo bi biti 6,5–12%. Supstrat koji

fermentira ako nema potreban odnos korigira se dodavanjem vode. Ispitivanja Al Seadi i sur. (2010.) pokazuju da opterećenje bioreaktora može biti i do 6 kg/m³ dnevno nakon što se u bioreaktoru razvila fiziološki zrela populacija bakterija. Opterećenje organske tvari može biti veće što je veći sadržaj razgradive tvari. Tako trave i konzervirana biomasa u odnosu na gnoj i gnojovku (Tablica 4) imaju veći postotak suhe i organske tvari i daju veću količinu bioplina.

Tablica 4. Najčešće sirovine za proizvodnju bioplina (www.lfl.bayern.de)

| Sirovina | Suha tvar (%) ST | Organska suha tvar (%) OT | Proizvodnja bioplina m ³ /t ST | Metan (%) CH ₄ |
|-----------------------|------------------|---------------------------|---|---------------------------|
| Goveđa gnojovka | 10 | 85 | 34 | 55 |
| Svinjska gnojovka | 6 | 85 | 20 | 60 |
| Goveđi gnoj | 25 | 80 | 90 | 55 |
| Svinjski gnoj | 23 | 83 | 74 | 60 |
| Gnoj peradi | 15 | 75 | 56 | 65 |
| Sirak | 21 | 92 | 107 | 52 |
| Silaža sudanske trave | 22 | 90 | 98 | 53 |
| Silaža raži | 25 | 88 | 130 | 54 |
| Kukuruzna silaža | 33 | 96 | 185 | 52 |
| Sjenaža trave | 40 | 89 | 200 | 55 |

G) Inhibitori i toksične tvari svojom prisutnošću u supstratu negativno djeluju na bakterije usporavajući njihov razvoj, a samim time i proces metanogeneze. One u bioreaktor dospjevaju zajedno sa supstratom ili nastaju tijekom samog postupka fermentacije. U inhibitore ubrajamo: teške metale i njihove soli, alkalne i zamnoalkalne metale, amonijak, nitrati, sulfide, detergente, organska otapala, antibiotike i ostale toksične tvari. Teško je odrediti granicu toksičnosti u supstratu (koncentracije i vrste toksičnih tvari) budući da toksični spojevi mogu nastati tijekom kemijskih procesa, a anaerobni mikroorganizmi se u određenim granicama mogu adaptirati novonastalim uvjetima.

H) Amonijak (NH₄) je važna hranjiva tvar te se susreće kao plin odbojnog mirisa, a nastaje procesom anaerobne razgradnje bjelančevina. Previsoka koncentracija amonijaka, posebice u neioniziranom obliku, može potpuno zaustaviti proces anaerobne fermentacije. Ovakav slučaj je karakterističan za anaerobnu razgradnju gnojnice zbog visoke koncentracije amonijaka u urinu. Kako bi se spriječio inhibitorski učinak, koncentraciju amonijaka u smjesi supstrata treba održavati nižom od 80 mg/l. Metanogene bakterije izuzetno su osjetljive na inhibiciju amonijakom. Koncentracija slobodnog amonijaka direktno je proporcionalna temperaturi te je stoga rizik inhibicije

amonijakom veći kod termofilnih procesa nego kod mezofilnih. Razlog tome je što je za inhibiciju amonijakom odgovoran neionizirani oblik amonijaka. Slobodni amonijak (NH_3) je frakcija amonijaka koja inhibira proces anaerobne razgradnje. Iz toga slijedi da će povećanje pH vrijednosti i temperature dovesti do povećanja inhibicije, budući da ovi čimbenici utječu na udio slobodnog amonijaka. Kada je proces zaustavljen uslijed povećanja koncentracije amonijaka, povećava se i koncentracije hlapljivih masnih kiselina što dovodi do smanjenja pH vrijednosti. Smanjenje pH djelomično umanjuje učinak amonijaka smanjujući tako njegovu koncentraciju u slobodnom obliku (Al Seadi i sur., 2010.).

2.7.2. Biološki čimbenici

A) Hranjive tvari i elementi u tragovima poput željeza (Fe), nikla (Ni), kobalta (Co), selena (Se), molibdena (Mo) i volframa (W) važni su za rast i preživljavanje anaerobnih bakterija jednako kao i makronutrijenti. Optimalan odnos makronutrijenata ugljika, dušika, fosfora i sumpora (C:N:P:S) iznosi 600:15:5:1. Nedostatan sadržaj hranjivih tvari i elemenata u tragovima, kao i prevelika razgradivost supstrata, može uzrokovati inhibiciju ili narušavanje procesa anaerobne razgradnje. Kako bi bakterije rastle i razvijale se neophodni su im ugljik, kisik, vodik, dušik, sumpor, fosfor, alkalni elementi i elementi u tragovima. Odnos C:N je posebice važan jer o njemu ovisi bakterijska reakcija, a, prema tome, i količina nastalog metana (Al Seadi i sur., 2010.). Prema Glancer-Šoljan i sur. (2001.) anaerobni mikroorganizmi imaju znatno manju potrebu za hranjivim sastojcima u usporedbi s aerobnim mikroorganizmima jer imaju mali porast. Ako u supstratu ima više ugljikohidrata u odnosu na bjelančevine fermentacijom se stvara više ugljičnog dioksida i vodika, a manje metana. Istovremeno raste količina hlapljivih masnih kiselina što smanjuje pH i na taj način smanjuje količinu proizvedenog metana. Ako je supstrat preobilan bjelančevinama pH raste iznad 8 i smanjuje se količina metana.

B) Aktivnost metanskih bakterija u proizvodnji bioplina ovisi o brojnim uvjetima u bioreaktoru, a sama proizvodnja bioplina o kvaliteti metanskih bakterijama. Poznato je 10 vrsta metanskih bakterija od kojih su najpoznatije *Methanobacterium spp.*, *Methanosarcina spp.*, *Clostridium spp.* i njihovi hibridi. Stvaranjem hibrida metanskih bakterija nastoji se povećati produktivnost, otpornost i aktivnost pri nižim

temperaturama. Privikavanjem mikroorganizma na psihrofilne uvjete te mezofilnih organizama na niže temperaturne postiže se selekcija kvalitetnijih metanskih bakterija. S obzirom na spori rast anaerobnih bakterija istraživanja su dugotrajna, mnoga su u tijeku, no nema još masovne primjene hibrida (Nozhevnikova i sur., 1999.). Stanište u kojima obitavaju metanogene bakterije mogu poslužiti kao izvor cjepiva anaerobnih bakterija za navedena istraživanja te pri inhibiciji procesa u bioreaktoru (Glancer-Šoljan i sur., 2001.). U slučaju inhibicije anaerobne razgradnje gnojovke najčešće se inhibira aktivnost metanogenih bakterija.

2.7.3. Tehnološki čimbenici

Pored fizikalno-kemijskih i bioloških čimbenika anaerobne razgradnje prema Al Seadi i sur. (2010.) moraju se ispuniti i radni čimbenici kako bi se dobio željeni proizvod s ciljem opravdanog investicijskog ulaganja. Bioplinska postrojenja grade se prema ekonomskim i tehnološkim čimbenicima. Za maksimalni prinos bioplina, dobiven potpunom fermentacijom supstrata, potrebno je dugo vrijeme hidrauličke retencije i odgovarajuća veličina bioreaktora. U praksi se izbor sustava za fermentaciju (veličina i tip bioreaktora) temelji na kompromisu između maksimalnog prinosa bioplina i opravdanog ulaganja u postrojenje. U tom je smislu, unos organske tvari važan radni čimbenik koji pokazuje koliko suhe organske tvari može biti unijeto u bioreaktor po volumenu u jedinici vremena.

A) Usitnjenost i vrsta supstrata su bitni jer neusitnjene čestice produžuju vrijeme razgradnje i smanjuju količinu dobivenog bioplina. Usitnjavanje se vrši strojevima za usitnjavanje prije unošenja u bioreaktor. O vrsti supstrata koji se fermentira ovisi trajanje procesa, količina i sastav bioplina. Sitniji supstrat u bioreaktoru uzrokuje poboljšanu razgradnju, povećava aktivnu površinu i olakšava pristup djelovanju bakterija.

B) Vrijeme zadržavanja supstrata u bioreaktoru ili vrijeme hidrauličke retencije je nužno za dimenzioniranje bioreaktora te je u korelaciji s volumenom bioreaktora i volumenom supstrata unesenog u jedinici vremena. Svaki čimbenik podjednako utječe na vrijeme zadržavanja u bioreaktoru. Viša temperatura, kvalitetan supstrat i dobro tehnološki riješen pogon skraćuju vrijeme zadržavanja supstrata u bioreaktoru. Razmnožavanje metanogenih bakterija je sporo, udvostruče se svaka 2–4 dana, prema tome, zadržavanje ne može biti kraće od toga. Vrijeme zadržavanja sadržaja u

bioreaktoru mora biti dovoljno dugo jer količina bakterija iznesenih obrađenim ostatkom (digestatom) mora biti manja od novonastalih bakterija (koje se nalaze u dijelu supstrata koji ostaje u bioreaktoru). Ukoliko se zna ciljano vrijeme hidrauličke retencije kao i dnevni unos supstrata te vrijeme potrebno za njegovu razgradnju, moguće je izračunati potreban volumen bioreaktora (Al Seadi i sur., 2010.).

C) Miješanje u bioreaktoru sprječava taloženje velikih čestica na dno te se tako omogućava dotok hranjivih tvari metanogenim bakterijama kako bi proizvodile metan jer su slabo pokretne. Vršiti se ručnom ili mehaničkom miješalicom te pumpom za cirkulaciju. Anaerobnom razgradnjom supstrata nastaje mikrobna biomasa koja tvori pahuljice anaerobnog mulja. Zbog prisutnosti mjehurića plina pahuljice mulja lebde u tekućini, slabo se talože i teško recikliraju. Time se smanjuje koncentracija mikroba u bioreaktoru i učinkovitost anaerobnog procesa (Glancer-Šoljan i sur., 2001.).

D) Otklanjanje plivaće kore s površine supstrata vrši se zbog negativnog utjecaja na aktivnost bakterija i izlučivanje metana. Plivaću koru stvaraju pjena i lagane čestice. Pod uvjetom da je miješanje riješeno na prikladan način ne dolazi do stvaranja kore, a kad kora nastane uklanja se parcijalno ili miješanjem.

2.8. Konzerviranje biomase

Konzerviranje je oblik u kojem se anaerobnim fermentacijskim procesom čuvaju žitarice i krmne kulture za hranidbu stoke. Krmne kulture za konzerviranje kose se u optimalnom stadiju razvoja odnosno onda kada daju najveći prinos probavljivih bjelančevina po jedinici površine. Proces spremanja hrane konzerviranjem ovisi o početku košnje i vremenskim uvjetima, tj. o broju dana bez kiše. Proces konzerviranja uvjetovan je količinom i sadržajem vodotopivih ugljikohidrata (najzastupljeniji su šećeri) u suhoj tvari kulture koja se konzervira, sadržaju vode te načinom spremanja kulture. Optimalan trenutak konzerviranja je izravno s polja kada je u masi suha tvar 30–60% bez dodataka ili s dodavanjem organskih kiselina ili inokulanata.

Konzerviranje zelene mase obavlja se na klasičan način u horizontalnim silosima tj. trenčevima ili trapovima (slika 1 i 2), silo-jamama, silo-tornjevima ili primjenom plastičnog ovitka u obliku rol-bala i silo-kobasica. U horizontalnom silosima važno je što prije postići

anaerobne uvjete u silo masi. To se postiže gaženjem traktorom ili nabijanjem. Ako silo masa nije dobro ugažena u kratkom vremenu, konzervirana masa će biti slabije kvalitete.

Postoje dvije vrste konzerviranja zelene biomase silaža i sjenaža (suha silaža). Za konzerviranje siliranjem i sjenažom prema Gouet i sur. (1968.) bitno je postizanje anaerobnih uvjeta. Kod konzerviranja biomase s više suhe tvari količina vodotopivih ugljikohidrata u suhoj tvari treba biti minimalno 12%, dok biljke s manje suhe tvari trebaju minimalno 15% vodotopivih ugljikohidrata u suhoj tvari. Sjenažom se konzerviraju one krmne kulture koje imaju sadržaj vodotopivih ugljikohidrata ispod 12% bez obzira na sadržaj suhe tvari. Prema Stjepanoviću i sur. (2008.) za postizanje dobre kvalitete konzerviranja važno je zatvaranje silosa u što kraćem roku. U horizontalnim silosima kod suhe tvari od 25% malo je silažnog ili sjenažnog soka, a kod više suhe tvari (30%) silažni ili sjenažni sok se ne javlja. Kilogram silažnog ili sjenažnog soka sadrži 20–100 g suhe tvari te je važan izvor hranjivih tvari jer sadrži minerale (kalij, kalcij, fosfor, magnezij i dušik). Što je cijedenje soka kasnije, sadržaj suhe tvari je veći. Sok je kisele reakcije (pH=3,8–4,4) pa je velik zagađivač vode.



Slika 1. i 2. Skladištenje silaže i sjenaže u horizontalnim silosima (izvor; Majkovčan)

2.9. Žitarice

Žitarice se najviše koriste u ljudskoj prehrani, hranidbi stoke i kao sirovina u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji. Sve žitarice, osim heljde, pripadaju porodici trava, a dijele se u dvije skupine (Gračanin i Todorić, 1990.):

- prave (strne, bijele): pšenica, raž, ječam, zob te uspijevaju u umjerenoj klimatskoj zoni
- prosolike: kukuruz, proso, sirak, riža te uspijevaju u toplim klimatskim zonama.

Od žitarica koje se najviše koriste u silaži treba napomenuti sljedeće:

A) Pšenica se ubraja u ozime kulture te se sije isključivo u plodoredu. Od tehnologije usjeva zahtijeva kao i za ozime kulture osnovnu obradu tla, a gnojidba se vrši gnojivom koji sadrži NPK (dušik, kalij, fosfor) dok se sjetva obavlja u listopadu i studenom. Kod sjetve bitna je njena namjena, ako je za silažu onda se sije 10–20% veći sklop. Pšenica prolazi zimsku njegu gdje je najbitnije problem zaleđenosti površine i njena otpornost na hladnoću. Proljetna mjera njege obuhvaća: drljanje, valjanje, suzbijanje korova, natapanje i prihranjivanje (Gračanin i Todorić, 1990.).

B) Kukuruz se ubraja u jare kulture i sije se isključivo u plodoredu. Od tehnologije usjeva zahtijeva osnovnu obradu tla poput osnovnog oranja u jesenskom razdoblju i osnovnu gnojidbu. U proljeće je potrebno zatvoriti zimsku brazdu i izvršiti dopunsku obradu tla. Gnojiti kao i ozime kulture s gnojivom koji sadrži NPK te kasnije dodatno ureom. Sjetva se obavlja u travnju te je bitna namjena. Ako je za silažu cijele biljke treba izabrati hibride srednje klase i kasne vegetacije, najčešće FAO 400–600, te sklop povećati za 10–15%. Njega se obavlja prema potrebi, a obuhvaća ove radnje: valjanje, drljanje, okopavanje, međurednu kultivaciju, prihranu, zaštitu od štetnika, bolesti i korova.

2.10. Krmno bilje i trave

Krmno bilje se prema botaničkoj pripadnosti dijeli u tri skupine (Gračanin i Todorić, 1990.; Stjepanović i sur., 2009.):

- biljke iz porodice mahunarki (djetelina, grahorica, stočni grašak)
- biljke iz porodica trava (razne vrste trava, silažni kukuruz, sirak, zelena raž i ostalo)
- biljke iz ostalih porodica (stočna repa, krmna repica, suncokret za silažu i ostalo)

Prema tome na kakvim se poljoprivrednim površinama uzgajaju dijele se u dvije skupine:

- krmno bilje na oranici (jednogodišnje, krmni međusjevi, višegodišnje)

- krmno bilje na prirodnim travnjacima (livade i pašnjaci)

Proizvodnja krme najuže je vezana za stočarsku proizvodnju jer je glavna sirovina u hranidbi stoke, a koristi se u zelenom, sušenom te konzerviranom obliku kao silaža ili sjenaža.

Lucerka je najznačajnije krmno bilje za sjenažu te spada u porodicu mahunarki, rod djeteline, uzgaja se kao ozima i jara kultura. U praksi se iskorištava do 5 godina i uzgaja se u plodoredu. Odlikuje se velikom energijom prirasta, a u povoljnim klimatskim uvjetima može se kositi 4–6 puta i dobra je predkultura za okopavine jer obogaćuje tlo dušikom. Od tehnologije zahtijeva osnovnu obradu i što bolje ravnanje tla. Kod gnojidbe zahtijeva gnojidbu s fosforom, kalijem i kalcijem a nešto manje dušikom jer ima sposobnost vezanja atmosferskog dušika. Sjetva se obavlja u proljeće ili u ranu jesen. Njeguje se tako da se spriječi opasnost od zakorovljavanja, dok se drljanje provodi samo na zbijenim tlima (Gračanin i Todorić, 1990.; Stjepanović i sur., 2009.).

2.11. Silaža

Silaža, prema Čížeku (1972.), Uremoviću (2004.), Stjepanoviću i sur. (2009.), je voluminozno krmivo konzervirano spontanom vrenjem gdje se pod utjecajem bakterija mliječno-kiselog vrenja iz šećera stvaraju organske kiseline koje sprječavaju kvarenje. Za njihov rad potrebno je osigurati određenu količinu šećera (šećerni minimum) koji potječe iz škroba, anaerobne uvjete i određenu vlagu u masi koja se silira. Sva tri navedena uvjeta su potrebna kako bi se siliranje uspješno provelo. Šećerni minimum podrazumijeva postotak šećera neophodan da se u siliranoj masi vrenjem stvori ona količina mliječne kiseline koja će sniziti pH na optimalnih 3,8–4,2.

