

# Anaerobna digestija energetske kulture *Panicum virgatum L.* procesom bioaugmentacije

---

**Frida, Tin**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2023**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Agriculture / Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:204:212987>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-05-19**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository Faculty of Agriculture University of Zagreb](#)



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
AGRONOMSKI FAKULTET

**Anaerobna digestija energetske kulture *Panicum virgatum* L. procesom bioaugmentacije**

DIPLOMSKI RAD

Tin Frida

Zagreb, rujan, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
**AGRONOMSKI FAKULTET**

Diplomski studij:

Obnovljivi izvori energije u poljoprivredi

**Anaerobna digestija energetske kulture *Panicum virgatum L.* procesom bioaugmentacije**

DIPLOMSKI RAD

Tin Frida

Mentorica:

Izv.prof.dr.sc. Vanja Jurišić

Zagreb, rujan, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
AGRONOMSKI FAKULTET

IZJAVA STUDENTA  
O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Ja, **Tin Frida**, JMBAG 0178116582, rođen 09.07.1998. u Zagrebu, izjavljujem da sam samostalno izradio diplomski rad pod naslovom:

**Anaerobna digestija energetske kulture *Panicum virgatum L.* procesom bioaugmentacije**

Svojim potpisom jamčim:

- da sam jedina autorica/jedini autor ovoga diplomskog rada;
- da su svi korišteni izvori literature, kako objavljeni tako i neobjavljeni, adekvatno citirani ili parafrazirani, te popisani u literaturi na kraju rada;
- da ovaj diplomski rad ne sadrži dijelove radova predanih na Agronomskom fakultetu ili drugim ustanovama visokog obrazovanja radi završetka sveučilišnog ili stručnog studija;
- da je elektronička verzija ovoga diplomskog rada identična tiskanoj koju je odobrio mentor;
- da sam upoznata/upoznat s odredbama Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu (Čl. 19).

U Zagrebu, dana \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
*Potpis studenta*

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
AGRONOMSKI FAKULTET

IZVJEŠĆE  
O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA

Diplomski rad studenta/ice **Tin Frida**, JMBAG 0178116582, naslova

**Anaerobna digestija energetske kulture *Panicum virgatum* L. procesom bioaugmentacije**

obranjen je i ocijenjen ocjenom \_\_\_\_\_, dana \_\_\_\_\_.

Povjerenstvo: \_\_\_\_\_ potpisi:

1. Izv. prof. dr. sc. Vanja Jurišić mentorica \_\_\_\_\_

2. Izv. prof. dr. sc. Tomislav Ivanković, Sveučilište u

Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet komentor\* \_\_\_\_\_

3. Izv. prof. dr. sc. Nikola Bilandžija član \_\_\_\_\_

4. Izv. prof. dr. sc. Ana Matin član \_\_\_\_\_

## **Zahvala**

Ovim putem zahvaljujem se mentorici Vanji Jurišić, te Karlu i Ivani iz labosa na pomoći.  
Također, zahvaljujem se svojoj obitelji i Anamariji na podršci bez koje ne bih uspio.

# Sadržaj

1.	Uvod .....	1
2.	Pregled literature .....	3
2.1.	Obnovljivi izvori energije .....	3
2.2.	Biomasa .....	4
2.3.	Biogoriva.....	5
2.4.	Anaerobna digestija.....	6
2.4.1.	Supstrati za anaerobnu digestiju .....	6
2.4.2.	Faze anaerobne digestije.....	8
2.4.2.1.	Hidroliza.....	9
2.4.2.2.	Acidogeneza .....	9
2.4.2.3.	Acetogeneza .....	9
2.4.2.4.	Metanogeneza.....	10
2.4.3.	Parametri anaerobne digestije.....	10
2.4.4.	Strategija kodigestije .....	11
2.5.	Čišćenje bioplina.....	12
2.6.	Korištenje digestata.....	14
2.7.	Ekonomski aspekti proizvodnje bioplina iz lignocelulozne biomase.....	14
3.	<i>Panicum virgatum L.</i> .....	17
4.	Cilj istraživanja .....	21
5.	Materijali i metode .....	22
5.1	Materijali .....	22
5.2.	Metode .....	22
5.3.	Sadržaj vode .....	23
5.3.	Sadržaj pepela .....	24
5.4.	Sadržaj koksa .....	24
5.6.	Određivanje mikro i makroelemenata .....	25
5.7.	Određivanje ukupnog kisika, ugljika, vodika, sumpora i dušika .....	26
5.8.	Ogrjevna vrijednost .....	26
5.9.	Kemijska potrošnja kisika (KPK).....	27
5.10.	Utvrdjivanje količine bioplina.....	27
6.	Rezultati i rasprava .....	28
6.1.	Sadržaj vode.....	28

6.2. Sadržaj pepela .....	29
6.3. Sadržaj koksa .....	29
6.4. Analiza mikro i makroelemenata.....	29
6.5. Elementarna analiza ulazne sirovine .....	30
6.6. Ogrjevna vrijednost .....	31
6.7. Kemijska potrošnja kisika (KPK).....	31
6.8. Prinos bioplina.....	32
7. Zакључак .....	35
8. Popis literature .....	36
8.1. Popis slika .....	43

## **Sažetak**

Diplomskog rada studenta **Tin Frida**, naslova

### **Anaerobna digestija energetske kulture *Panicum virgatum L.* procesom bioaugmentacije**

Efekt staklenika kao i energetska neovisnost je jedan od najvećih problema današnjice. Korištenjem energetskih kultura i njihovih derivata, razne države pokušavaju smanjiti emisiju CO<sub>2</sub>, rezultirajući zaštitom prirode i smanjenjem utjecaja staklenika. Europska unija kako bi doprinjela ovom cilju, donjela je novi politički okvir pod nazivom: Politički okvir za klimu i energiju u razdoblju od 2020. do 2030. U radu detaljno su opisana biogoriva, biomasa te najvažnije proces anaerobne digestije. Također, detaljnije je opisana korištena kultura divlje proso (*Panicum virgatum L.*), kao i njezina moguća upotreba. Cilj ovog rada bio je istražiti i analizirati komponente energetske vrijednosti kulture *Panicum virgatum L.*, te prinos bioplina bioaugmentacijom. Proces bioaugmentacije obuhvaća dodatak određenih mikroorganizama u biokemijski proces anaerobne digestije kako bi se poboljšala proizvodnja bioplina, te optimizirao proces i razgradnja organske tvari.

**Ključne riječi:** *Panicum virgatum L.*, anaerobna digestija, bioaugmentacija, bioplinski

## **Summary**

Of the master's thesis – student **Tin Frida**, entitled

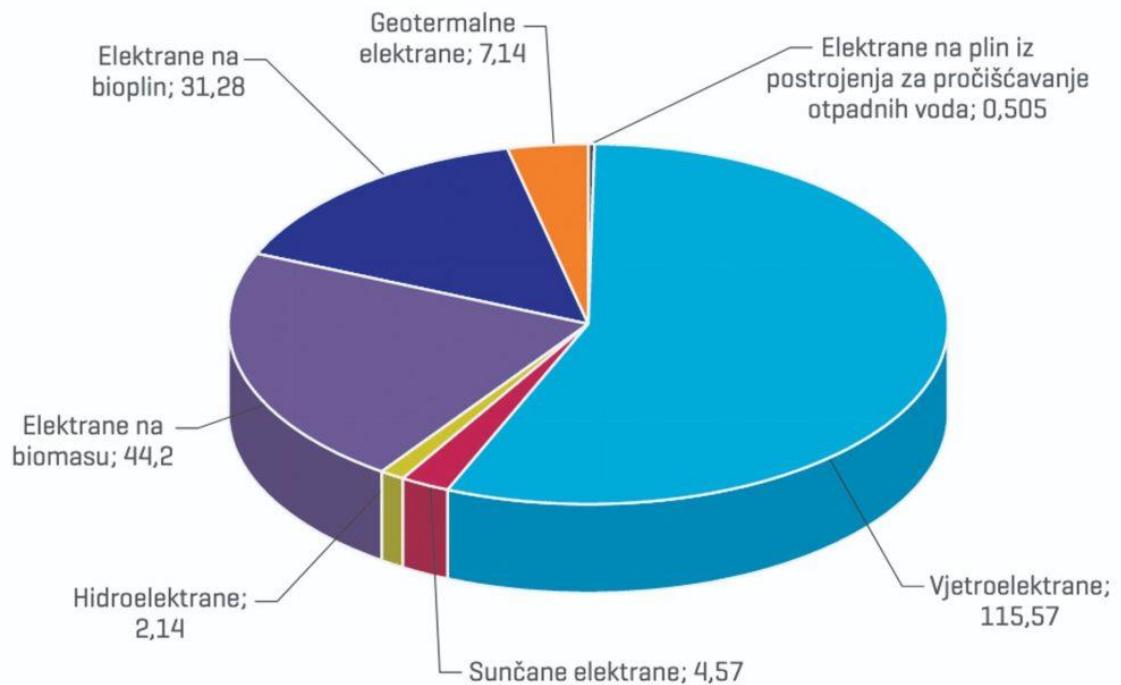
### **Bioaugmentation of the anaerobic digestion of energy crop *Panicum virgatum L.***

The greenhouse effect as well as energy independence is one of the biggest problems today. By using energy crops and their derivatives, various countries are trying to reduce CO<sub>2</sub> emissions, resulting in protection of nature and the reduction of the greenhouse effect. In order to contribute to this goal, the European Union adopted a new political framework entitled: Political framework for climate and energy in the period from 2020 to 2030. Biofuels, biomass and the important process of anaerobic digestion are described in detail in this study. Also, switchgrass (*Panicum virgatum L.*) used as the raw material in this study is described in detail, as well as its possible use. The aim of the research was to investigate and analyze the *Panicum virgatum L.* biomass, as well as to determine the yield of biogas after the bioaugmentation of anaerobic digesters. The bioaugmentation process included the addition of specific microorganisms to the anaerobic digester in order to improve the efficiency of the biogas production and optimize the process and decomposition of the organic matter.

**Keywords:** *Panicum virgatum L.*, anaerobic digestion, bioaugmentation, biogas

## 1. Uvod

Obnovljiva energija je energija koja je dobivena iz neograničenih izvora, tj. ovi izvori su u neograničenoj kvantiteti. Pravilno korištenje energetskih resursa vrlo je diskutirana tema današnjice. Vrlo je važno izabrati koji se izvor energije treba koristiti i zašto. Većina faktora kao što su čistoća, cijena, stabilnost i učinkovitost moraju se uzeti u obzir pri korištenju određenog tipa goriva. To je trn kod mnogih industrija diljem svijeta koje su danas uveliko ovisne o fosilnim gorivima. Bez sumnje, fosilna goriva su vrlo učinkovita što se tiče kvalitete proizvedene električne energije, ali u budućnosti takav princip korištenja energije nije održiv. Fosilna goriva će jednog dana nestati, te se industrije trebaju okrenuti korištenju obnovljivih izvora energije. Uzročno tome, fosilna goriva predstavljaju veliku prijetnju ekološkoj ravnoteži i uzrok su mnogih ekoloških problema koji povećavaju emisiju stakleničkih plinova. Fosilna goriva su spojevi koji su sastavljeni od ugljikovodika. Njihovim izgaranjem nastaje glavni krivac globalnog zatopljenja, a to je ugljikov dioksid ( $\text{CO}_2$ ). Uz ugljikov dioksid, nastaju i razni oblici dušikovog monoksida, dušikovog dioksida, sumporovih oskida i ugljikov monoksid. Njihovim stvaranjem dolazi do negativnog učinka na bioraznolikost, velikog zagađenja okoliša, pojave kiselih kiša i zagrijavanja zemljine atmosfere, tj. efekt staklenika. Zabilježeno je da fosilna goriva okvirno čine 80 % primarne svjetske potrošnje energije te da načini dobivanja i iskorištenja fosilnih goriva čine dvije trećine emisija stakleničkih plinova. Kako bi doprinjela smanjenju korištenja fosilnih goriva, Europska unija donijela je novi politički okvir pod nazivom: Politički okvir za klimu i energiju u razdoblju od 2020. do 2030. U novom okviru određuje se smanjenje emisija stakleničkih plinova od 40 % u odnosu na 1990. i povećanje energije dobivene iz obnovljivih izvora energije za 27 %. Poslednjih godina mnogo je pažnje posvećeno anaerobnoj digestiji tj. pretvorbi biomase u biopljin. Proizvodnja bioplina 2018. procijenjeno je bila oko 35 milijuna Mtoe (megatona ekvivalenta iskorištene nafte), samo dijelić procijenjenog ukupnog potencijala od 730 Mtoe. Procjenjuje se da će dostupnost održivih sirovina do 2040. god. porasti za 40 % te da će se njihovim korištenjem uštedjeti oko 1000 milijuna tona emisije stakleničkih plinova. Na Slici 1 prikazane su količine energije proizvedene iz obnovljivih izvora energije u Hrvatskoj.