Tehnologija dobivanje silaže, prema Uremoviću (2004.) i Stjepanoviću i sur. (2009.), provodi se sitnim sjeckanjem i mljevenjem pojedinih vrsta biljaka u mliječnoj, voštanoj ili mliječno-voštanoj zriobi ovisno o količini suhe tvari te se sabija kako bi se ostvarila ciljana gustoća i na kraju pokriva. Debljina sloja tijekom nabijanja iznosi 25–30 cm s pritiskom guma od 2,5–3 bara na kotačima traktora krećući se polako. Biomasa s 28% suhe tvari nabija traktor pritiskom od 230 kg/m³, a kod 33% suhe tvari pritisak iznosi 250 kg/m³. Stoga za svaki postotni udio suhe tvari prosječno se povećava pritisak od 10 kg/m³. Na ovaj način osigurava se postizanje anaerobnih uvjeta i dobar razvoj bakterija mliječno-kiselog vrenja. Prepuštena

fermentaciji nakon 60–90 dana silaža je povoljna za hranidbu i kao dodatak supstratu za proizvodnju bioplina. Takva silaža je veliki potencijal za proizvodnju bioplina i može se skladištiti čitave godine što je važna logistička prednost. U voštanoj zriobi dužina sječka iznosi 0,7–1 cm (dužina sječka znači slabije sabijanje i posljedično slabiju probavu). U mliječno-voštanoj zriobi dužina sječka iznosi 1–3 cm, a 3–5 cm ako je biljka u mliječnoj zriobi. Proces siliranja se odvija pri temperaturi do 30°C kao najpogodnijom za mliječno-kiselo vrenje uz stalno i intenzivno gaženje mase tijekom siliranja. Temperature iznad 35°C pogoduju razvoju bakterija maslačnog vrenja zbog kojih se kvare silaža.

Proces nastajanja silaže opisuje kako se hranjive tvari u silaži konzerviraju djelovanjem bakterija mliječno-kiselog vrenja. One su nastale nakon pokošene i usitnjene svježe biomase koja je uvezena u silos. Iz nje je nagazivanjem i potiskivanjem istisnut zrak čime su nastali povoljni uvjeti za brz razvoj bakterija koje proizvode mliječnu kiselinu. Uz potrebnu količinu šećera i anaerobne uvjete, bakterije mliječno-kiselog vrenja osiguravaju optimalnu kiselost silažne mase. Konzerviranje se odvija anaerobno pa zato nastaje mliječna kiselina, a svaka prisutnost zraka dovodi do nastanka octene kiseline. Dovoljno je 1–2% mliječne kiseline da se silaža sačuva od kvarenja. Mliječna kiselina sprječava fermentaciju organske mase koja nastaje u prirodi zbog djelovanja bakterija uz prisutnost zraka. Naime, razne vrste bakterija koje se nalaze u prirodi koriste organsku tvar (prvenstveno šećere) iz pokošene biljke kao vlastitu hranu. Posljedica toga je osiromašivanje mase na hranjivim tvarima jer ih bakterije koriste kao hranu (Uremović, 2004.; Stjepanović i sur. 2009.).

Sastav silaže prikazuje da osim vodotopivih ugljikohidrata, silaža sadrži i određenu količinu bjelančevina koji djeluju amfotermno jer se u kiseloj sredini ponašaju kao baze, a u bazičnoj sredini kao kiseline. Silaža je kisela sredina pa bjelančevine djeluju kao baze, ali ako ih nema puno onda ne mogu neutralizirati djelovanje kiseline te je zato poznato da je silaža oskudna bjelančevinama. Dobra silaža se raspoznaje po maslinasto zelenoj boji, blagom kiselkastom mirisu i okusu, a pojedini dijelovi biljke se naziru, te pH iznosi 3,5–4,2. Za postizanje optimalne kiselosti potrebna je i dovoljna količina vlage. Vlažnost osigurava umjerenu fermentaciju i oslobađanje dovoljnih količina mliječne i nešto malo octene kiseline. U takvim uvjetima gubici na hranjivim tvarima su umjereni, a silaža je ukusna i stabilna. Veća vlažnost od optimalne omogućuje razvoj bakterija octenog vrenja te je silaža previše kisela i manje ukusna. Kod vlažnosti manje od 65% fermentacija je nedovoljna, pa je silaža sklona kvarenju

(Stjepanović i sur., 2009.). Prema Uremoviću (2004.) silaža sadrži 2% mliječne kiseline, a normalan sadržaj octene kiseline je 0,4%. Maslačna kiselina smije biti samo u tragovima zbog neugodnog mirisa i lošeg okusa. Silaža nema vitamina D (sijeno ga sušenjem na tlu dobiva iz sunčevih zraka), najčešće nema ni dovoljno bjelančevina, minerala, vitamina i sirove vlaknine (Uremović, 2004.). Poznavajući tehnologiju dobivanja silaže i sadržaj organskih tvari možemo utvrditi njenu primjenu u energetske svrhe. Ovo gledište dobiva posljednjih godina posebno na značaju, kada se sve više poljoprivrednih površina koristi za proizvodnju silaže koja služi kao sirovina za proizvodnju bioplina. Za ovu namjenu danas se u Njemačkoj koristi preko 2 milijuna hektara poljoprivrednog zemljišta (Al Seadi i sur., 2010.).

2.11.1. Vrste silaža

Prema Čížeku (1972.), Uremoviću (2004.), Stjepanoviću i sur. (2009.) razno se bilje može silirati poput: uljane repice, šećernog sirka, suncokreta, sudanske trave, krmnog kelja, zelene stabljike čičoke, vriježi od bundeva, krumpirova cima, lišće i glave šećerne, stočne i postrne repe, otavić i ostalo bilje samo treba primijeniti odgovarajući postupak. Najčešće se silira zeleni kukuruz, rjeđe u smjesi s leguminozama, a najrjeđe sama leguminoza. Kako bi se dobila što kvalitetnija silaža siliraju se biljke koje sadrže više ugljikohidrata sa biljkama s više bjelančevina (djetelinom, lucerkom, grahoricom). Silirana krmiva moraju sadržavati dovoljnu količinu šećera da bi silaža bila kvalitetna i ukusna, a gubici hranjivih tvari što manji. Utjecajem različitih vrsta mikroorganizama nastaju organske kiseline, mliječna i manjim dijelom octena, koje konzerviraju silažu i štite ju od kvarenja. Najčešće se koriste u praksi:

A) Kukuruzna silaža (slika 3) dobiva se siliranjem cijele biljke kukuruza FAO grupe 400–600, ali sjetvenim povećanjem sklopa za 10–15% gdje je prinos 40–60 t/ha. Silira se pri završenoj akumulaciji škroba u klipu odnosno voštanoj zriobi gdje je udio suhe tvari čitave biljke 28–36%, a veličina sječke 2–5 cm. Ako je suha tvar ispod 30%, tada se ubrana biljka može sušiti na zraku nekoliko dana. Ovaj tehnološki nezahtjevan proces povećava udio suhe tvari s 30 na 35%. Poslije toga se biljka reže na male komadiće i po potrebi obogaćuje bakterijama mliječne kiseline u anaerobnim uvjetima. Po sastavu hranjivih tvari, nema bitnih razlika između zelenog kukuruza i kukuruzne silaže. Oni predstavljaju krmiva bogata energijom s 30% škroba i 11% šećera, siromašna bjelančevinama s 9,5% i srednjeg sadržaja sirovih vlakana s niskom

strukturnom vrijednošću. U modernom stočarstvu, pogotovo proizvodnji mlijeka, ima visok značaj. Silaža kukuruza koristi se u kombinaciji sa silažom i sjenažom prikladnih vrsta trava. Travnja sjenaža je bogata bjelančevinama pa se tako, nadopunjujući kukuruznu silažu, dobiva vrlo kvalitetan osnovni obrok za goveda. Kako bi se osigurala dovoljna količina šećera za vrijeme siliranja krmiva kao što su mlada trava, leguminoze, djetelinsko-travne smjese, treba ih silirati sa kukuruznom silažnim u omjeru 1:1, repinim rezancima do 20%, ili melasom otopljenom u vodi u omjeru od 1:1 do 4:1. Kod kukuruzne silaže najbitnija je suha tvar o kojoj ovisi koncentracija organskih kiselina, ugljikohidrata i alkohola (Tablica 5).

Tablica 5. Koncentracija lakohlapljivih i biorazgradivih tvari u kukuruznoj silaži prema postotku suhe tvari (Hutnan i sur., 2005.)

| Suha tvar (%) | Udio kiselina u % | | | | Etanol % | |
|---------------|-------------------|--------|------------|----------|-----------|-------------|
| | Mliječna | Octena | Propionska | Maslačna | * glukoza | ** fruktoza |
| 28,5 | 0,56 | 0,47 | 0,01 | 0,01 | 0,27 | |
| 31 | 5,21 | 1,28 | - | - | 0,29* | 0,47** |
| 36 | 4,2 | 1,5 | 0,32 | 1,04 | 1,5 | |
| 39,2 | 6,2 | 2,6 | 0,2 | <1 | 1,1 | |
| 41 | 2,12 | 0,86 | 0,05 | 0,24 | 0,17 | |

Prema Hutnan i sur. (2005.) kukuruzna silaža koja sadrži 30–36% suhe tvari daje najpovoljniji sadržaj organskih kiselina te ima povećan udio glukoze i fruktoze.

B) Silaža zelenih žitarica (slika 3) obuhvaća siliranje pšenice, zobi, ječma ili raži, a za siliranje se kose kada sadrže najvišu koncentraciju energije, a to je pri kraju mliječne zriobe odnosno početkom voštane zriobe. Daljnjim zrenjem u stabljici se stvara sve više lignina što smanjuje koncentraciju energije u biljci. Silaže žitarica dosta zaostaju za dobrom travnom sjenažom po sadržaju bjelančevina i energiji dok imaju podjednaku količinu sirovih vlakana. Po sadržaju bjelančevina silaže žitarica su jednake dobroj kukuruznoj silaži, ali po energiji zaostaju za njom oko 20%. Hranjiva vrijednost zelenih svježih žitarica slična je hranjivoj vrijednosti njihovih silaža. Od zelenih žitarica najčešće se silira pšenica gdje je potrebno sjetveno povećanje sklopa biljke za 10–20% što daje prinos od 25–30 t/ha, a veličina sječke iznosi 2–3 cm. Kod

pšenične silaže udio suhe tvari se kreće 30–40%, udio šećera 5,5%, a udio bjelančevina 9,5% .



Slika 3. Silaža i sjenaža (1. pšenična silaža; 2. kukuruzna silaža; 3. lucerkina sjenaža) (izvor; Majkovčan)

2.12. Sjenaža

Sjenaža ili suha silaža dobiva se siliranjem svježe livadne trave ili lucerke ostavljene da povene 18–24 sata nakon košnje na 35–50% suhe tvari. Prema tehnologiji dobivanja te procesu nastajanja identična je silaži, ali različita po sastavu. Sadrži 50–65% vlage, pH vrijednost je oko 5,5 i za razliku od silaže može se balirati. Sadrži manje vode i više hranjivih tvari u odnosu na silažu. Služi kao i silaža u hranidbi preživača i kopitara, a uvođenje u obrok treba biti postupno i oprezno. U odnosu na siliranje, gubici na hranjivim tvarima (posebno

bjelančevinama) daleko su manji. Za dobivanje kvalitetne sjenaže krma se kosi pri kraju cvatnje jer košena nakon cvatnje sadrži veću količinu sirove vlaknine koja smanjuje hranjivu vrijednost. Nakon košnje se zelena masa ostavi da povene, zatim se usitnjava, sprema u silos i sabija. Kada je vlažnost manja od 50% sabijanje je teško pa je povenutu zelenu masu potrebno jače usitniti na 2–3 cm. Masa se konzervira pomoću bakterija mliječno-kiselog vrenja. Ako masa nije dovoljno sabijena u njoj ostane zraka, dolazi do naglog zagrijavanja povenute mase i kvarenja (Čížek, 1972.; Uremović, 2004.). Što se trave kasnije kose, prema Stjepanoviću i sur. (2009.), sadržaj ugljikohidrata je veći. Ako se travnata masa odmah konzervira potrebna je dužina sjeckanja silo mase 12–18 cm, a kod suhe tvari s 25–30% dužina sjeckanja je 5–8 cm dok kod suhe tvari s preko 30% dužina sjeckanja mase je do 3 cm. Iz toga proizlazi da povećanjem udjela suhe tvari dužina sjeckanja je smanjena. Kod pripreme silaže i sjenaže treba paziti na svaki tehnički postupak pripreme jer svaki i najmanji propust može dovesti do kvarenja. Najčešće sjenaže su:

A) Sjenaža lucerke (slika 3) odnosno sama lucerka konzervira se na dva načina siliranjem i sjenažom. Silaža lucerke pokazuje da su biljke sačuvane zelene i sočne a postupak se odvija isto kao i kod siliranja ostalih zelenih masa. Kakvoća silaže ovisi o sadržaju šećera u biljnome soku gdje minimalan sadržaj treba biti 10% od suhe tvari. U biljnome soku lucerke udio šećera ne prelazi 7%, a udio bjelančevina čini 16–20%, stoga je lucerka i ostale leguminoze nepovoljna za siliranje. Da bi se silirala lucerka treba ispuniti dosta uvjeta što povećava troškove konzerviranja. Kod sjenaže ne dolazi do sjetvenog povećanja sklopa biljke, sjenira se za vrijeme pupanja gdje su prvi i drugi otkos za sjenažu, a ostali za sijeno. Veličina sječke se kreće 2–3 cm. Prinos prvog otkosa je 10 t/ha, a svaki ostali 10% manje. Sjenaža je jednostavnija i isplativija te se dobiva konzerviranjem prosušene zelene mase s udjelom suhe tvari 30–40%. Ostatak čini voda koja je sastavni dio koloida te nedostupna bakterijama za njihovu životnu aktivnost. Vlaga utječe na sniženje intenziteta rada mikroorganizma pa u povenutoj krmu ne dolazi do promjena (raspadanje i gubitak bjelančevina) u procesu čuvanja i spremanja (Stjepanović i sur., 2009.).

B) Travnata sjenaža, prema Čížeku (1972.), Uremoviću (2004.) i Stjepanoviću i sur. (2009.) dobiva se sa pašnjaka i livada. Postizanjem zadovoljavajuće konzumacija hranjivih tvari, travnatu sjenažu treba pustiti da povene na 35–40% suhe tvari te je za to potrebno pri lijepom vremenu jedan dan (slika 4 i 5). U protivnom teško se

zbija i istiskuje zrak pa je podložna kvarenju. Kod pripreme travnate sjenaže nužno je pravovremeno pokositi dok je još mlada jer onda sadrži najviše šećera, zatim je sjeckati na 1,5–2 cm te je napuniti u silos što prije i sabiti valjkom zbog lakšeg istiskivanja zraka.



Slika 4. Travnata biomasa prije sjeniranja
(izvor; www.sano.ba)



Slika 5. Sjenirana travnata biomasa
(izvor; Majkovčan)

2.13. Energetska vrijednost bioplina i njegova primjena

Nakon literarnog prikaza supstrata i njegovog dodatka koji predstavljaju biomasu za proizvodnju bioplina, može se reći da je cilj dobiti bioplin veće energetske vrijednosti uz minimalna ulaganja i skraćeni period hidrauličke retencije. Pravi odraz učinjenoga je dobiveni bioplin koji ima što povoljniju energetska vrijednost koja će odgovarati njegovoj primjeni. Energetska vrijednost bioplina utvrđena je prema Lebegneru (1995.) i ovisi o odnosu metana i ugljičnog dioksida te proizlazi da bioplin s 56% metana ima energetska vrijednost od 20 MJ/m³ dok bioplin s 62% metana ima 22,1 MJ/m³, a bioplin s 70% metana daje energetska vrijednost od 25 MJ/m³ (Tablica 6). Feretić i sur. (2000.) navode da je prosječna specifična energetska vrijednost biomase skromna (oko 20% energetske vrijednosti ugljena) pa to gorivo iz ekonomskih razloga ne podnosi dugi transport. Prije uporabe biomase kao goriva u elektroenergetici potrebna je njezina prerada, a proces prerade ovisi o načinu uporabe goriva. Računa se da se iz 1m³ dobije 6–8 MJ energije. Kod prikazivanja toplinskih svojstva po

jedinici zapremine bioplina i plina općenito koristi se jedinica 1Nm^3 (što znači 1m^3 pri temperaturi od 0°C i pritisku od $101,325\text{ Pa}$).

Tablica 6. Sastav i karakteristike bioplina i njegovih komponenti po Lebegneru (1995.)

| PARAMETAR | CH ₄ | CO ₂ | H ₂ | H ₂ S | BIOPLIN |
|---|-----------------|-----------------|----------------|------------------|---------|
| Volumni % u bioplinu | 55–70 | 27–44 | 1 | 3 | 100 |
| Energetska vrijednost, MJ/m ³ | 35,8 | - | 10,8 | 22,8 | 21,5 |
| Granica zapaljivosti, volumni % u zraku | 5–15 | - | 4–80 | 4–45 | 6–12 |
| Temperatura paljenja u °C | 650–750 | - | 585 | - | 650–750 |
| Kritična temperatura u °C | -82,5 | 31 | - | 100 | -82,5 |
| Gustoća u normalnim uvjetima, kg/m ³ | 0,72 | 1,98 | 0,09 | 1,54 | 1,2 |
| Gustoća u odnosu na zrak, kg/m ³ | 0,55 | 2,5 | 0,07 | 1,2 | 0,83 |
| Kritični tlak, bar | 47 | 75 | 13 | 89 | 75–89 |

Dobiveni bioplin prema Lebegneru (1995.) koristi se za:

- a) direktno izgaranje kao najjednostavniji način njegova korištenja gdje se priključi odmah na mrežu i služi kao zamjena zemnom plinu bez potrebe za izmjenom plamenika
- b) priključak na plinsko kuhalo i štednjak koji se dovodi preko priključnog spoja NO 13
- c) zagrijavanje vode i zraka gdje se uređaji za zagrijavanje mogu koristiti bioplinom kao zamjenom za propan-butan
- d) proizvodnju električne energije
- e) pokretanje motornih vozila gdje se koristi bioplin komprimiran u bocama
- f) korištenje u kemijskoj industriji pri čemu se:
 - dobiva čađa što se ostvaruje nepotpunim izgaranjem bioplina
 - dobiva acetilen ionizacijom bioplina u električnom polju visokoga napona i frekvencije
 - proizvodi suhi led od plinova nastalih izgaranjem

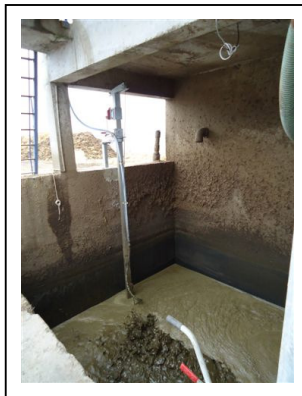
III. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA

3.1. Materijali istraživanja

Kao osnovni supstrat za proizvodnju bioplina upotrebljena je goveđa gnojovka koja predstavlja kontrolnu grupu, a eksperimentalnu grupu sačinjava goveđa gnojovka uz dodatak konzerviranih biomasa.

3.1.1. Goveđa gnojovka

Goveđa gnojovka je uzeta s govedarske farme u okolici Osijeka. Krave su držane na punom podu koristeći slamu na ležištima pa je količina suhe tvari gnojovke vrlo niska jer su se ostaci ispirali pomoću mlaza vode koji je odlazio u rešetkasti pod na koridor u neposrednoj blizini separatora. Uzorkovanje je provedeno slučajnim odabirom i to sa sabirnog mjesta (slika 6) prije ulaska u separator (slika 9) s time da su mješači radili (slika 8) sat vremena prije nego što je uzet uzorak. Radom mješača na sabirnom mjestu gnojovka se homogenizira jer u protivnom gušći dio ostaje dolje, a na površinu ispliva rijetko. Homogenizirana gnojovka je uzeta i dopremljena u laboratorij. Separator (slika 7) na sabirnom mjestu gnojovke odvaja kruti od tekućeg dijela (slika 10). Kruti dio se pohranjuje na odlagalište u obliku separacije (slika 14), a tekući dio cijevima odvodi do lagune (slika 11 i 12) koje imaju nepropusni sloj da bi se tamo skladištio.



Slika 6. Goveđa gnojovka na sabirnom mjestu **Slika 7.** Zgrada gdje je smješten separator **Slika 8.** Goveđa gnojovka pri radu mješača
(slike 6, 7, 8, izvor; Majkovčan)



Slika 9. Separator



Slika 10. Odvajanje krutog od tekućeg dijela



Slika 11. Ulaz tekućeg dijela gnojovke u lagunu



Slika 12. Laguna

(slike 9, 10, 11, 12 izvor; Majkovčan)

Ležišta u štali su izgrađena sistemom kosih ploča što omogućava klizanje stajskog gnoja u blatni hodnik koji čisti automatski čistač tzv. skreper. Sustav izgnojavanja je mehaniziran, a kapacitet spremnika gnojovke omogućuje pohranu gnojovke minimum 9 mjeseci. Količina i vrsta stelje ovise o načinu držanja goveda. U stajama s ležišnim boksovima koristi se relativno mala količina stelje, od 0,5 kg na visokom ležištu do 1,5 kg na dubokom ležištu, a čini ju sjeckana slama (1,35 kg po kravi na dan) ili piljevina (1,55 kg po kravi na dan). U stajama bez ležišnih boksova, na potiskivanoj stelji koristi se 4–6 kg stelje na dan, a čini je sjeckana slama (6 kg po kravi na dan) ili dugačka slama (5 kg/dan). Slama s fekalijama dala je

duboku stelju što predstavlja kruti stajski gnoj koji se izgurivao na puni pod i odlagao na za to predviđeno mjesto (slika 13). Takav gnoj ima visoki udio suhe tvari, zrije do određenog stupnja zrelosti i nakon toga se upotrebljava za gnojidbu.



Slika 13. Odlaganje stajskog gnoja



Slika 14. Odlaganje separacije

(slike 13 i 14 izvor; Majkovčan)

3.1.2. Konzervirana biomasa

Konzerviranu biomasu sačinjavaju konzervirana krmiva poput kukuruzne i pšenične silaže te lucerkine sjenaže. Tijekom pripreme silaže i sjenaže koristila se cijela biljka bez ikakvih dodataka te se skadištila u horizontalnim silosima na govedarskoj farmi u blizini Osijeka.

Zbog visokog sadržaja šećera te niskog sadržaja bjelančevina kukuruz se silirao za vrijeme voštane zriobe tj. tijekom kolovoza i rujna (slika 15), a pšenična silaža se pripremala tijekom svibnja i lipnja pri kraju mliječne i početkom voštane zriobe. Lucerkina sjenaža (slika 16) se pripremala tijekom mjeseca svibnja i lipnja pri kraju faze pupanja do početka cvjetanja jer je tada veća probavljivost i sadržaj hranjiva. Za sjenažu se najčešće koristi prvi otkos koji se pohranjuje u horizontalne silose, a drugi otkos u rol bale.

Uzorkovanje je provedeno u horizontalnim silosima i to slučajnim odabirom nekoliko mjesta: s vrha, iz dna, iz sredine i sa strane, te je tako dobiven uzorak izmiješan. Tijekom uzorkovanja kukuruzna silaža je bila stara 9 mjeseci, pšenična 12 mjeseci, a lucerkina 13 mjeseci te su bile korištene u hranidbi krava.



Slika 15. Kukuruzna silaža u horizontalnom silosu (izvor; Majkovčan)



Slika 16. Lucerkina sjenaža u horizontalnom silosu (izvor; Majkovčan)

3.2. Metode istraživanja

Istraživanje je provedeno u Laboratoriju za biomasu i obnovljive izvore energije na Katedri za stočarstvo pri Poljoprivrednom fakultetu u Osijeku te je podijeljeno na:

- a) kontrolnu grupu (KDA) što predstavlja goveđa gnojovka (100%) s 3 ispitivana uzorka KDA1, KDA2, KDA3
- b) eksperimentalnu grupu sačinjava 9 uzoraka (95% goveđa gnojovka + 5% konzervirana krmiva):
 - goveđa gnojovka s 5%-tnim dodatkom kukuruzne silaže (KSA)
3 uzorka KSA1, KSA2, KSA3
 - goveđa gnojovka s 5%-tnim dodatkom pšenične silaže (PSA)
3 uzorka PSA1, PSA2, PSA3
 - goveđa gnojovka s 5%-tnim dodatkom lucerkine sjenaže (LSA)
3 uzorka LSA1, LSA2, LSA3

Konzervirana krmiva čine kukuruzna silaža KS, pšenična silaža PS i lucerkina sjenaža LS te su služili kao 5%-tni dodatak goveđoj gnojovci dajući tako eksperimentalnu grupu i nije se provodila njihova anaerobna fermentacija.

Korištene su sljedeće metode:

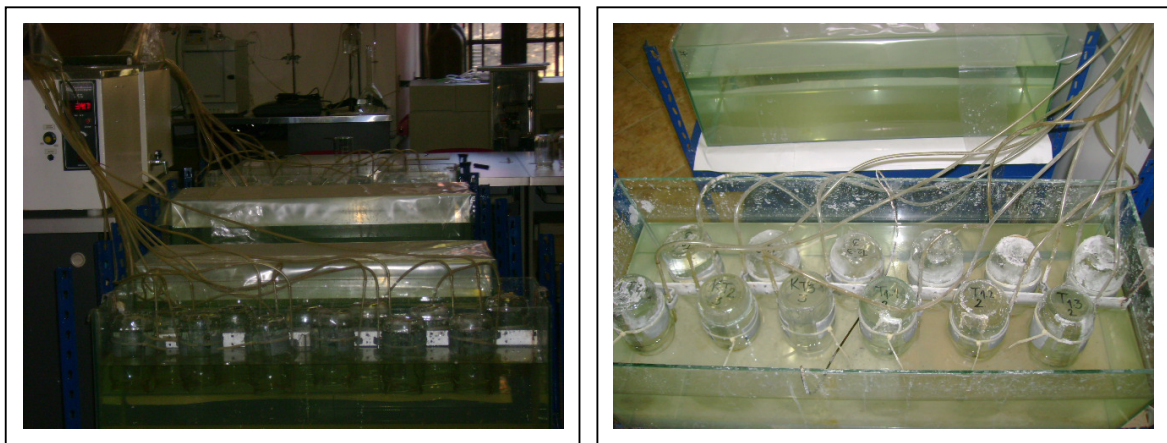
- a) **Utvrđivanje pH** prije i poslije fermentacije direktno u uzorcima elektrokemijskim mjerenjem (827 Metrohm pH lab).

- b) **Utvrđivanje suhe i organske tvari** prije i poslije fermentacije standardnim metodama, pri sušenju na 105° C u trajanju od 48 sati i žarenju na 600°C u trajanju od 3–4 sata. Cilj sušenja (slika 17) je utvrditi sadržaj suhe tvari, a žarenja sadržaj organske tvari.



Slika 17. Sušenje u sušioniku (izvor; Majkovčan)

- c) **Utvrđivanje količine bioplina** vrši se svakodnevnim očitavanjem nastalog bioplina kod supstrata stavljenog u 12 bioreaktora koji su potom smješteni u vodenu kupelj pri termofilnim uvjetima (55°C) i retenciji od 45 dana (slika 18). 3 bioreaktora su ispunjena čistom gnojovkom (500 ml), a ostalih 9 su eksperimentalne grupe (475 g gnojovke + 25 g silaže ili sjenaže). Graduirane staklenke uronjene su u zasićenu otopinu (NaCl 360 g/l) otvorom okrenutim prema dnu (slika 19) te pomoću crijeva prikupljaju proizvedenu količinu bioplina nastalu u bioreaktoru.



Slika 18. i 19. Prikaz zasićene otopine s potopljenim graduiranim staklenkama za prikupljanje bioplina i bioreaktori u vodenoj kupelji (izvor; Majkovčan)

- d) **Analiza bioplina** utvrđuje se plinskim kromatografom Varian 3900 prema modificiranoj metodi HRN ISO 6974-4:2000 i time se određuje udio dušika, metana i ugljičnog dioksida.

Tehnološki postupak koji se koristio u istraživanju predstavlja diskontinuirani postupak. Karakteristike diskontinuiranog postupka dane su po Lebegneru (1995.).

Bioreaktor se puni svježim supstratom koji se stavlja pod anaerobne uvjete i kao takav ostaje do kraja procesa. Iz tog razloga se različite faze anaerobnog procesa odvijaju istovremeno. Ovaj postupak ne daje ujednačeniju proizvodnju bioplina jer se u početku zbog svježeg supstrata količina povećava, a nakon toga ujednačuje da bi se na kraju smanjila. Prednosti diskontinuiranog postupka su duže vrijeme zadržavanja od kontinuiranog postupka, smanjen radni obujam jer se ne vadi stari supstrat i ubacuje svježi, a iskorištena masa uklanja se crpkom. Nedostaci su veliki investicijski troškovi, povećana potrošnja energije zbog zagrijavanja bioreaktora, potreba za miješanjem i cijevnim sustavom.

3.2.1. Statistička obrada podataka

Za opis distribucije frekvencija istraživanih varijabli koristile su se deskriptivne statističke metode. Sve varijable su testirane na normalnost distribucije Kolmogorov-Smirnovljevim testom. Srednje vrijednosti kontinuiranih varijabli izražene su aritmetičkom sredinom i standardnom devijacijom za normalno distribuirane varijable, medijanom i rasponom za varijable koje se ne raspodijeljuju normalno. Nominalni pokazatelji prikazani su raspodjelom učestalosti po skupinama i udjelom. Za istraživanje razlika između dviju nezavisnih skupina upotrijebljen je Studentov t-test s odabranom razinom značajnosti $p < 0,01$. Međusobna povezanost parametara ocijenjena je Pearsonovim koeficijentom korelacije (r) na razini značajnosti $p < 0,05$. Statistički podaci grafički su prikazani površinskim grafikonima (jednostavni stupci, višestruki stupci, histogrami), linijskim grafikonima i točkastim grafikonima (dijagram rasipanja).

Rabljeni su izvorno pisani programi za baze podataka te statistički paket Statistica for Windows 2005 (inačica 7.1, StatSoft Inc., SAD).

IV. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

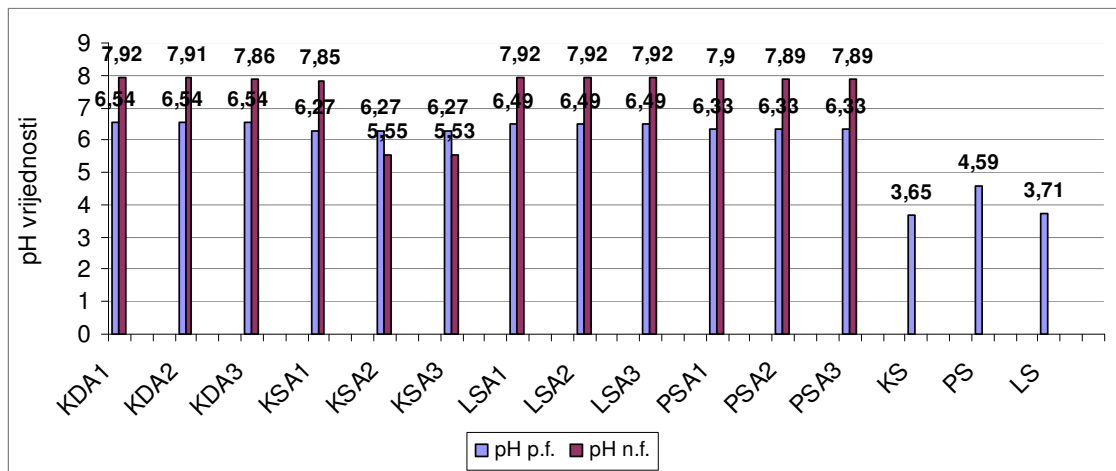
Rezultati dobivenog istraživanja podijeljeni su na:

1. Prije fermentacije: mjerenje pH, sadržaj suhe i organske tvari
2. Tijekom fermentacije: mjerenje količine stvorenog bioplina
3. Nakon fermentacije: mjerenje pH, sadržaj suhe i organske tvari te analiza sastava dobivene količine bioplina s naglaskom na dušik, metan i ugljikov dioksid

Tri uzorka KSA2, KSA3, PSA2 stagniraju u proizvodnji bioplina i stoga su prikazani unutar grafikona, ali nisu uzeti unutar statističke analize.

4.1. Utvrđivanje pH prije i poslije fermentacije

Grafikon 1. prikazuje ujednačenost uzoraka prije i poslije fermentacije, gdje je pH prije fermentacije niži i blago kisel da bi se nakon fermentacije povisio i bio blago lužnat sa iznimkom kod KSA2 i KSA3.

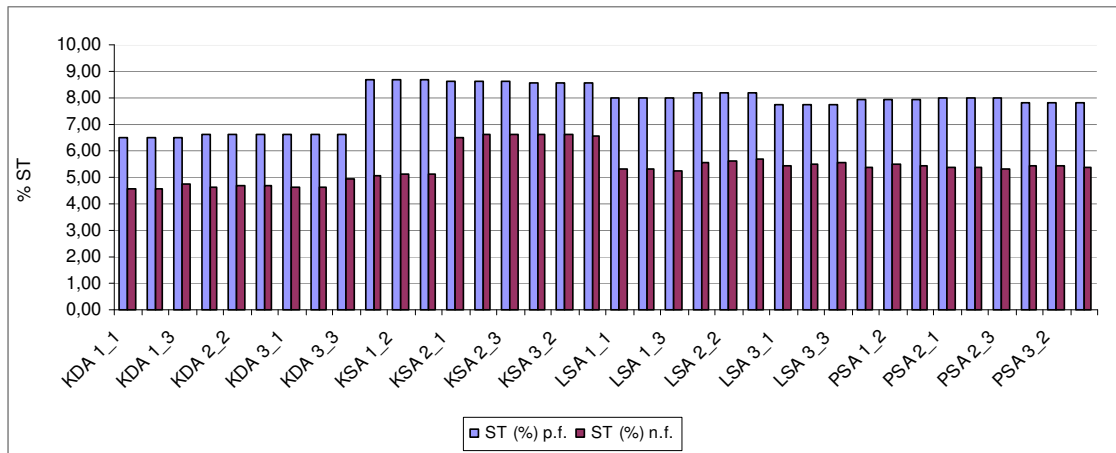


Grafikon 1. pH prije i poslije fermentacije.