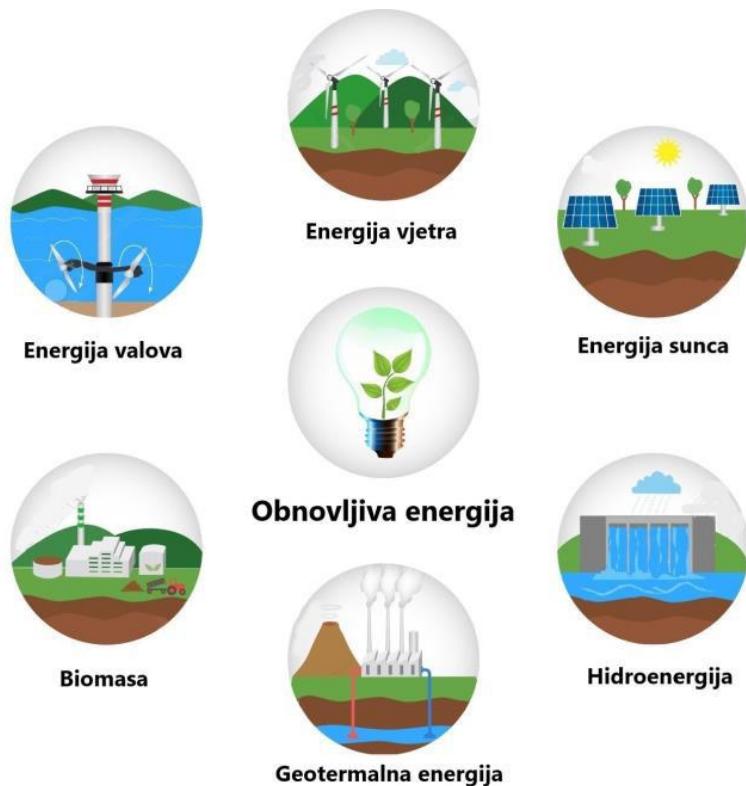
Slika 1. Struktura proizvodnje električne energije iz obnovljivih izvora do listopada 2020. godine (u GWh)

Izvor: <https://oie.hr/> pristupljeno 26.06.2023.

## 2. Pregled literature

### 2.1. Obnovljivi izvori energije

U obnovljive izvore energije klasificira se energija sunca, energija vode, energija vjetra, energija biomase, energija plime i oseke te energija valova (Slika 2; Rathore i Panwar, 2007.). Ovi izvori koji zadovoljavaju domaće energetske potrebe imaju potencijal pružanja energetskih usluga s ništa ili gotovo ništa emisija štetnih plinova, kao i emisija drugih stakleničkih plinova. Razvoj sustava obnovljivih izvora energije omogućit će rješavanje trenutno najbitnijih zadataka kao što su poboljšanje pouzdanosti opskrbe energijom, lokalna opskrba energijom i vodom, povećanje životnog standarda i stupnja zaposlenosti lokalnog stanovništva, osiguranje održivog razvoja udaljenih regija kao što su šume i pustinje, te provedbu obveza zemalja u pogledu ispunjavanja međunarodnih ugovora koji se odnose na zaštitu okoliša (Zakhidov, 2008.).



Slika 2. Obnovljivi izvori energije

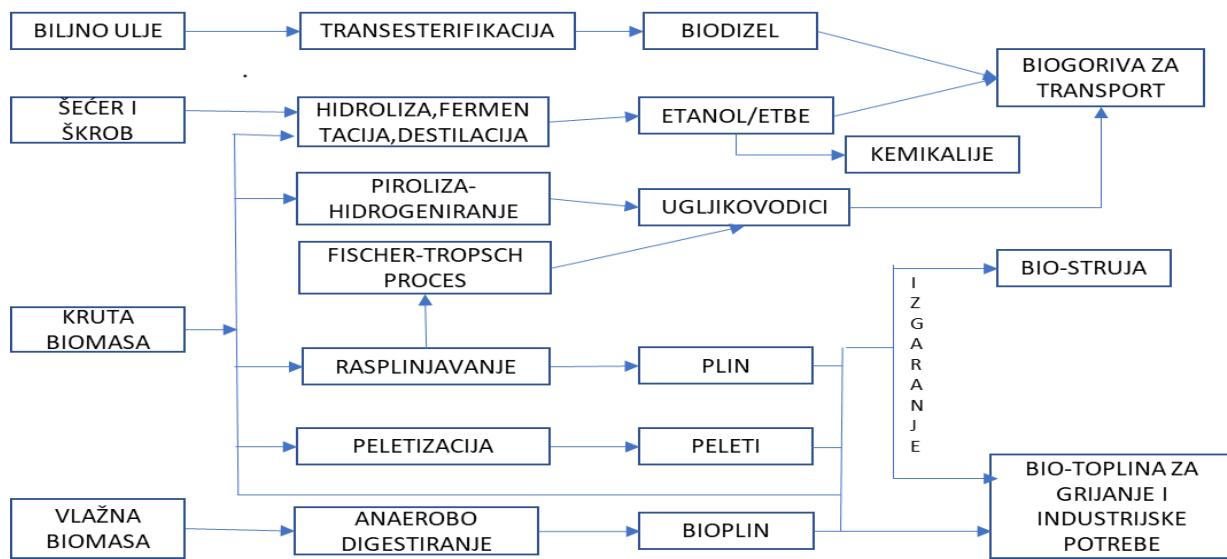
Izvor: [https://www.123rf.com/photo\\_53823512\\_stock-vector-renewable-energy-types-power-plant-icons-set-renewable-alternative-solar-wind-hydro-biofuel-geotherm.html](https://www.123rf.com/photo_53823512_stock-vector-renewable-energy-types-power-plant-icons-set-renewable-alternative-solar-wind-hydro-biofuel-geotherm.html) (pristupljeno 26.6.2023.)

## 2.2. Biomasa

Zakon o obnovljivim izvorima energije i visokoučinkovitoj kogeneraciji, biomasu definira kao biorazgradivi dio proizvoda, otpada i ostataka biološkog podrijetla iz poljoprivrede (uključujući tvari biljnoga i životinjskoga podrijetla), šumarstva i srodnih proizvodnih djelatnosti, uključujući ribarstvo i akvakulturu, kao i biorazgradivi dio industrijskog i komunalnog otpada (NN 100/2015). Biomasu možemo klasificirati kao CO<sub>2</sub> neutralno gorivo jer biljke koriste ugljikov dioksid za svoj rast, te ga pohranjuju u svoje stanice, koji se prilikom spaljivanja otpušta u atmosferu te ga opet biljke usvajaju tokom svog rasta. Ovim postupkom zatvoren je krug kruženja ugljikovog dioksida u prirodi. Neke od prednosti biomase su: velike iskoristive količine tijekom cijele godine, neutralnost u emisiji stakleničkih plinova, pogotovo ugljikovog dioksida, sadrži niske razine dušika i sumpora, moguće ju je koristiti u različitim oblicima i njezina proizvodnja je izvor dodatne zarade u poljoprivredi i šumarstvu te tako utječe na razvitak i gospodarsko-ekonomski status zajednice gdje se užgaja (Krička i sur., 2017.). Neki nedostatci biomase uključuju velike količine nastajanja biomase gdje se javljaju problemi njezina rukovanja i transporta, periodičnost nastajanja gdje je potrebno trenutno zbrinjavanje iste, i nepovoljni kemski sastav koji može stvarati poteškoće u njezinom iskorištenju (Krička i sur., 2017.). Poljoprivredna biomasa uključuje slamu, stabljike, ljuške, kukuruzovinu, oklasak, grane i energetske kulture. Za proizvodnju biogoriva možemo koristiti biomasu u koju spada biomasa ratarske proizvodnje (kukuruzovina, sijeno, slama), biomasu iz dorade i prerade poljoprivrednih proizvoda u prehrambene svrhe, biomasu voćarsko-vinogradске proizvodnje, biomasu stočarske proizvodnje (stajski gnoj, gnojnjica, klaonički otpad, mesno-koštano brašno), biomasu iz voćarstva i povrtlarstva, te biomasu energetskih kultura (Bilandžija, 2015.).

### 2.3. Biogoriva

Biogoriva se definiraju kao goriva dobivena od organske tvari, tj. biomase. Najčešća biogoriva su biodizel i bioalkoholi, uključujući biobutanol i etanol te bioplins. Biodizel je metilni ester dobiven iz različitih ulja uljarica ili ulja životinjskog porijekla. Generalno je iste kakvoće kao i mineralni dizel. Upotrebljava se kao biogorivo, te se može bez posljedica dodavati mineralnom dizelu u visini do 5 %. Glavne sirovine koje se koriste za proizvodnju biodizela su suncokret, palma, soja, uljana repica, goveđi loj i otpadno jestivo ulje (Turk, 1997.). Etanol je alkohol proizveden iz biorazgradive frakcije otpada ili biomase. Najčešće sirovine za njegovu proizvodnju su kukuruz, pšenica, sirak, krumpir, šećerna repa i šećerna trska. U svom obliku i sastavu, može se dodavati konvencionalnom benzinu u visini do 5 % bez ikakvih preinaka motora. Etanol u svom promijjenjenom obliku (ETBE), bez problema se miješa s mineralnim gorivo u razini do 15 % (Krička i sur., 2003.). Bioplinsko gorivo koje se dobiva od biorazgradivog dijela otpada ili biomase, te ga je moguće pročistiti do kakvoće zemnog plina, te ga je onda moguće koristiti kao generatorski plin ili biogorivo. Neke od najčešćih sirovina za njegovu proizvodnju su otpatci kuhinja i kantina, pljeva i prašina žitarica, stajski gnoj itd. (Schulte-Schulze, 2005). Razlikujemo tri generacije biogoriva. U prvu generaciju biogoriva ulaze biogoriva koja su dobivena iz biomase koja je primarno namijenjena za proizvodnju hrane. U nju spadaju bioetanol i biodizel. U drugu generaciju biogoriva uvrštavamo goriva koja su dobivena iz lignocelulozne biomase. Sirovine koje su najčešće korištene su čvrsti komunalni otpad, poljoprivredni i drveni oстатци te energetske kulture (Leto i sur., 2017.). Treća generacija biogoriva uključuje biogoriva dobivena iz algi. Ovakav tip proizvodnje biogoriva je tehnološki najmanje istražen, te su potrebna daljnja istraživanja kako bi se optimizirala postojeća tehnologija (Brennan i Owende, 2010.). Na Slici 3 prikazani su procesi pretvorbe biomase.