Prosječna pH vrijednost istraživanih uzorka prije fermentacije iznosi 6,45 da bi nakon fermentacije iznosila 7,90 te je među njima utvrđena statistički (Studentov t-test) značajna razlika ($p < 0,001$). Između kontrolne i eksperimentalne grupe nije utvrđena statistički značajna razlika (Studentov t-test) prije ($p = 0,053$) i poslije fermentacije ($p = 0,875$).

4.2. Utvrđivanje suhe tvari prije i poslije fermentacije

Suha tvar se većim dijelom sastoji od organske tvari i manjim dijelom od pepela što predstavlja mineralni dio.



Grafikon 2. Suha tvar prije i poslije fermentacije

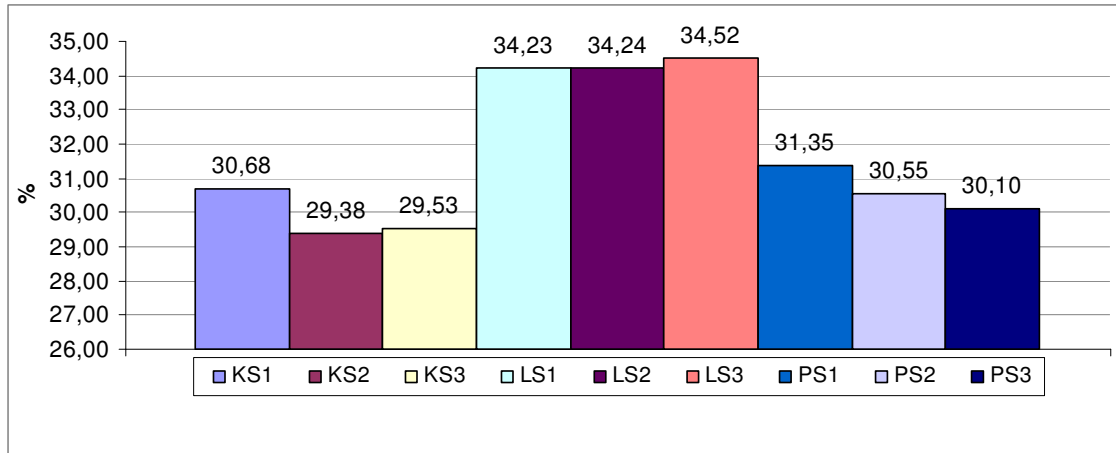
Prosječno kretanje suhe tvari prije fermentacije kod kontrolne grupe iznosi 6,58% da bi kod eksperimentalne grupe bilo povećanje za 16–24% u odnosu na kontrolnu grupu.

Nakon fermentacije suha tvar prosječno opada za 28,86% kod kontrolne grupe, 30,98% kod PSA, 31,52% kod LSA i 39,54% kod KSA.

Statističkom obradom (Studentov t-test) utvrđena je statistički značajna razlika kod sadržaja suhe tvari prije i poslije fermentacije ($p < 0,001$) te između kontrolne i eksperimentalne grupe prije ($p < 0,001$) i poslije ($p < 0,001$) fermentacije. Statistički značajne razlike (Studentov t-test) postoje između KSA i PSA prije ($p < 0,001$) i poslije fermentacije ($p < 0,001$) i između KSA i LSA prije ($p = 0,006$) kao i poslije fermentacije ($p = 0,003$). Između PSA i LSA nema statistički značajnih razlika (Studentov t-test) prije ($p = 0,503$) i poslije fermentacije ($p = 0,526$).

Kod konzerviranih krmiva suha tvar prosječno se (Grafikon 3) kreće od 29,86% kod kukuruzne silaže, 30,67 % kod pšenične silaže, 34,33 % kod lucerkine sjenaže. Utvrđena je statistički značajna razlika (Studentov t-test) kod sadržaja suhe tvari između kukuruzne silaže i lucerkine sjenaže ($p < 0,001$) te između pšenične silaže i lucerkine sjenaže ($p < 0,001$) dok između kukuruzne silaže i pšenične silaže ($p = 0,218$) nema statistički značajne razlike.

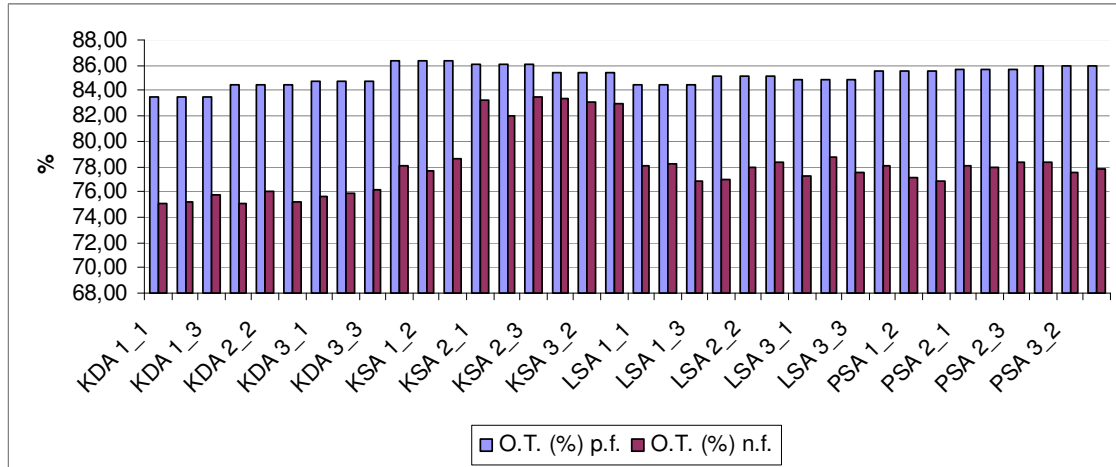
REZULTATI



Grafikon 3. Suha tvar kod silaže i sjenaže prije fermentacije

4.3. Utvrđivanje organske tvari prije i poslije fermentacije

Organska tvar je sastavni dio suhe tvari te ju sačinjavaju ugljikohidrati, masti i bjelančevine.

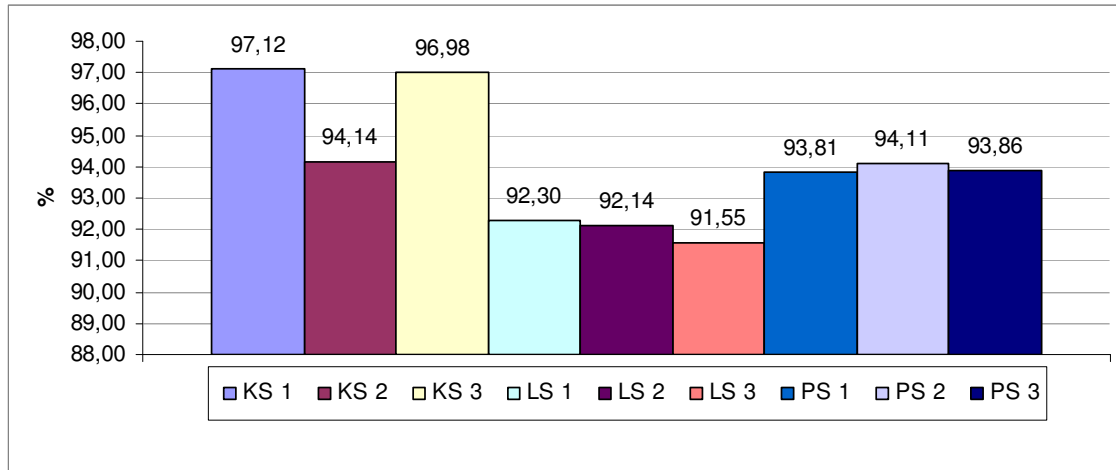


Grafikon 4. Organske tvari prije i poslije fermentacije

Prije fermentacije prosječno se kreće od 84,24% kod kontrolne grupe dok je kod eksperimentalne povećanje za 1–3% u odnosu na kontrolnu grupu.

Nakon fermentacije organska tvar opada za 36,17% kod kontrolne grupe, kod LSA za 37,20%, kod PSA za 37,54% i kod KSA za 45,55%.

Kod sadržaja organske tvari utvrđena je statistički značajna razlika (Studentov t-test); prije i poslije fermentacije ($p < 0,001$) kao i između kontrolne i eksperimentalne grupe prije ($p < 0,001$) i poslije ($p < 0,001$) fermentacije. Statistički značajne razlike postoje (Studentov t-test) između KSA i LSA prije ($p = 0,002$) i poslije fermentacije ($p < 0,001$) te između KSA i PSA samo prije ($p = 0,027$) ali ne i poslije fermentacije ($p = 0,480$), dok nema statistički značajnih razlika između PSA i LSA prije ($p = 0,867$) kao i poslije fermentacije ($p = 0,458$).

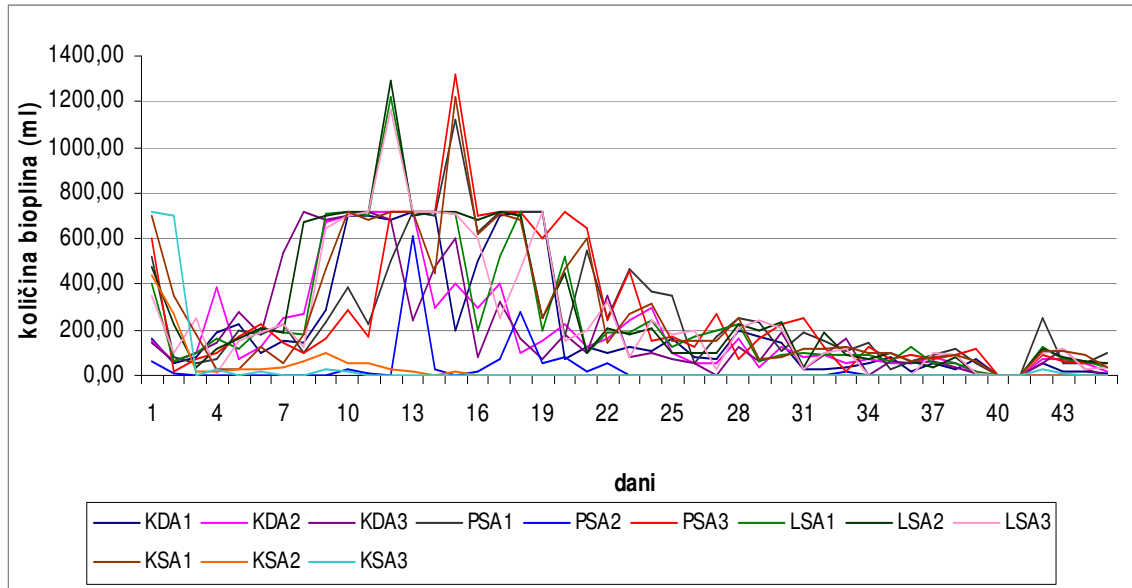


Grafikon 5. Organska tvar kod silaže i sjenaže prije fermentacije

Konzervirana krmiva sadrže visoki postotak organske tvari (Grafikon 5) koji u prosjeku iznosi 96,08% kod kukuruzne silaže, 93,93% kod pšenične silaže i 92% kod lucerkine sjenaže. Utvrđena je statistički značajna razlika (Studentov t-test) kod sadržaja organske tvari između kukuruzne silaže i lucerkine sjenaže ($p = 0,015$) te između pšenične silaže i lucerkine sjenaže ($p = 0,001$) dok između kukuruzne i pšenične silaže ($p = 0,156$) nema statistički značajne razlike.

4.4. Dinamika proizvodnje bioplina

Dinamika proizvodnje bioplina prikazuje njegovu dnevnu proizvodnju. Usporedbom kontrolne i eksperimentalne grupe znatno se izmijenila dinamika stvaranja bioplina (Grafikonu 6) gdje je uočljivo da je tijekom retencije intenzitet stvaranja neujednačen.

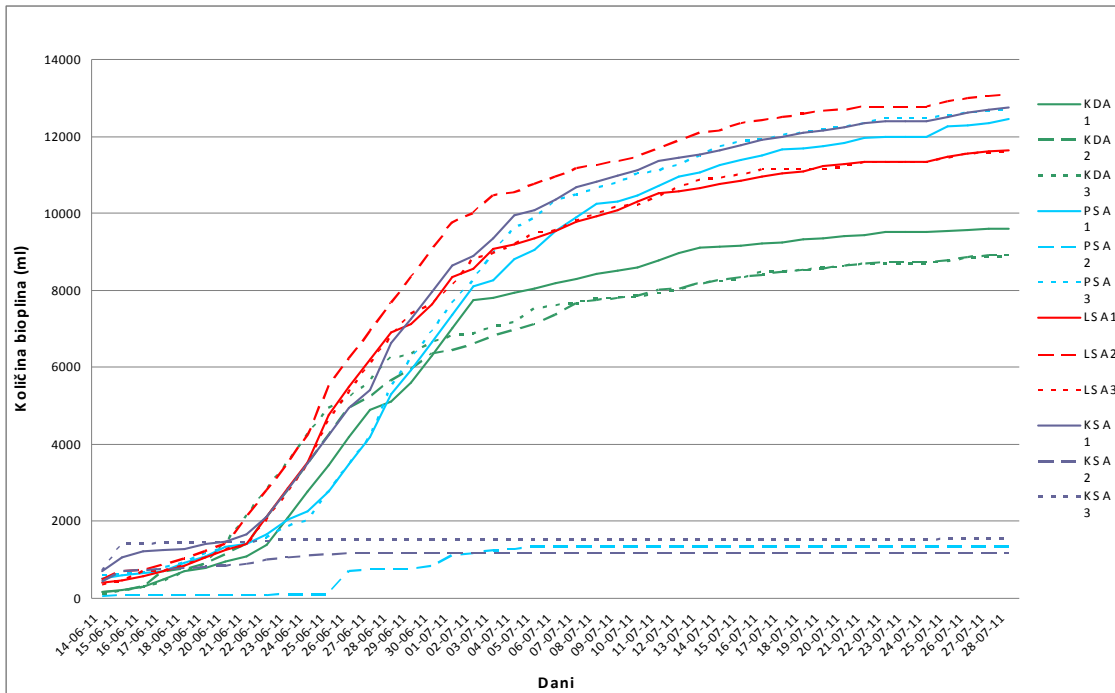


Grafikon 6. Dnevna proizvodnja bioplina po uzorcima

Prvog dana nastala je velika količina bioplina koja kod eksperimentalne grupe iznosi 300–600 ml dok je kod kontrolne grupe niža od 200 ml. Nakon toga od drugog do 7-og dana proizvodnja se kreće od 50–400 ml. U tom razdoblju dolazi do stagnacije kod uzoraka PSA2, KSA1, KSA2 gdje se tijekom intenzivne proizvodnje povremeno stvara niska količina bioplina da bi se opet nastavila stagnacija do kraja retencijskog razdoblja. Razdoblje intenzivne proizvodnje je od 8-og do 21. dana sa nastalom količinom od 500–720 ml, te se ističe dnevni maksimum veći od 1100 ml kod uzoraka LSA1, LSA2, LSA3, PSA1, PSA3 i KSA1. Zatim slijedi slabija proizvodnja do 30-og dana te nakon toga oscilira s postupnim padom da bi na kraju retencije stagnerala.

Postupnim zbrajanjem dnevne proizvodnje bioplina dobiva se kumulativni niz (Grafikon 7). Kumulativni niz prikazuje rast proizvodnje bioplina unutar 45 dana te stagnaciju tri neuspjela uzorka. Što je krivulja strmija to je proizvodnja bioplina intenzivnija te pokazuje kako eksperimentalna grupa proizvodnjom odstupa od kontrolne grupe što je vidljivo iz odvojenih krivulja. Ovdje se ističu četiri faze proizvodnje gdje je od prvog do 7-og dana početak proizvodnje, od 8. do 21. dana intenzivna proizvodnja, od 22. do 32. dana slabije intenzivna proizvodnja, a od 33. do 45-og dana završetak proizvodnje uz oscilaciju i stagnaciju.

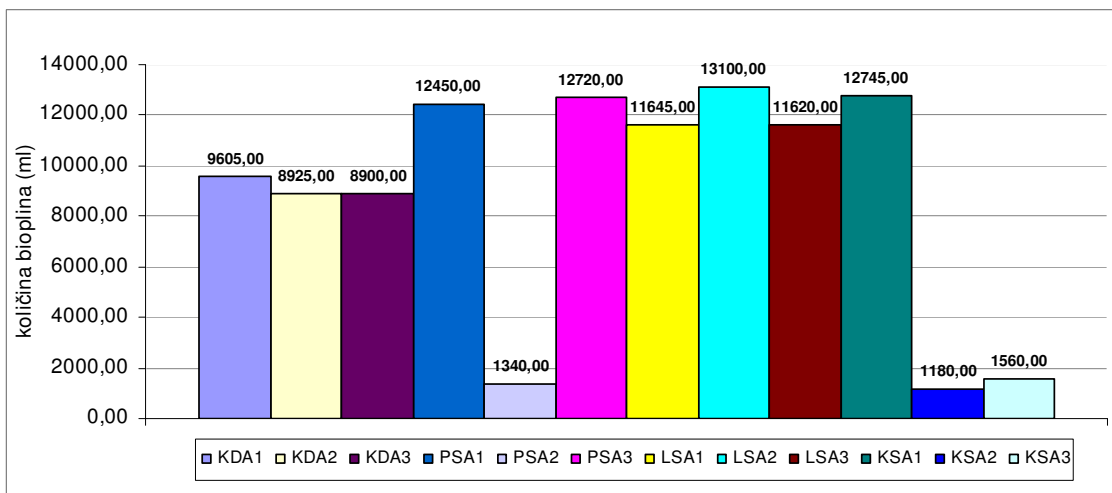
REZULTATI



Grafikon 7. Kumulativni niz proizvodnje bioplina

4.5. Količina proizvodnje bioplina

Količina proizvodnje bioplina prikazuje (Grafikon 8) ukupnu proizvodnju dobivenu iz 500 ml supstrata unutar retencije od 45 dana.