Slika 3. Procesi pretvorbe biomase

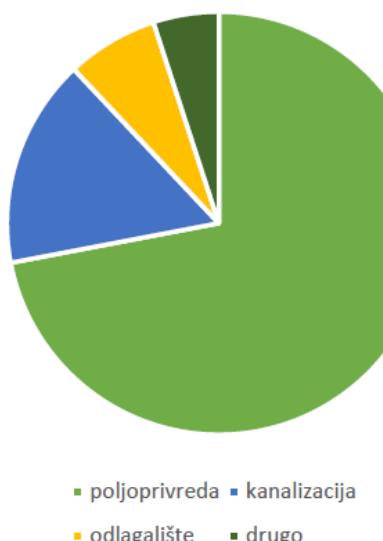
Izvor: Žalac Z. 2015.

## 2.4. Anaerobna digestija

Anaerobna digestija (AD) biokemijski je proces u kojem se složeni organski spojevi razgrađuju u jednostavnije prilikom djelovanja različitih bakterija u uvjetima bez kisika, tj. u anaerobnim uvjetima (Zheng i sur., 2014.). Anaerobna digestija prirodna je pojava u prirodi koja se svakodnevno događa u morskom sedimentu, prilikom nastanka treseta ili u samoj probavi preživača. Kada je riječ o bioplinskim postrojenjima, sami rezultat anaerobne digestije su produkti biolin i digestat. Kada se kao supstrat koriste dvije ili više ulaznih sirovina, kao npr. stajski gnoj i ostaci iz prehrambene industrije, tada je riječ o postupku zvanom kodigestija. Ovaj način dobivanja bioplina je trenutno najkorišteniji (Al Seadi i sur., 2009.).

### 2.4.1. Supstrati za anaerobnu digestiju

Različiti tipovi supstrata mogu se koristiti kao supstrati za anaerobnu digestiju. Neke od tih kategorija su: gnojnjica i stajski gnoj, ostaci iz poljoprivredne proizvodnje, razgradivi organski otpad iz prehrambene i poljoprivredne industrije, organska frakcija komunalnog otpada i otpada iz ugostiteljstva, otpadni muljevi, te energetske kulture kao što su Miskantus, divlje proso, sirak itd. U Tablici 1 prikazane su kategorije materijala pogodnih za proizvodnju bioplina. Primarne sirovine koje se koriste za proizvodnju bioplina anaerobnom digestijom su stajski gnoj (36 %), poljoprivredni otpad (30 %), i kruti komunalni otpad (34 %). Na Slici 4 prikazane su vrste sirovina koje se koriste za proizvodnju bioplina u Evropi prema EBA (European Biogas Association) 2014. godine.



Slika 4. Vrste sirovina za proizvodnju bioplina

Izvor: <https://www.europeanbiogas.eu/> (pristupljeno 28.6.2023.)

Tablica 1. Kategorije otpada pogodnih za proizvodnju bioplina

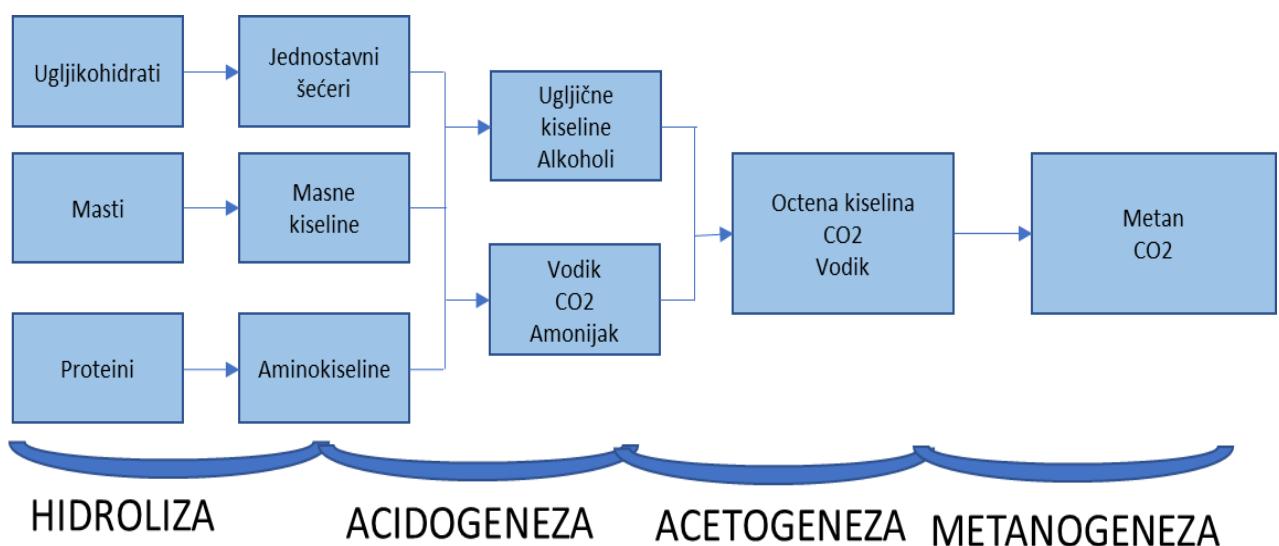
Šifra otpada	Opis otpada	
<b>02 00 00</b>	Otpad iz poljoprivrede, hortikulture, proizvodnje vodenih kultura, šumarstva, lova i ribarstva, pripremanja i prerade	Otpad iz poljoprivrede, hortikulture, šumarstva, lovstva i ribarstva Otpad od pripreme i prerade mesa, ribe i ostalih namirnica životinjskog porijekla Otpad od pripreme voća, povrća, žitarica, jestivih ulja, kakaa, čaja i duhana, otpad od konzerviranja, proizvodnje i ekstrakcije kvasca, pripreme melase i ostaci fermentiranja Otpad iz proizvodnje šećera Otpad iz mlijecne industrije Otpad iz pekarske i slastičarske industrije Otpad iz proizvodnje alkoholnih i bezalkoholnih pića (osim kave, čaja i kakaa)
<b>03 00 00</b>	Otpad od prerade drveta i proizvodnje ploča i namještaja, celuloze, papira i kartona	Otpad iz obrade drva i proizvodnje panela, furnira i namještaja Otpad iz prerade celuloze i proizvodnje papira i kartona
<b>04 00 00</b>	Otpad iz kožarske, krznarske i tekstilne industrije	Otpad iz industrijske prerade kože i krzna Otpad iz tekstilne industrije
<b>15 00 00</b>	Ambalaža; apsorbensi, materijali za brisanje i upijanje, filterski materijali i zaštitna odjeća koja nije specificirana na drugi način	Ambalažni otpad (uključujući odvojeno prikupljeni ambalažni komunalni otpad)

<b>19 00 00</b>	Otpad iz uređaja za obradu otpada, gradskih otpadnih voda i pripremu pitke vode i vode za industrijsku uporabu	Ostatak nakon anaerobnog tretmana otpada Otpad iz procesa obrade otpadnih voda koji nije drugačije specificiran Otpad od pripreme vode za opskrbu građana i pripreme industrijske vode
<b>20 00 00</b>	Komunalni otpad (otpad iz kućanstva, trgovine, zanatstva i slični otpad iz proizvodnih pogona i institucija), uključujući odvojeno prikupljene frakcije	Otpad iz različitih frakcija osim 15 01 Otpad iz vrtova i gradskih parkova (uključujući i otpad s groblja) Ostali komunalni otpad

Izvor: Europski katalog otpada(EWC), 2007.

#### 2.4.2. Faze anaerobne digestije

Digestat je supstrat koji je nastao tijekom procesa proizvodnje bioplina. Tijekom nastanka bioplina dio energije oslobađa se u vidu temperature, kao i kod aerobne digestije ili kompostiranja. Energija koja je pohranjena u kemijskim vezama spojeva korištenih za proizvodnju bioplina, oslobađa se u obliku metana (Schneider i sur., 2002.). Fermentacija do metana složen je proces koji se sastoji od 4 glavne faze u kojoj sudjeluje više različitih tipova bakterija. Pojednostavljeni prikaz anaerobne digestije prikazan je na Slici 5.

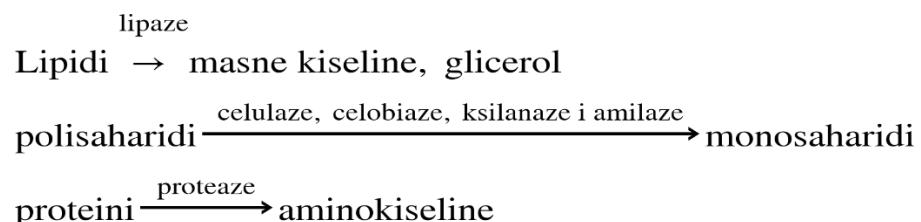


Slika 5. Jednostavni prikaz anaerobne digestije

Izvor: Al Seadi i sur., 2009.

#### 2.4.2.1. Hidroliza

Hidroliza je teoretski prva faza digestije gdje se organska materija razlaže na jednostavnije komponente. Spojevi poput aminokiselina, lipida, ugljikohidrata i bjelančevina pretvaraju se u glicerol, piridine, purine, glukozu itd. Hidrolitičke bakterije proizvode enzime koje razgrađuju biopolimere u jednostavnije spojeve. Navedeni lančani procesi odvijaju se istodobno tijekom procesa u fermentoru. Sama brzina reakcija određena je brzinom najsporije reakcije u lancu. U ovom procesu sudjeluju mnoge bakterije koje razlažu čestice supstrata. Te nastale produkte dalje razlažu bakterije, koje ih koriste za svoj metabolizam (Omerdić, 2020.).



#### 2.4.2.2. Acidogeneza

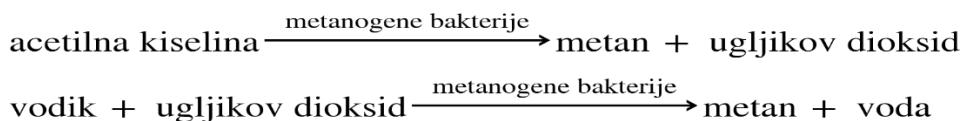
U procesu acidogeneze, produkti nastali u procesu hidrolize se pomoću acidogenih bakterija transformiraju u metanogene spojeve. Masne kiseline, aminokiseline i jednostavni šećeri se pretvaraju u vodik, ugljikov dioksid i acetat (70 %), te na hlapljive masne kiseline i alkohole (30 %) (Omerdić, 2020.).

#### 2.4.2.3. Acetogeneza

Proizvode fermentacije koji se ne mogu direktno transformirati u metan, metanogene bakterije ih pretvaraju u metanogene spojeve. Alkoholi i hlapljive masne kiseline oksidiraju u vodik, ugljikov dioksid i acetat. Duže hlapljive masne kiseline i složeniji alkoholi oksidiraju u acetat i vodik. Tijekom ovog procesa nastaje velika količina vodika koji uzrukuje povećanje parcijalnog tlaka u digestoru, što posljedično inhibira rad metabolizma acetogenih bakterija. Procesi metanogeneze i acetogeneze odvijaju se paralelno kao rezultat simbiotskog djelovanja bakterija tih dviju grupa organizama (Omerdić, 2020.).