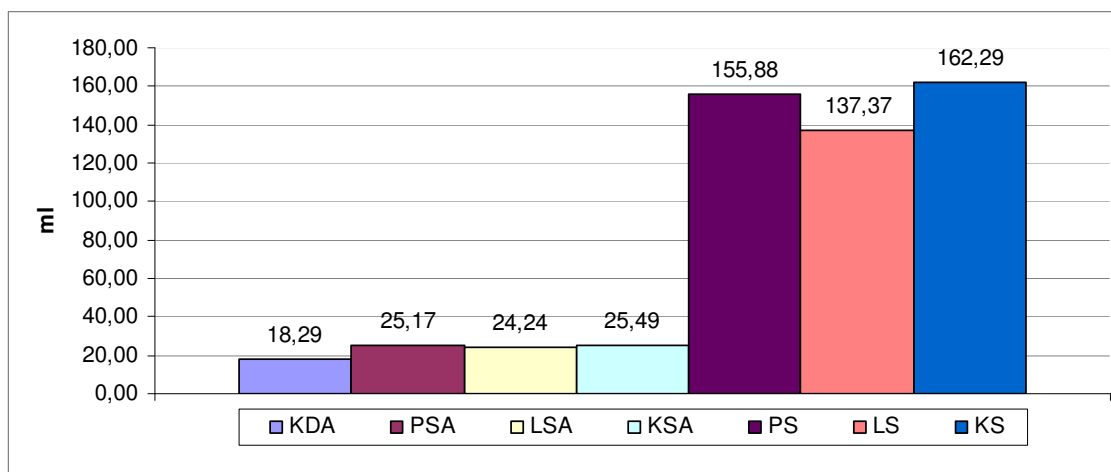
Grafikon 8. Ukupna količina bioplina po uzorcima

REZULTATI

Gledajući po uzorcima unutar grupa ujednačenu proizvodnju imaju kontrolna grupa i LSA dok je neujednačena kod KSA i PSA.

Eksperimentalne grupe svojom proizvodnjom nadmašuju kontrolnu gdje se boljom pokazala PSA1 i nadmašila KDA1 za 23% (2845 ml), LSA1 nadmašila je za 17,5% (2040 ml) a KSA1 za 25% (3140 ml). LSA2 je nadmašila KDA2 za 32% (4175 ml). U odnosu na KDA3 povećala se proizvodnja kod PSA3 za 30% (3820 ml) i LSA3 za 23% (2720 ml). Statistički je značajna razlika u proizvodnji bioplina između kontrolne i eksperimentalne grupe ($p=0$, Studentov t-test). Gledajući proizvodnju bioplina po svakom uzorku najboljom se pokazala LSA jer je u sva tri uzorka nadmašila proizvodnju kontrolne grupe. Ako se uzima prosjek po grupama tada dobivamo proizvodnju bioplina od 9144 ml kod kontrolne grupe, 12122 ml kod LSA, 12585 ml kod PSA dok kod KSA nema prosjeka te iznosi 12745 ml.

Proizvedena količina bioplina u mililitrima iz grama istraživanog supstrata prikazuje drugačije rezultate (Grafikon 9).

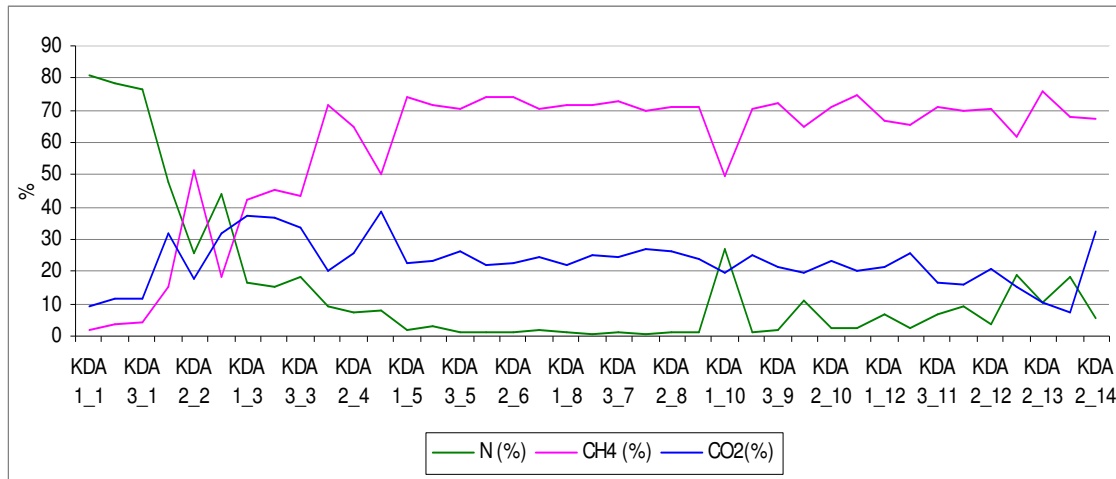


Grafikon 9. Proizvodnja bioplina dobivena po gramu supstrata

Tada se kod eksperimentalnih grupa najboljom pokazala KSA nadmašila kontrolnu za 28%, PSA za 27%, a najslabija LSA koja je nadmašila za 25%. Kod konzerviranih krmiva najveću proizvodnju dala je kukuruzna silaža zatim pšenična silaža slabije za 4%, a lucerkina sjenaža slabije za 8,5% u odnosu na kukuruznu silažu.

4.6. Sastav bioplina

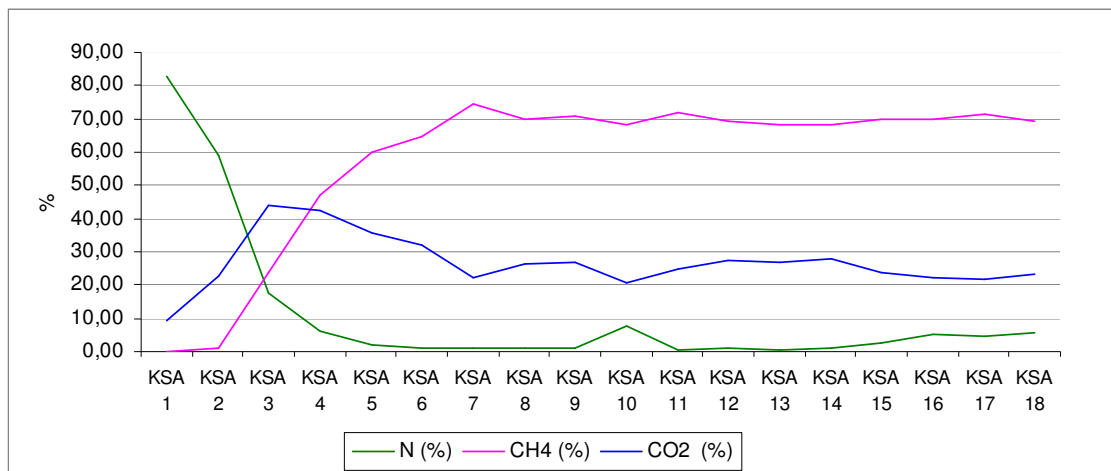
Unutar sastava bioplina analizirala se koncentracija dušika, metana i ugljičnog dioksida. Sastav bioplina je različit tijekom retencijskog razdoblja, stoga je kod svih uzoraka najbolji sastav dobiven tijekom intenzivne proizvodnje.



Grafikon 10. Analiza bioplina kod kontrolne grupu

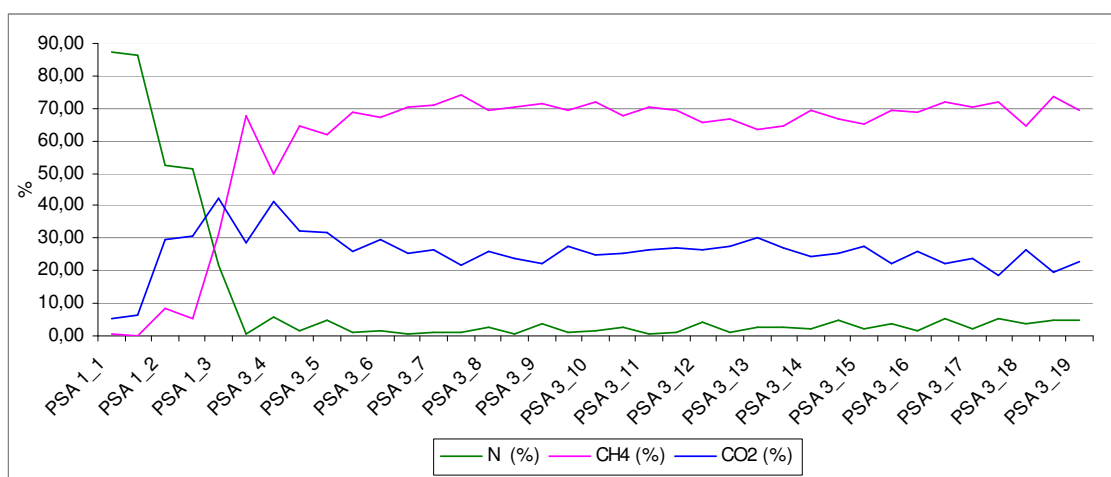
Kontrolna grupa ima intenzivnu proizvodnju od 8. do 20-og dana (Grafikonu 10). Kretanje dušika kod kontrolne grupe prvih 5 dana doseže svoju najveću vrijednost (76–81%) a metan tada ima najmanju vrijednost (2–6%) dok se razina ugljičnog dioksida kreće 9–11%. Nakon toga od 5 do 12-og dana dušik intenzivno pada (ispod 20%) da bi metan naglo rastao na vrijednost od 50% kao i ugljikov dioksid na razinu od 32–38%. Od 12-og dana pa do kraja retencije razina plinova se stabilizira te se dušik kreće u granicama nižim od 5%, metan od 65–75%, a ugljikov dioksid od 19–27%. Iznimno 18-ti dan metan pada ispod 50%, a dušik raste na razinu od 27% da bi se ponovo vratili u granice zadanih vrijednosti. Na kraju retencije razina dušika se blago poveća na vrijednost od 10–20%, a ugljikov dioksid ispod 15% dok udio metana ostaje nepromjenjen.

REZULTATI



Grafikon 11. Analiza bioplina kod KSA

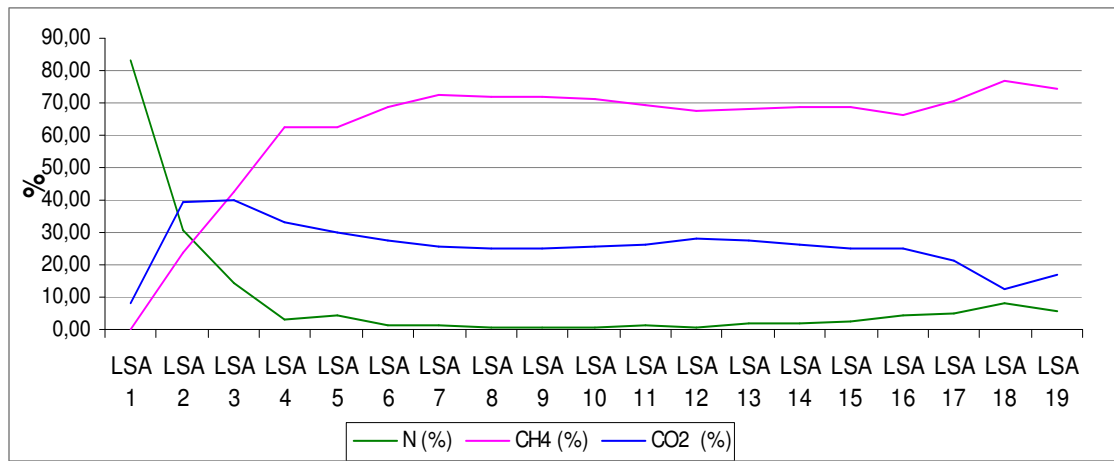
Kod KSA intenzivna proizvodnja odvijala se od 9-og do 21-og dana (Grafikon 11). Početkom proizvodnje povećana je razina dušika u intervalu 80–85%, metan je niži od 5%, a ugljikov dioksid niži od 10%. Nakon toga dušik naglo pada te 6. dan iznosi 50%, metan raste na 10%, a ugljikov dioksid tada doseže svoj maksimum što iznosi 40%. Od 6-og do 9-og dana njihova se razina stabilizira. U intenzivnoj proizvodnji razina dušika niža je od 3%, metan se kreće u granicama od 68–75% a ugljikov dioksid od 22–30%. Na kraju retencije dolazi do povećanja razine dušika na 5%.



Grafikon 12. Analiza bioplina kod PSA

REZULTATI

PSA ima intenzivnu proizvodnju od 10-og do 20-og dana (Grafikon 12). Prva dva dana nastaje visoka razina dušika od 80–90%, razina metana je niža od 5% a ugljičnog dioksida ispod 10%. Nakon toga slijedi pad dušika gdje 6. dan njegova vrijednost iznosi 50%, povećanje ugljičnog dioksida na razinu od 30–40% i metana na vrijednost od 10% te se nakon toga stabiliziraju. Tijekom intenzivne proizvodnje razina dušika niža je od 5%, a metan doseže vrijednost od 65–75% dok za ugljikov dioksid iznosi 20–30% te takve vrijednosti ostaju do kraja retencije.

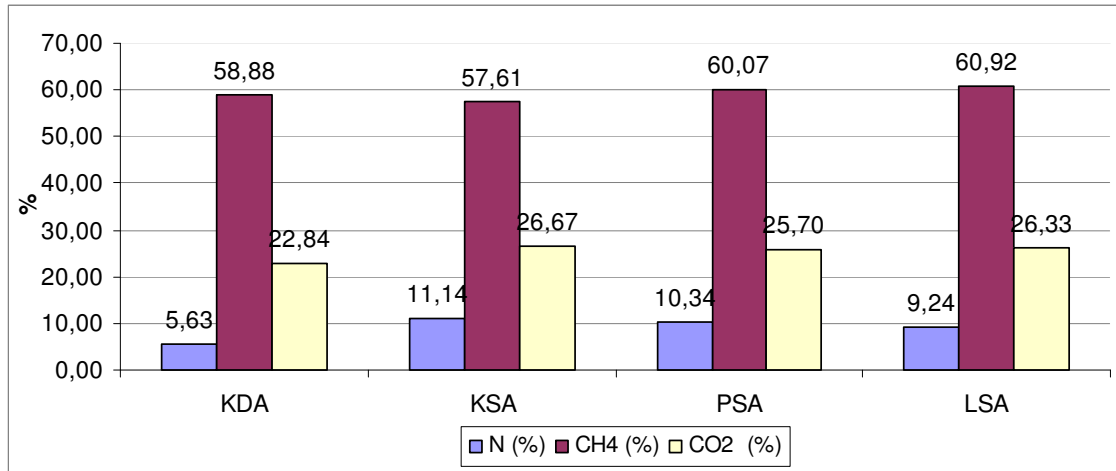


Grafikon 13. Analiza bioplina kod LSA

LSA od 8-og do 20-og dana ima intenzivnu proizvodnju (Grafikon 13). Od prvog do četvrtog dana vrijednost dušika iznosi 82–85%, metan je niži od 1%, a ugljikov dioksid niži od 10%. Nakon toga razina dušika pada pa 6. dan iznosi 30–35% dok metan kao i ugljikov dioksid rastu na razinu od 35–40% te se njihove vrijednosti međusobno izjednačuju. Tijekom intenzivne proizvodnje sastav plinova se stabilizira te tako dušik pada na razinu nižu od 4%, metan raste do vrijednosti od 68–75%, a ugljikov dioksid pada na razinu od 22–30%, te tako ostaju do kraja retencijskog razdoblja. Iznimno se odvijaju male oscilacije krajem retencije u smislu povećanja dušika gdje mu je vrijednost 5–8%, a ugljikov dioksid pada na vrijednost od 15–20%.

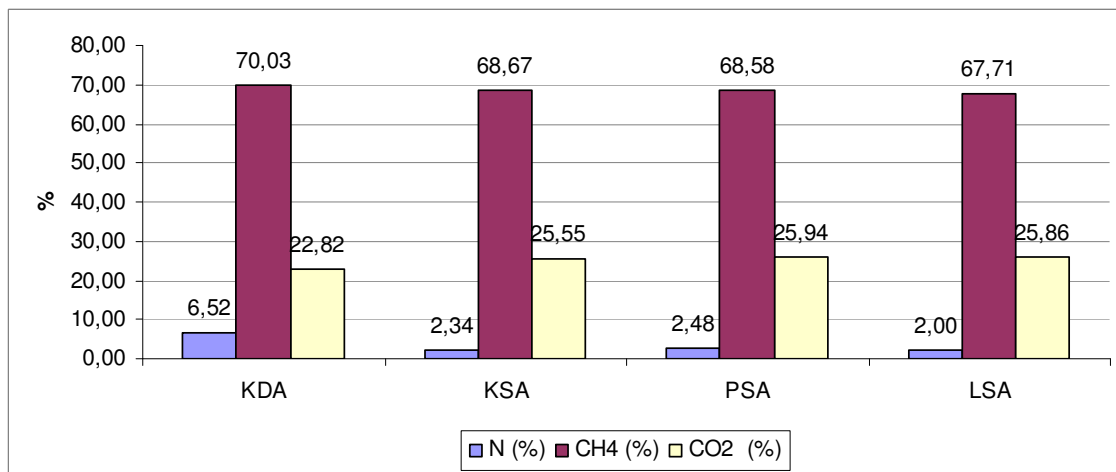
Sastava bioplina kod kontrolne i eksperimentalne grupe može se prikazati kao prosječna vrijednost (Grafikon 14) i srednja položajna vrijednost (Grafikon 15) plinskih komponenti.