#### 2.4.2.4. Metanogeneza

Nastanak ugljikovog dioksida i metana, potaknuto je aktivnošću metanogenih bakterija. Iz acetata nastaje 70 % metana, dok ostatak nastaje iz vodika i ugljičnog dioksida. Ovaj postupak smatra se nabitnjim u procesu anaerobne digestije jer ujedno predstavlja i najsporiju biokemijsku razgradnju u cijelom procesu nastanka bioplina. Sama metanogeneza je uvelike uvjetovana uvjetima rada, odnosno kakvoćom medija (Omerdić, 2020.).



#### 2.4.3. Parametri anaerobne digestije

Kako se sve četiri faze anaerobne digestije odvijaju u istom bioreaktoru, ona je krhki proces koji se može vrlo lako omesti rezultirajući smanjenim prinosom metana ili totalnom inhibicijom. Ekvilibrij procesa ovisi o karakteristikama sirovine (Chen i sur., 2019.) (Taifouris i Martín, 2018.), temperaturi (Wei i sur., 2014.) (Kraus i sur., 2018.), pH (Guilford i sur., 2019.), mikrobiološkoj flori (Mirmohamadsadeghi i sur., 2021.), kruto-tekućem omjeru (Pearse i sur., 2018.), i inhibirajućim spojevima (Barik i Murugan, 2015.). Generalno temperature od 10-65 °C (Khalid i sur., 2011.), pH od 5,0-8,5 (5,5-7,0 za hidrolizu i acidogenezu, 6,8-8,5 za metanogenezu) (Park i sur., 2008.), C/N omjeri od 20-35 (Lee i sur., 2009.) (Zhang i sur., 2014.) i udio krutih tvari u rasponu od 20-40 % (Bouallagui i sur., 2003.) su idealni uvjeti za najveći prinos metana. Kako je prikazano na Tablici 2 raspon temperature može dosta varirati tijekom anaerobne digestije, te tako razlikujemo tri faze ovisno o mikrobiološkoj aktivnosti, a to su: psihrofilna faza (10-20 °C), mezofilna faza ( 20-45 °C) i termofilna faza ( 50-65 °C) (Yu i Fang, 2003.).

Tablica 2. Temperaturne faze i trajanje procesa u digestoru

Temperaturna zona	Procesne temperature	Minimalno vrijeme trajanja procesa
<b>Psihrofilno</b>	<25°C	70 do 80 dana
<b>Mezofilno</b>	25 do 45°C	30 do 40 dana
<b>Termofilno</b>	45 do 70°C	15 do 20 dana

Izvor: Omerdić, 2020.

U usporedbi s utjecajem temperature, pH ima važniju ulogu u procesu anaerobne digestije. Bakterije koje sudjeluju u svim fazama digestije osjetljive su na udio kiseline u sustavu. Rast metanogenih bakterija može biti inhibiran pri nižem pH, dok je dokazano da je optimalni pH oko 7,2 (Huber i sur., 1982.). Neprikladni C/N omjer rezultirati će oslobađenjem velike količine amonijevog dušika ili će doći do prekomjernog nakupljanja hlapivih masnih kiselina, koje su inhibitori u procesu anaerobne digestije (Matheri i sur., 2018.). Stoga, odgovarajuća temperatura, pH i C/N omjer potrebni su za održavanje stabilnog okruženja u dugotrajnom

radu. Dok se temperatura, pH i C/N omjer mogu regulirati kontrolom radnih uvjeta, konfiguracijom reaktora i koncentracijom aditiva koji sadrže dušik (Kondusamy i sur., 2014.) (Zhang i sur., 2011.), karakteristike sirovine imaju specifični utjecaj na proizvodnju metana. Karakteristike sirovine uključuju kemijski sastav (Wang i Barlaz, 2016.), sadržaj hlapljivih krutih tvari (Wang i sur., 2013.), kemijska potrošnja kisika (KPK) (Muaaz-Us-Salam i sur., 2020.), morfologija (veličina čestica i poroznost) (Krause i sur., 2018.) i sadržaj hranjivih tvari (Oh i sur., 2018.). Ove karakteristike se odnose na inicialnu brzinu, biorazgradivost komponenti, stopu konverzije volatilnih struktura, retencijsko vrijeme zadržavanja vode, te u konačnici utječu na biokemijski potencijal metana (BMP) (Cheng i Brewer, 2021.).

U lignoceluloznom otpadu, celuloza i hemiceluloza doprinose stvaranju metana. Lako se razgrađuju zbog njihove jednostavnije molekularne strukture (Kumar i sur., 2018.). Međutim prisutnost lignina ograničava proizvodnju metana smanjenjem površine potrebne za rad bakterija. Taj kruti matriks kojeg čine lignin, hemiceluloza i celuloza, kao i visoka kristalizacija celuloze, mogu biti uzroci smanjenja biorazgradivosti drugih komponenti u bioreaktoru (Liu i sur., 2015.) (Roy i sur., 2020.). Osim toga, razgradnja lignina proizvodi inhibitore, kao što su fenolni aldehidi i kiseline, koji također mogu inhibirati proces metanogeneze (Chen Y i sur., 2008.).