REZULTATI



Grafikon 14. Sastav bioplina kod svih grupa (prosjek)

Grafikon 14. prikazuje aritmetičku sredinu svih uzoraka, stoga proizlazi da sve grupe imaju gotovo jednaku razinu ugljičnog dioksida. PSA i LSA imaju približno jednake vrijednosti plinskih komponenti dobivenog bioplina. KSA ima manji udio metana, ali povećan udio dušika u odnosu na ostale uzorke. Kontrolna grupa ima najmanji sadržaj dušika i ugljičnog dioksida dok se razina metana kreće u okvirima vrijednosti PSA i LSA..



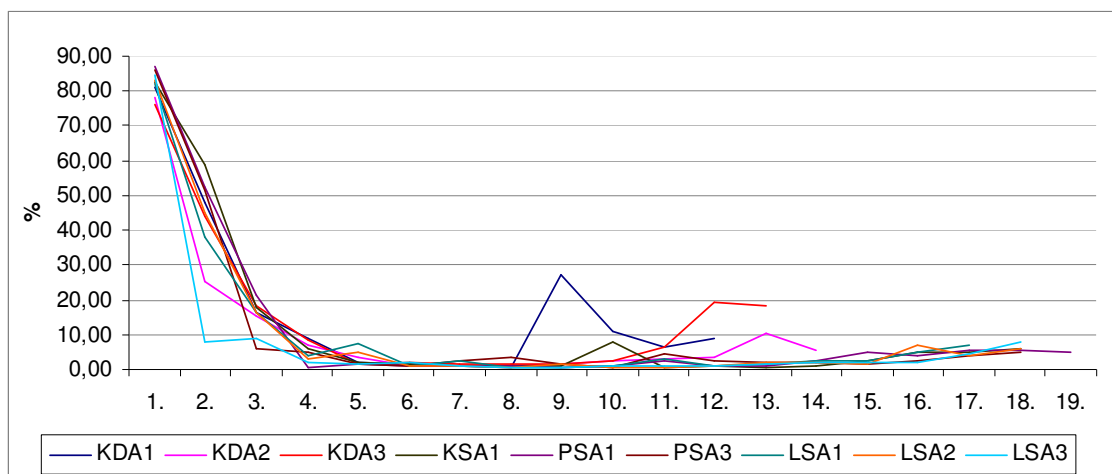
Grafikon 15. Sastav bioplina kod svih grupa (median)

Grafikon 15. predstavlja srednju položajnu vrijednost kvantitativnog obilježja koja uređeni statistički niz dijeli na dva jednaka dijela, odnosno to je centralna vrijednost. Iz medijana i aritmetičke sredine možemo vidjeti različite vrijednosti. Razina dušika kod kontrolne grupe je

nešto malo povećana u odnosu na prosječnu vrijednost, dok je kod eksperimentalnih grupa smanjena te se kreće od 2–2,5%. Koncentracija metana se povećala u odnosu na prosječnu vrijednost i to kod svih grupa te sada najveći iznos ima kontrolna grupa, a kod eksperimentalnih grupa je ujednačena. Vrijednost ugljičnog dioksida nije se mijenjala puno u odnosu na prosječnu vrijednost. Stoga proizlazi da sastav bioplina dobiven iz medijana daje povoljniji odnos komponenti kod svih grupa nego sastav bioplina dobiven iz prosječne vrijednosti.

4.7. Kretanje razine plinova

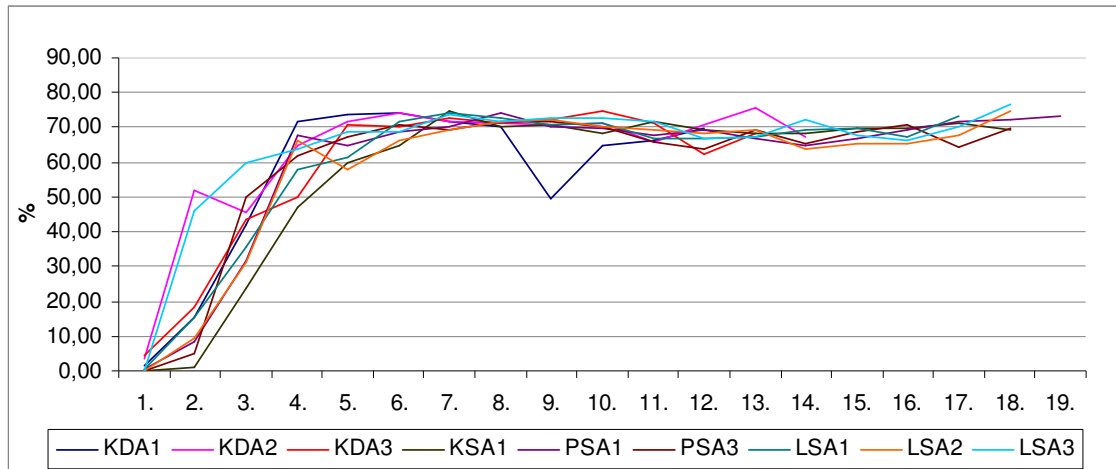
Kretanje pojedinih sastojaka bioplina ovisna su o fermentiranom supstratu i fazi razgradnje organske tvari unutar vremenskog perioda podijeljenog na: početak proizvodnje, fazu intenzivne proizvodnje i završetak proizvodnje. Usporedbom kontrolne i eksperimentalne grupe kretanje dušika, metana i ugljičnog dioksida je ujednačeno (Grafikon 16, 17, 18 gdje x os predstavlja redoslijed punjenja graduirane staklenke tijekom retencijskog razdoblja).



Grafikon 16. Kretanja dušika po uzorcima

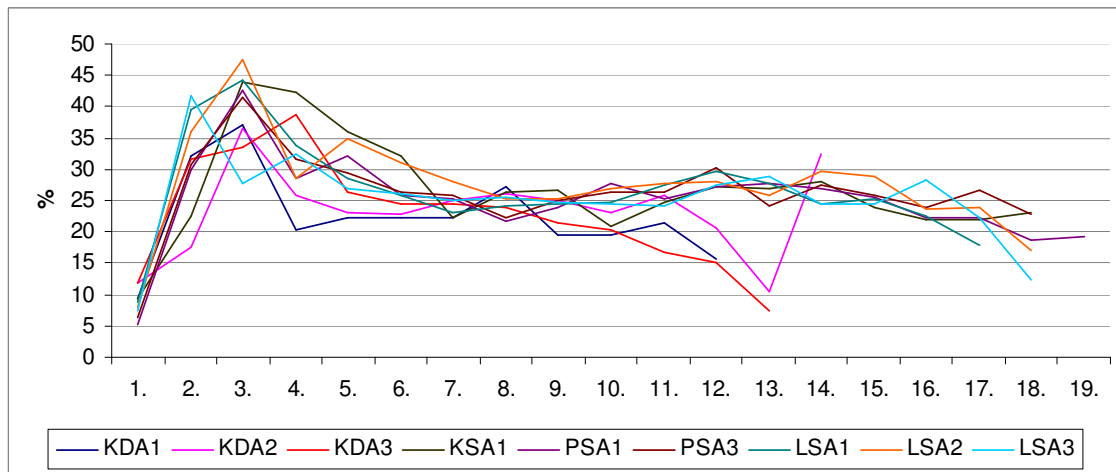
Prvi uzorak daje visoki postotak dušika (70–85%) te nakon toga počinje opadati. Kod drugog i trećeg uzorka razina dušika pada naglo dok kod četvrtog i petog postupno pada na vrijednosti nižu od 3% gdje može povremeno prijeći i do 5% te ostaje do kraja retencije. Kod zadnjih uzoraka povećava se na razinu od 5–10% dok se kod kontrolne grupe kreće i do 20%.

REZULTATI



Grafikon 17. Kretanje metana po uzorcima

Sadržaj metana u prvim uzorcima pokazuje izrazito nisku vrijednost, tj. nižu od 5% te kod drugog i trećeg uzorka intenzivno raste što se vidi iz strme krivulje. Kod četvrtog i petog uzorka postupno raste da bi na kraju dosegnuo razinu od 65–75% i zadržao do kraja retencije. Može se dogoditi da koji uzorak bude niži od 65%, ali se tada ne zadržava na toj vrijednosti te ponovo nastavlja rast.



Grafikon 18. Kretanje ugljičnog dioksida po uzorcima

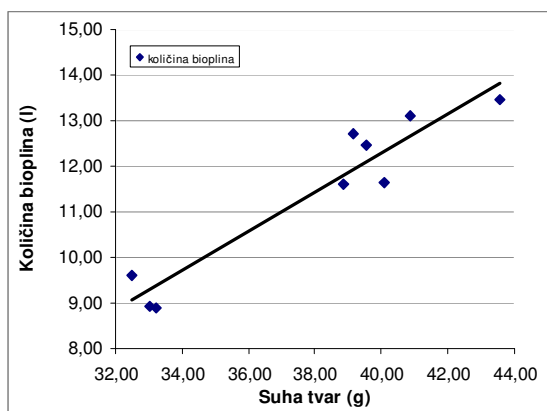
Ugljikov dioksid kod prvog uzorka ima vrijednost nižu od 15% dok kod drugog uzorka naglo raste. U trećem uzorku doseže svoju maksimalnu vrijednost te kod četvrtog uzorka slijedi pad

koji se nastavlja dok ne dosegne razinu od 22–30%. Zadnji uzorci pokazuju nešto smanjen sadržaj ugljičnog dioksida, ali nije poželjno ispod 15%.

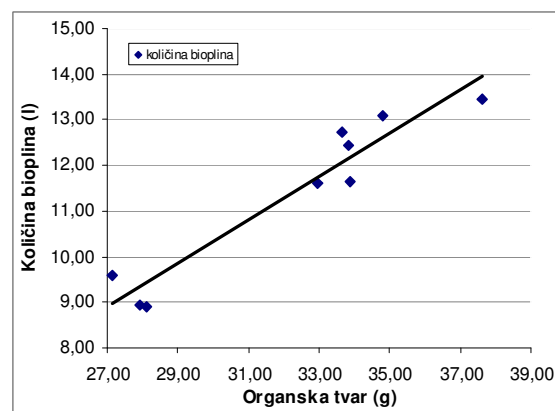
4.8. Utjecaj suhe i organske tvari na količinu i sastav bioplina

U ranijim istraživanjima grafički je prikazano i pojašnjeno smanjenje suhe i organske tvari nakon fermentacije kod svih uzoraka. Utvrđena je statistički značajna razlika (Studento t-test, $p < 0,01$) prije i poslije fermentacije kod količine suhe i organske tvari kao i između kontrolne i eksperimentalne grupe. S druge strane tijekom fermentacije stvarao se bioplin različitog sastava unutar različitog perioda. Postavljena je Pearsonova korelacijska analiza (r) sa statistički značajnom povezanošću (p) na razinu značajnosti 95% kako bi utvrdila odnos suhe i organske tvari sa dobivenom količinom bioplina i njegovim sastavom.

Usporedba utjecaja suhe tvari, kao i organske tvari na količinu bioplina, prikazana je u Grafikonu 19. i 20.



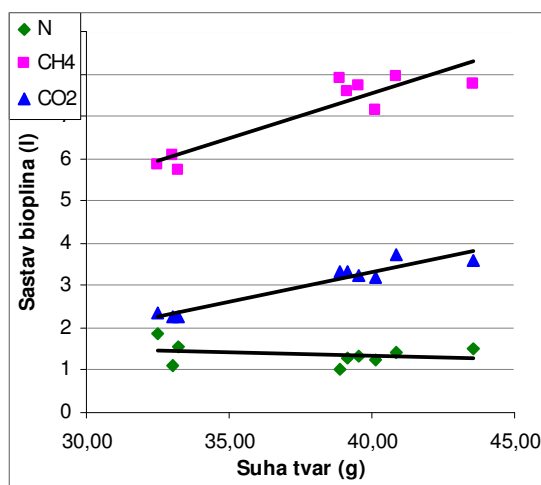
Grafikon 19. Odnos između suhe tvari i količine bioplina



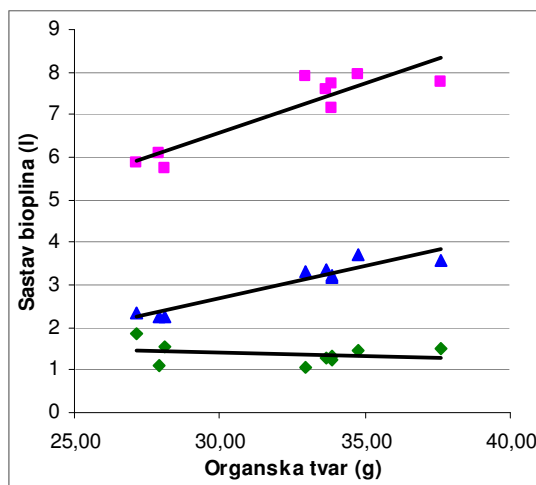
Grafikon 20. Odnos između organske tvari i količine bioplina

Povećanjem suhe tvari povećava se količina bioplina što upućuje na jaku pozitivnu statistički značajnu korelaciju ($r=0,955$, $p < 0,001$), nadalje visoki sadržaj organske tvari znatno povećava količinu bioplina što također upućuje na jaku pozitivnu statistički značajnu korelaciju ($r=0,957$, $p < 0,001$). Oba primjera pokazuju da rast jedne varijable uzrokuje rast druge varijable.

Usporedimo li utjecaj suhe tvari, kao i organske tvari na sastav bioplina, dobivamo sljedeće vrijednosti prikazane na Grafikonu 21. i 22.



Grafikon 21. Odnos između suhe tvari i sastava bioplina



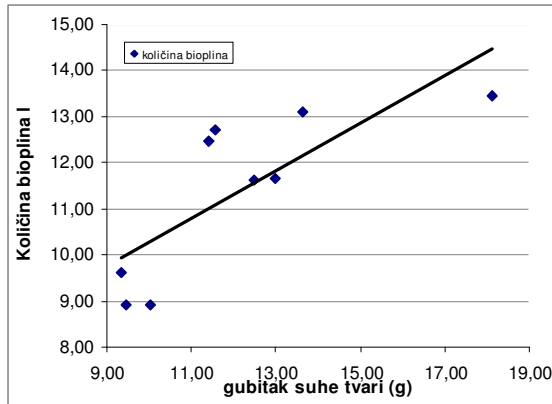
Grafikon 22. Odnos između organske tvari i sastava bioplina

Iz oba grafikona se vidi da postoji jaka pozitivna i statistički značajna korelacija između količine suhe tvari ($r=0,913$, $p=0,001$) i organske tvari ($r=0,909$, $p=0,001$) sa sadržajem metana. Sadržaj ugljičnog dioksida upućuje na jaku pozitivnu i statistički značajnu korelaciju sa količinom suhe tvari ($r=0,958$, $p<0,001$) kao i organske tvari ($r=0,952$, $p<0,001$). Dušik ima slabu negativnu korelaciju sa količinom suhe ($r= -0,246$, $p=0,523$) i organske tvari ($r=-0,242$, $p=0,531$) te ne postoji statistički značajna povezanost. To znači da povećanjem količine suhe i organske tvari raste razina metana i ugljičnog dioksida dok razina dušika pada.

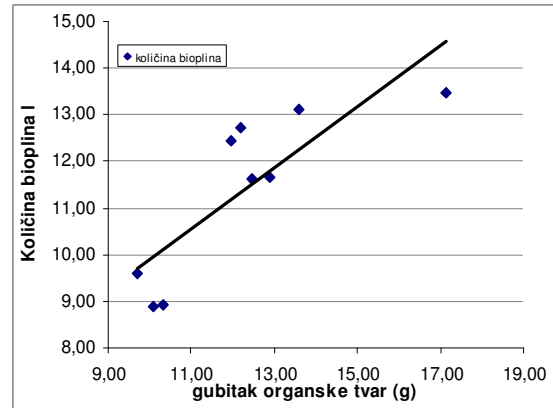
4.9. Utjecaj smanjenja suhe i organske tvari na količinu i sastav bioplina

Nakon fermentacije dolazi do smanjenja suhe i organske tvari što rezultira stvaranjem bioplina koji nastaje tijekom fermentacije. Sadržaj bioplina je različit kod različitih grupa. Pearsonovom korelacijskom analizom (r) postavljena je statistički značajna povezanost (p) na nivou značajnosti 95% zbog utvrđivanja odnosa smanjenja suhe i organske tvari nakon fermentacije sa dobivenom količinom bioplina i njegovim sastavom.

REZULTATI

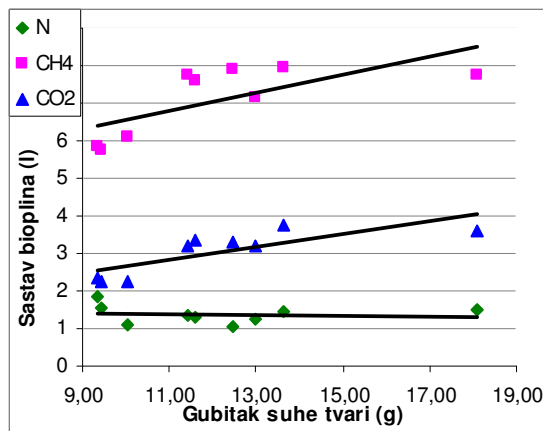


Grafikon 23. Odnos između smanjenja suhe tvari i količine bioplina

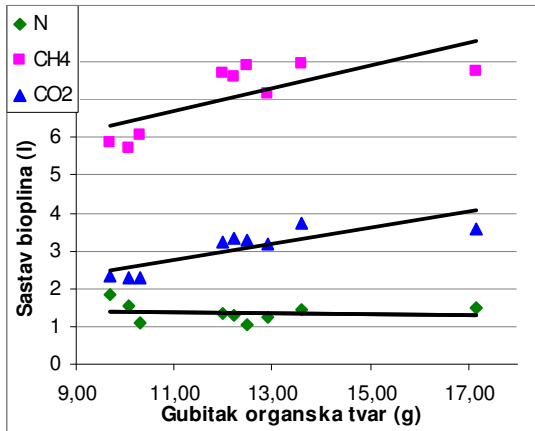


Grafikon 24. Odnos između smanjenja organske tvari i količine bioplina

Iz Grafikona 23. i 24. se može vidjeti da postoji srednje jaka pozitivna statistički značajna korelacija između smanjenja suhe tvari nakon fermentacije ($r=0,786$, $p=0,020$) sa količinom bioplina. Jaka pozitivna statistički značajna korelacija nastavlja se između smanjenja organske tvari nakon fermentacije ($r=0,829$, $p=0,006$) na količinu bioplina što znači da njihovo smanjenje nakon fermentacije uzrokuje povećanje količine bioplina.



Grafikon 25. Odnos između smanjenja suhe tvari i sastava bioplina



Grafikon 26. Odnos između smanjenja organske tvari i sastava bioplina

Grafikon 25. i 26. prikazuje odnos između smanjenja suhe i organske tvari nakon fermentacije sa sastavom bioplina iz čega se može zaključiti sljedeće; što je veće smanjenje suhe i organske tvari povećava se sadržaj metana kao i sadržaj ugljičnog dioksida. Sadržaj dušika je

REZULTATI

u slaboj negativnoj korelaciji sa smanjenjem suhe ($r=-0,101$, $p=0,796$) i organske tvari ($r=-0,114$, $p=0,770$) i ne postoji statistički značajna povezanost. Prisutna je srednje jaka pozitivna statistički značajna korelacija smanjenja suhe tvari sa sadržajem metana ($r=0,698$, $p=0,036$) i ugljičnog dioksida ($r=0,739$, $p=0,012$). Jaku pozitivnu korelaciju ima smanjenje organske tvari sa sadržajem ugljičnog dioksida ($r=0,829$, $p=0,006$) a srednje jaku pozitivnu sa sadržajem metana ($r=0,788$, $p=0,023$).

V. RASPRAVA

Najčešće sirovine koje se koriste u proizvodnji bioplina su: stajski gnoj, gnojnica i gnojovka različitog porijekla, ostaci iz poljoprivredne i prehrambene industrije, energetski usjevi i konzervirana biomasa. Zbog svog organskog porijekla sirovine se skladište na mjestima njihovog nastanka te su tamo ozbiljna prijetnja okolišu. Najbolje moguće rješenje je konverzija organskog otpada u energetske svrhe u obliku bioplinskih postrojenja koja se izgrađuju na mjestima njihovog nastanka. Većina laboratorijskih istraživanja bila su preduvjet za isplativost izgradnje bioplinskih postrojenja koja su se gradila na mjestima nastanka otpada i aglomeracije stoke.

Brojni autori (Đulabić, 1986.; Lebegner, 1995.; Duraković, 1996.; Briški, 2002.; Glancer-Šoljan i sur., 2001.; Šalamon, 1983. i drugi) navode kako mjerenje pH kao i sadržaj suhe i organske tvari prije i poslije fermentacije služi za lakše razumijevanje dinamike proizvodnje bioplina i njegovog sastava. Samo se na ovaj način može objasniti različita proizvodnja bioplina po različitoj biomasi kao i razlike u sastavu plinova.

Iz supstrata goveđe gnojovke pri temperaturi 55°C i retenciji od 45 dana pri pH 6,54 i sadržaju suhe tvari od 6,58% s 84,24% organske tvari dobije se 18,29 ml/g bioplina s 58,88% metana. Rezultati su slični rezultatima istraživača iz drugih europskih zemalja i svijeta. Tako je prinos bioplina iz sirove gnojovke prema Lindboe i sur. (1995.) i Al Seadi i sur. (2010.) iznosi 20–30 m³/t dok je dodatak krmiva ekonomski opravdan ako je proizvodnja veća od 30 m³/t. Finsterwalder (2008.) u Njemačkoj navodi da se pri 10% suhe tvari i 75% organske tvari dobiva 340 m³ bioplina po toni organske tvari ili 25 m³/t biomase s 55% metana. Rico C. i sur. (2011.) u provedenom istraživanju u Španjolskoj navode da se od goveđe gnojovke pri pH 6,6–6,9 i suhom tvari od 5,8–9,2% te organskom tvari od 72,41–79,35% pri retenciji od 180 dana i temperaturi od 55°C dobiva 23,50 m³ bioplina s 63–68% metana. Alvarez i sur. (2006.) u Boliviji navode da pri temperaturi 11–35°C i pH 7,8 te retenciji od 20–50 dana i sadržaja organske tvari od 82,8% dobiva se dnevno 90–110 ml bioplina. Macias-Corral i sur. (2008.) u SAD pri retenciji od 73 dana i pH 6,4 dobije se 64,8 m³ (24,29 ml/g) bioplina a pri 45 dana 17,1 m³ ili 18,81 ml/g. Kaparaju i sur. (2009.) u Danskoj pokazuju da potencijal gnojovke s 5,8–7,3% suhe tvari i 66–81% organske tvari te pri pH 7,4–7,6 i 55°C daje prinos bioplina 24–25 l/kg. Uranjek i sur. (2007.) pri retenciji od 40 dana i suhom tvari od 3,2% iz 1 l gnojovke dobivaju 10543,75 ml bioplina odnosno iz 1 kg suhe tvari 0,302 m³ bioplina. Fischer (2007.) navodi da je iz goveđeg gnoja moguće dobiti 13–32 m³/t bioplina.

Goveđa gnojovka u većini istraživanja služi kao supstrat te se dodavanjem određene biomase u ovaj supstrat mijenja pH, količina suhe i organske tvari, a time se povećava i proizvodnja bioplina.

U goveđu gnojovku se najčešće dodaje različita konzervirana biomasa. Dodavanjem 5% kukuruzne silaže u gnojovku pH se smanjuje na 6,27, suha tvar iznosi 8,71%, a organska 86,40%, te se proizvodi 25,49 ml/g bioplina s 57,61% metana. Amon T. i sur. (2007.) navode da je dodavanjem kukuruzne silaže u gnojovku pri pH 6,60–6,95 i 38°C u trajanju od 40 dana moguće proizvesti 20,82–26,77 ml/g bioplina s 52–68% metana. pH same kukuruzne silaže iznosi 3,65, sadržaj suhe tvari od 29,86% te 96,08% organske tvari daje prinos od 162,29 ml/g bioplina. Prinos bioplina kukuruzne silaže prema Stipanović (2009.) iznosi 140,94 ml/g, Fischer (2007.) navodi 197 m³/t, Hutnan i sur. (2005.) navode 0,7 m³/t suhe tvari, dok Al Seadi i sur. (2010.) s 33% suhe tvari i 96% organske tvari dobivaju 185 m³/t.

Dodavanjem 5% pšenične silaže u goveđu gnojovku pri pH 6,33, suhoj tvari od 7,87% i organskoj tvari u iznosu od 85,76% dobiva se 25,17 ml/g bioplina s 60,07% metana. Pšenična silaža ima veliki potencijal pri fermentiranju i u provedenim istraživanjima pri pH 3,71 i 30,67% suhe tvari te 93,93% organske tvari daje proizvodnju od 155,88 ml/g. Fischer (2007) navodi da prinos bioplina iz pšenične silaže iznosi 162 m³/t. Al Seadi i sur. (2010) navode da silaža raži suhe tvari od 25% i 88% organske tvari daje prinos bioplina od 130 m³/t. Lehtomaki i sur. (2007.) navode da dodavanjem 40% zobene silaže koja sadrži 74–85% organske tvari stvara se 0,9–2,5 m³/t bioplina s 64–75% metana. Osim žitarica koje služe kao konzervirana biomasa u gnojovku se mogu dodavati i leguminoze konzervirane sjenažom.

Dodatak 5% sjenirane lucerke u goveđu gnojovku pri pH 6,49, i sadržaja suhe tvari od 7,99% i 84,82% organske tvari daje proizvodnju bioplina od 24,24 ml/g s 60,97% metana. Guangyin Chen i sur. (2010.) u Kini navode da se fermentacijom goveđe gnojovke s dodatkom od 4, 6, 8% trave *Spartina alterniflora* pri pH 6,2 i 35°C i 75-95% organske tvari, te retenciji od 54 dana dobiva 25,27-29,86 ml/g bioplina koji sadrži 60-65% metana. Al Seadi i sur. (2010.) navode da silažom sudanske trave od 22% suhe tvari i 90% sadržaja organske tvari dobiva se 98 m³/t bioplina s 53% metana. Sama sjenaža lucerke pri pH 4,59 i 34,33% suhe tvari te 92% organske tvari daje 137,37 ml/g bioplina.

Proizvodnja bioplina ovisi o suhoj tvari, ali s posebnim naglaskom na što veći sadržaj organske tvari što je statistički dokazano Pearsonovom korelacijom. Nakon fermentacije dolazi do smanjenja suhe i organske tvari koja također utječe na proizvodnju bioplina. Stoga

proizlazi da povećanjem suhe i organske tvari kao i njihovog smanjenja nastalog nakon fermentacije nastaje povećana količina bioplina.

Nakon dobivene količine bioplina bitno je istaći i njegov sastav jer o njemu značajno ovisi i njegova primjena. Od sastava je najvažniji metan te iza njega slijedi ugljikov dioksid. Različiti autori navode volumni postotak metana koji se kreće od 46% (Fantozzi, 2009.) do 75% (Baličević i sur. 2001.; Dobričević, 1999.; Domac, 1998.; Lebegner, 1995.). Prosječna vrijednost metana u ovom istraživanju se kreće od 57,61–60,92%, ugljičnog dioksida 22,84–26,67%, dušika 5,63–11,14%. Tako Đulabić (1986.) i Al Seadi i sur. (2010.) navode kretanje metana 55–75%, ugljičnog dioksida 25–45% te dušika 0–2%, dok Lebegner (1995) navodi razinu od 55–75% metana i 27–44% ugljičnog dioksida.

Sastav dobivenog bioplina nije isti tijekom različitog retencijskog razdoblja što je potvrđeno unutar vlastitih istraživanja. Prvi uzorci ispitivanih grupa ukazuju na povećanu razinu dušika i smanjenu razinu metana dok je kod ostalih uzoraka redoslijed obrnut.

Comino i sur. (2009.) navode različiti sastav metana unutar retencijskog razdoblja od 56 dana te je prvi dan 19,3% metana, 10,9% ugljičnog dioksida, 3% kisika, 66,4% dušika, dok je zadnji dan 51,4% metana, 46,8% ugljičnog dioksida, 0,2% kisika, 1,1% dušika. Fantozzi i sur. (2009.) unutar retencije od 30 dana navode 15. dan 15,4% metana i 41,6% ugljičnog dioksida dok je 30. dan 46,5% metana i 24,1% ugljičnog dioksida.

Sadržaj metana i ugljičnog dioksida ovisi o suhoj i organskoj tvari te njihovim smanjenjem nastalim nakon fermentacije što je i statistički dokazano Pearsonovom korelacijom. Povećanjem suhe i organske tvari, kao i njihovim smanjenjem nastalim nakon fermentacije, povećava se sadržaj metana i ugljičnog dioksida dok kod sadržaja dušika nema nikakve povezanosti između količine suhe i organske tvari i njihovog smanjenja. Utvrđen je negativan utjecaj koncentracije dušika na koncentraciju metana u sastavu bioplina odnosno smanjenje koncentracije dušika utječe na rast koncentracije metana. Dušik i metan su obrnuto proporcionalni i to se očituje u proizvodnji bioplina. Proizvodnja metana povezana je s metanogenezom gdje je visoka razina metana znak da se odvija intenzivna proizvodnja bioplina što je potvrđeno i ovim istraživanjem.

5%-tnim dodatkom konzerviranih krmiva u goveđu gnojovku proizvodnja bioplina se povećala za 25–28%. Također je upitna raspara koja je eksperimentalna grupa dala najbolju proizvodnju jer se to ocjenjuje kod KSA na osnovi samo jednog uzorka (dva uzorka to nisu potvrdila, pokus nije ponovljen), a kod PSA na osnovi dva uzorka dok kod LSA na osnovi sva tri uzorka. Budući da su se dobiveni rezultati kod KSA kretali u okvirima rezultata

istraživanja drugih autora možemo reći da je od eksperimentalnih grupa dala najveću proizvodnju, ali se najboljom pokazala LSA.

Ovim istraživanjem utvrđen je potencijal konzerviranih biomasa za proizvodnju bioplina. Ako se promatra energetska vrijednost proizvedenog bioplina može se reći da 1 m³ bioplina daje prosječno 6,5 kWh energije. Od toga se dobije 2 kWh električne i 3 kWh toplinske energije (Kriča i sur., 2009.; Voća i EIHP, 2009.). Otkupna cijena za električnu energiju proizvedenu iz bioplinskog postrojenja prema za 2011. godinu iznosi 1,36 kn (www.hep.hr).

Kod konzerviranih krmiva troškovi proizvodnje se kreću od 300 kn/t kod kukuruzne silaže od čega 100 kn otpada na troškove spremanja, 500 kn/t kod pšenične silaže od čega 200 kn/t otpada na troškove spremanja i 600 kn kod lucerkine sjenaže od čega 400kn/t na troškove spremanja. Prodajna cijena kod kukuruzne silaže iznosi 370 kn/t, kod pšenične silaže 580 kn/t, a kod lucerkine sjenaže 650 kn/t. Slijedi da je prodajna cijena nešto malo viša od troškova proizvodnje, stoga se ostvarena dobit kreće od 70 kn/t kod kukuruzne silaže, 80 kn/t kod pšenične silaže i 50 kn/t kod lucerkine sjenaže. Jedna tona kukuruzne silaže daje 162,29 m³ bioplina od kojih se dobije 6,5 kWh energije dok na električnu otpada 2 kWh. Silažom se dobije 324,58 kWh električne energije i uzme li se u obzir njena otkupna cijena od 1,36 kn, tada se od proizvodnje bioplina dobije 441,43 kn po toni kukuruzne silaže. Slijedi da jedna tona pšenične silaže daje 155,88 m³ bioplina pa se tako dobije 311,76 kWh električne energije uz njenu otkupnu cijenu od 1,36 kn ostvarujemo dobit od 424 kn/t. Kod lucerkine sjenaže iz jedne tone dobijemo 137,37 m³ bioplina što iznosi 274,74 kWh električne energije dok je ostvarena dobit od 373,665 kn.

Gledano s ekonomskog stajališta mnogi čimbenici utječu na eventualnu zaradu. Za jednu tonu kukuruzne silaže ostvarena dobit po proizvodnji iznosi 70 kn, a iz proizvodnje bioplina dobit iznosi 441,43 kn, razlika je 371,43 kn što znači da ćemo po jednoj toni imati dobit od 371,43 kn. Ostvarena dobit od proizvodnje pšenične silaže iznosi 80 kn od proizvodnje bioplina 424 kn, a razlika koja predstavlja dobit iznosi 344 kn. Lucerkina sjenaža svojom proizvodnjom ostvaruje dobit od 50 kn dok proizvodnjom bioplina dobit iznosi 373,65 kn, razlika je 323,65 kn; što znači da je po jednoj toni proizvodnje bioplina ostvarila tu dobit. Kod konzerviranih biomasa, usporedbom ostvarene dobiti između proizvodnje kulture i proizvodnje bioplina prednjači kukuruzna silaža. Svojom proizvodnjom daje najveći prinos po hektaru uz najmanje troškove i najnižu otkupnu cijenu te ima najveći potencijal proizvodnje bioplina. Iza nje ne zaostaje daleko ni pšenična silaža. Biomasa lucerke je tijekom cijele godine raspoloživa te daje 5 otkosa godišnje. Prvi otkos se upotrebljava za sjenažu koja se priprema u horizontalnim

silosima dok se drugi otkos sjenira u rol balama, a zbog vremenskih prilika ostali otkosi upotrebljavaju se za proizvodnju sijena. Lucerka daje najbolje prinose u prvom otkosu, a svakim daljnjim otkosom prinos opada te ne daje visoke rezultate u proizvodnji bioplina, ali je raspoloživa tijekom cijele godine i može poslužiti kao dodatak supstratu.

Znamo da su žitarice (pšenica i kukuruz) najvažniji ratarski usjev i kao prva krušna žitarica primarno se koristi za prehranu ljudi, u prehrambenoj industriji i u hranidbi domaćih životinja. Stoga se postavlja pitanje da li je moralno koristiti kukuruz i pšenicu kao sirovinu za proizvodnju bioplina umjesto hrane? Svaki projekt proizvodnje bioplina mora dokazati gospodarsku isplativost u odnosu na druge koncepte iskorištavanja istih sirovina jer je upotreba poljoprivrednih sirovina za proizvodnju bioplina u izravnoj konkurenciji s proizvodnjom hrane i namirnica. Samim time dolazi do rasta cijena na tržištu, te je potrebno pronaći alternativnu sirovinu koja ne ulazi u izravnu konkurenciju s proizvodnjom hrane. Kada govorimo o ekonomskoj isplativosti, korištenja žitarica za proizvodnju bioplina može biti održivo jedino ukoliko se uzgaja u sklopu prirodnog ciklusa plodoreda (pšenica-kukuruz) jer su kukuruz i pšenica dobre predkulture za većinu kultura.

Na temelju prikupljenih rezultata može se primijetiti da organski tehnološki otpad (gnojovka) i konzervirana biomasa imaju veliki potencijal za proizvodnju bioplina. Ustanovljeno je da potencijal iz 1 m³ bioplina daje 2 kWh električne energije i 3 kWh toplinske energije. Poznato je da od polovine do trećine proizvedene toplinske energije potrebno za proces anaerobne fermentacije odnosno za grijanje bioreaktora a ostatak je moguće iskoristiti u vidu zagrijavanja vode i grijanja objekata te tako ostvariti uštedu.

Provedena istraživanja kreću se u okvirima literaturnog pregleda i istraživanja drugih autora, a rezultati su od gospodarskog značaja pokazujući put prirodnog procesa konverzije organskog otpada u energetske svrhe.

VI. ZAKLJUČCI

Temeljem provedenog laboratorijskog istraživanja i iznijetih financijskih rezultata može se zaključiti sljedeće :

1. Proizvodnja bioplina kod goveđe gnojovke iznosi 18,3 ml/g, a 5%-tnim dodatkom konzerviranih krmiva povećava se za 25–28%, te kod LSA iznosi 24,2 ml/g, kod PSA iznosi 25,2 ml/g, a kod KSA 25,5 ml/g. Utvrđena je jaka statistički značajna korelacija sadržaja suhe i organske tvari sa količinom bioplina te srednje jaka statistički značajna korelacija smanjenja suhe i organske tvari nakon fermentacije sa količinom bioplina uz utvrđene statistički značajne razlike između kontrolne i eksperimentalne grupe.
2. Kretanje razine plinova kod svih grupa je ujednačeno, ali neujednačeno tijekom različitih faza retencije. Unutar sastava bioplina prosječan udio dušika je 5,63–11,4%, metana 57,61–60,92%, a ugljičnog dioksida 22,84–26,67%. Postoji jaka statistički značajna korelacija količine suhe i organske tvari sa sadržajem metana i ugljičnog dioksida, dok kod dušika nije prisutna korelacija. Smanjenje suhe i organske tvari sa sadržajem metana i ugljičnog dioksida upućuje na srednje jaku statistički značajnu korelaciju, dok kod dušika nema korelacije.
3. Goveđa gnojovka se prirodnim putem u kontroliranim uvjetima pretvara u energiju smanjujući onečišćenje u okolišu te joj se poboljšava energetska vrijednost dodatkom konzerviranih krmiva što je i ekonomski opravdano. Budući da sirovine unutar konzerviranih krmiva služe u prehrambenoj industriji i hranidbi stoke primijenjuju se u malim postotnim udjelima ne ulazeći tako u izravnu konkurenciju u borbi s hranom.

VII. LITERATURA

Al Seadi T, Rutz D, Prassl H, Köttner M, Finsterwalder T, Volk S, Rainer J. 2010. Priručnik za bioplin. Biogas for Eastern Europe. Nacionalni dodatak EIHP.

Alvarez R, Villca S, Lide G. 2006. Biogas production from llama and cow manure at high altitude. *Biomass and Bioenergy* 30:66–75.

Amon T, Amon B, Kryvoruchk V, Zollitsch W, Mayer K, Gruber L. 2007. Biogas production from maize and dairy cattle manure — Influence of biomass composition on the methane yield. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 118:173–182.

Baličević P, Madžarević P, Majstorović V, Magjer S. 2001. Agrar, ekologija i energija, energetska budućnost panonskih regija u svijetlu održivog razvoja. Ekološko društvo Osijek

Braun R, Brachtl E, Grasmug M. 2003. Codigestion of proteinaceous industrial waste. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 109:139–154.

Briški F. 2002. Obrada otpadnih voda, interna skripta za studente Prehrambeno tehnološkog fakulteta i Fakulteta kemijskog inženjstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Caput P. 1996. Govedarstvo. Školska knjiga. Zagreb.

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. *Bioresource Technology* 101:545–550.

Chen, Guangyin, Zheng, Zheng; Yang, Shiguan; Fang, Caixia; Zou, Xingxing; Zhang, Jibiao 2010. Improving conversion of *Spartina alterniflora* into biogas by co-digestion with cow feces. *Fuel Processing Technology* 91:1416–1421.

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

Čižek J. 1970. Proizvodnja i korištenje krmnog bilja. Školska knjiga. Zagreb.

Direktive o odlaganju otpada br. 1999/31/EC

Dobričević N, Pilešić S, Krička T, Miletić S, Jukić Ž. 1999. Energetski potencijali biomase iz poljoprivrede u Republici Hrvatskoj. *Krmiva* 41:283–289.

Domac J. 1997. Motorna goriva iz biljaka!?. *Hrvatski zemljopis* 40:51–53.

Domac J. 1998. Bioen program korištenja energije i biomase i otpada – prethodni rezultati i buduće aktivnosti. Energetski institut « Hrvoje Požar ».

Duraković S. 1996. Opća mikrobiologija. udžbenik Sveučilišta u Zagrebu.

Đulabić M. 1986. Biogas, dobijanje, korišćenje i gradnja uređaja. Tehnička knjiga Beograd.

Fantozzi F, Buratti C. 2009. Biogas production from different substrates in an experimental Continuously Stirred Tank Reactor anaerobic digester. *Bioresource Technology*. 100:5783–5789.

Feretić D, Tomšić Ž. 1996. Mogućnost primjene biomasa u elektroenergetici Hrvatske. *Energija* 4. 45:205–210.

Finsterwalder T, Rutz D, Janssen R, Epp C, Helm P, Grmek M, Agrinz G, Prassl H, Sioulas K, Dzene I, Ivanov I, Dimitrova D, Georgiev K, Kulisic B, Köttner M, Volk S, Kolev N, Garvanska S, Ofiteru A, Adamescu M, Bodescu F, Al Seadi T. 2008. The Biogas Market in Southern and Eastern Europe: Promoting Biogas by Nontechnical Activities - Proceedings of the 16th European Biomass Conference and Exhibition; Valencia, Spain.

Fischer T. 2007. Expérience allemande: politique et appresentissage technologique. Presentation on CRAAQ Conference in Montreal 2007.

Glancer-Šoljan M, Dragičević L.T, Šoljan V, Ban S. 2001. Biološka obrada otpadnih voda. Interna skripta Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta u Zagrebu.

Gračan, Todorčić. 1990. Specijalno ratarstvo. Školska knjiga. Zagreb.

Graf W. 1994. Biogas - Historisches, Biogas für Österreich, Gefordert vom Bundesministerium für Umwelt. Jungen und Familie. Wien

Granić G. i sur. EIHP i Ministarstvo gospodarstva RH. 1998. Strategija energetskog razvitka Republike Hrvatske. Zagreb.

Gouet P, Fatianoff N, Bousset J. 1968. La conservation des fourrages par voie humide. Bulletin Technique. Information Noo 226.

Hrvatska poljoprivredna agencija Republike Hrvatske. 2011. Izvješće za 2010 godinu. HPA Križevci.

Hutnan M, Kalina A, Bodik I, Petheoova T, Štifner Š. 2005. Start-up and operation of the first biogas station for agricultural crops in the Slovak Republic. Project and Presentation on Department of Environmental Engineering of Technology.

Jarvis A, Nordberg A, Jarlsvik T, Mathisen B, Svenson B.H. 1997. Improvement of the grass-clover silage-fed biogas process by the addition of cobalt. Biomass and Bioenergy 12:453–460.

Jelavić V, Domac J. 1999. Biomasa - izvori energije za obuzdavanje emisije stakleničkih plinova. Energija 1. 48:35–39.

Johanides V, Divjak S, Duvnjak Z, Grba S, Korčulanin A, Marić V, Matošić S. 1985. Industrijska mikrobiologija prema predavanjima nastavnika Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Interna skripta.

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

Krička T, Voća N, Jukić Ž, Janušić V, Matin A. 2006. Iskustva u proizvodnji i iskorištavanju obnovljivih izvora energije u EU. *Krmiva* 48:49–54

Kriča T, Voća N, Jurišić V. 2009. *Pojmovnik bioplina: priručnik*. Udžbenik sveučilišta u Zagrebu. Biga d.o.o. Zagreb.

Lebegner J. 1995. Mogućnost proizvodnje bioplina u Hrvatskoj. *Energija* 1. 1:17–23.

Lehtomaki A, Huttunen S, Rintala J.A. 2007. Laboratory investigations on co-digestion of energy crops and crop residues with cow manure for methane production: Effect of crop to manure ratio. *Resources, Conservation and Recycling* 51:591–609.

Lindboe H.H, Gregersen K.H, Tafdrup S, Jacobsen O.G, Christensen J.G, 1995. Progress Report on the Economy of Centralized Biogas Plants. Presentation on Danish Energy Agency Biomass Section.

Lomborg C, Holm-Nielsen J, Oleskowicz-Popiel P, Esbensen K. 2008. Near infrared and acoustic chemometrics monitoring of volatile fatty acids and dry matter during co-digestion of manure and maize silage. *Bioresource Technology* 100:1711–1719.

Majkovčan I. 2003. Proizvodnja bioplina iz svinjske gnojovke u kontinuiranom bioreaktoru. diplomski rad na Poljoprivrednom fakultetu u Osijeku.

Macias-Corral M, Samani Z, Hanson A, Smith G, Funk P, Hui Yu, Longworth J. 2008. Anaerobic digestion of municipal solid waste and agricultural waste and the effect of co-digestion with dairy cow manure. *Bioresource Technology* 99:8288–8293.

Neves L, Oliveira R, Alves M.M. 2009. Fate of LCFA in the co-digestion of cow manure, food waste and discontinuous addition of oil. *Water Research* 43:5142–5150.

Nozhevnikova A.Z, Kotsyurbenko O.R, Parshina S.N. 1999. Anaerobic manure treatment under extreme temperature conditions. *Water Science and Technology* 40:215–221.

Rasi S, Rintala J, Veijanen V, 2007. Trace compounds of biogas from different biogas production plants. *Energy* 32:1375–1380.

Rico C, Rico J.L, 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 Management* 11:2167–2173.

Satyanarayan S, Murkute P, Ramakant. 2008. Biogas production enhancement by Brassica compostries amendment in cattle dung digesters. *Biomass and bioenergy* 32:210–215.

Springham D.G, Moses V. 1999. *Biotechnology: The Science and the Business*, London.

Stipanović L. 2009. Korištenje kukuruzne silaže za proizvodnju bioplina. diplomski rad na Poljoprivrednom fakultetu u Osijeku.

Stjepanović M, Štafa Z, Bukvić G. 2008. Trave za proizvodnju krme i sjemena. Hrvatska mljekarska udruga Zagreb.

Stjepanović M, Zimmer R, Tucak M, Bukvić G, Popović S, Štafa Z. 2009. Lucerna. Grafika Osijek.

Šalamon J, Zdenko F, Glancer-Šoljan M, Ban S, Balvanić S, Ristić G. 1983. Ispitivanje osnove proizvodnje bioplina iz tekućeg svinjskog gnoja farme Nova Topola. Institut za menanizaciju, tehnologiju i graditeljstvo u poljoprivredi. Zagreb.

Udovčić B. 1988. Energija društvo i okolina. Knjiga 1. Energija i izvori energije. IRO Građevinska knjiga. Beograd.

Uranjek N, Kralik D, Kanižai G, Vukšić M. 2007. Proizvodnja bioplina iz goveđe gnojovke. *Krmiva* 49:215–219

Voća N. 2009. Proizvodnja bioplina iz poljoprivredne sirovine i otpada. EI Hrvoje Požar. Biogas for Eastern Europe. prezentacija

Vučinić A, Hublin A, Ružinski N. 2008. Smanjenje emisije stakleničkih plinova implementacijom plana gospodarenja otpadom u RH. Energy and the Environment. Hrvatski savez za sunčevu energiju.

Vukadinović V, Lončarić Z. 1989. Ishrana bilja. Interna skripta Poljoprivrednog fakulteta u Osijeku.

Uremović Z. 2004. Govedarstvo. Hrvatska mljekarska udruga. Zagreb.

Weiland P. 2004. Anaerobic waste digestion in Germany - status and recent development Biodegradation 11:415–421.

Wolfe R.S. 1971. Microbial formation of methane. 6:107–146.

Zeikus J.G. 1981. Advances in Microbial Ecology. 5:211.

www.agr.unizg.hr

www.eihp.hr

www.gaskraft.de

www.hep.hr/oie/propisi/tarifni_sustav_za_oieik.pdf -

www.hpa.hr

www.KriegFischer.de

www.lfl.bayern.de

www.komora.hr/adminmax/publikacije/kukuruz.pdf

www.pbf.unizg.hr/hr/content/download/.../2/.../Sirovine+Zitarice.ppt

www.phpbbplanet.com/.../viewtopic.php?..)

www.sano.ba

VIII. ŽIVOTOPIS

Ivana Majkovčan rođena je 30. travnja 1979. godine u Virovitici gdje je pohađala osnovnu školu i Opću gimnaziju. Po završetku gimnazije 1997. upisala je Poljoprivredni fakultet u Osijeku smjer Zootehnika te ga završila 2003. godine.

Tijekom studiranja odradila je dvije stručne prakse u inozemstvu; jednu 2000. u Njemačkoj na farmi muznih krava, drugu 2001. u Meksiku na ranču ovaca. Na stručnim praksama je savladala tehnologiju uzgoja sa genetikom, hranidbom i zdravstvenom zaštitom. Također je 2002. godine dobitnica rektorove nagrade za napisan seminar „Ovčarstvo u tropima“ gdje je opisala tehnologiju uzgoja ovaca u Meksiku.

Paralelno sa Poljoprivrednim fakultetom od 1998. do 2000. je pohađala School of Education and Communication, Jonkoping University, Sweden, tj. PRONI studij tečaj za socijalno podučavanje te je stekla zvanje za youth leadera i praktično primijenila na projektu Camp Consular USA 2002. godine gdje je boravila u SAD-u.

Među prvima je sudjelovala na istraživačkim projektima o proizvodnji bioplina kod profesora Kralika i na osnovi toga napisala je diplomski rad. Kod istog je diplomirala 2003. na temu „Proizvodnja bioplina od svinjske gnojovke u kontinuiranom bioreктору“, te od tada ima poseban interes za područje zaštite okoliša. Od stranih jezika izvrsno se služi engleskim, njemačkim i španjolskim u govoru i pismu.

Od 2004. do 2008. obavlja posao tehnologa u stočarstvu na radnom mjestu u IPK Svinjogojska farma Lipovača-Prkos d.o.o u Dalju. Tamo je odradila pripravnički staž te se usko specijalizirala za genetiku u svinjogojstvu u Španjolskoj gdje je sudjelovala na nekoliko savjetovanja i stručnih skupova. Nakon svinjske kuge na farmi 2006. godine, kratko vrijeme radi na tovu svinja.

2008. zapošljava se kao tehnolog na IPK farmi mliječnih krava Holstein koja privatizacijom prelazi u Žito grupu.

2008./2009. godine upisuje poslijediplomski interdisciplinarni specijalistički studij Zaštita prirode i okoliša u Osijeku zbog povećanog interesa stjecanja znanja iz otpada i obnovljivih izvora energije, koje bi mogla primijeniti u gospodarstvu. Na istom je položila sve ispite.

Nakon savladane tehnologije usmjerava se na problematiku odnosa farmi i okoliša te konverzije organskog otpada u energetske svrhe.

Aktivno je sudjelovala na projektima vezanim uz proizvodnju bioplina u sklopu laboratorija za Obnovljive izvore energije i biomasu pri Poljoprivrednom fakultetu u Osijeku te na savjetovanjima, stručnim skupovima, okruglim stolovima i radionicama vezanim uz bioplin u Hrvatskoj.

Ima objavljena tri rada od kojih je u dva prvi autor te je jedan citiran u CABu.

Objavljeni radovi:

1. Kralik D, Tolušić Z, Kralik I, Majkovčan I. 2006. Zootehnički i ekonomski aspekti proizvodnje bioplina iz svinjske gnojovke. *Krmiva* 48:107-112
2. Majkovčan I, Kralik D, Kukić S, Spajić R, Lamza S, Jovičić D. 2010. Utjecaj suhe tvari na sastav bioplina proizvedenog iz svinjske gnojovke. *Krmiva* 52:15–20
3. Majkovčan I, Kralik D, Spajić R, Lamza S, Jovičić D. 2010. Utjecaj obnovljivih izvora energije na smanjenje emisije stakleničkih plinova (3. međunarodni znanstveno-stručni skup „Poljoprivreda u zaštiti prirode i okoliša“ Vukovar 2010, stručni rad)