#### 2.4.4. Strategija kodigestije

Visok sadržaj ugljika u lignoceluloznoj biomasi spriječava optimalan C/N omjer koji je potreban za anaerobnu digestiju. Stoga je potrebno povećati udio dušika u lignoceluloznoj biomasi prije same anaerobne digestije, te su visoko proteinski otpadi poput otpadne hrane i životinjskog izmeta (gnojovka, gnojnice, stajski gnoj) idealni kandidati za kompenzaciju nedostatka dušika u lignoceluloznoj biomasi. Osim povećanja dostupnosti sirovina, anaerobna kodigestija (proces fermentacije dvaju ili više supstrata za proizvodnju bioplina) također pruža sljedeće prednosti: ravnoteža hranjivih tvari (dobra za rast mikroorganizama), smanjenje koncentracije inhibitornih ili otrovnih tvari (visoki sadržaj vode u otpadnoj hrani ili životinjskom gnuju), veća koncentracija biorazgradive organske tvari i povećana proizvodnja metana po jedinici volumena (Tyagi i sur., 2018.). Nekoliko studija pokazale su da proizvodnja metana iz lignoceluloznog otpada, kao i poboljšanje samog procesa anaerobne digestije, može biti efikasniji uz kodigestiju s raznim supstratima. Podatci s Web of Science pokazuju da 91,8 % svih publikacija o kodigestiji lignoceluloznog otpada su objavljene nakon 2015. Od toga, životinjski gnoj najčešće je bio korišteni kosupstrat (38,5 %), zatim otpad od hrane (33,5 %), kanalizacijski mulj (20,3%) i drugi kosupstrati kao što su klaonički otpad, komunalni otpad i poljoprivredni ostaci (7,6%). Anerobna digestija generalno se može razvrstati u dvije kategorije ovisno u sadržaju suhe tvari, a to su suha digestija (>15 % sadržaja suhe tvari) i mokra digestija (<15% sadržaja suhe tvari) (Chiumenti i sur., 2018.). Zbog loše fluidnosti i kompleksne strukture, lignocelulozna biomasa teško se razgrađuje putem enzima i anaerobnih mikroorganizama, što u praksi rezultira niskom učinkovitošću. Međutim, ovaj problem se može rješiti dodavanjem kosupstrata za poboljšanje same ravnoteže sustava. Kodigestija je obično mokri proces u jednom koraku, što omogućuje jednostavnije mehaničko rukovanje otpada i omogućuje sustavu da se provodi u reaktoru sa spremnikom s kontinuiranim

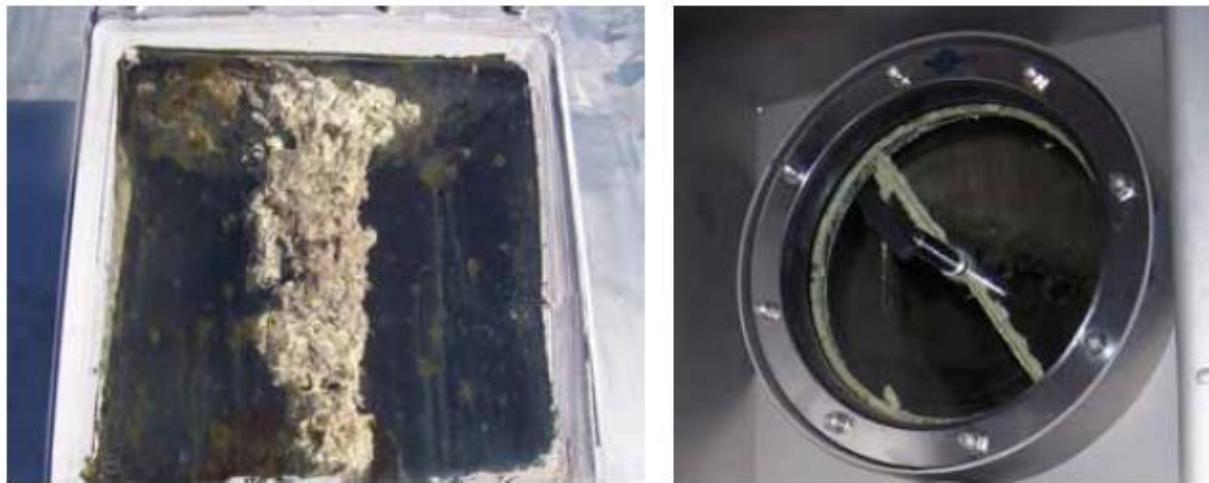
protokom (CSTR) (Tyagi i sur., 2018.). Alvarez i Liden (2008.) poboljšali su proizvodnju metana mokrom anaerobnom kodigestijom, u kojoj je stabljici kvinoje dodavan stajski gnoj (Alvarez i Liden, 2008.). Biorazgradivost sirovina može se poboljšati sinergističkim djelovanjem kosupstrata. Wang i sur. (2012.) proučavali su učinak različitih komponenti mješavina stajskog gnoja, kokošjeg gnoja i pšenične slame na proizvodnju metana i otkrili su da se veća efikasnost anaerobne kodigestije može postići optimizacijom sastava hrane i C/N odnosom (Wang i sur., 2012.). Slično tome, prinos metana u kodigestiji kravlje gnoja i slame je bio znatno veći nego kod jednokomponentne anaerobne digestije (Li i sur., 2015.). Pages-Diaz i sur. otkrili su da anaerobna kodigestija klaoničkog otpada s poljoprivrednim ostacima nije rezultirala suzbijanjem metanogenih zajednica u digestoru u usporedbi s digestijom samog klaoničkog otpada. U slučaju digestije klaoničkog otpada, oslobađa se visoka koncentracija dugolančanih masnih kiselina koje mogu inhibirati proces fermentacije (Pages-Díaz i sur., 2014.). Iako postoje brojna izvješća o kodigestiji lignoceluloznog materijala koji poboljšava proizvodnju metana, neke studije su pokazale manju specifičnu proizvodnju metana tijekom kodigestije u usporedbi s običnom digestijom (Neshat i sur., 2017.) (Cheng i Zhong, 2014.). Budući da naizgled idealna kodigestija otpada također pokazuje neka antagonistička djelovanja, sveobuhvatna i kontinuirana istraživanja se preporučuju. Važno je karakterizirati i ocijeniti učinak kodigestije prije primjene u industrijalizaciji.

Zaključno tome, anaerobna kodigestija ima pozitivan sinergistički učinak na stabilnost procesa i proizvodnju metana, povećava količinu biorazgradivih komponenti, olakšava kontakt mikroorganizama ili enzima sa supstratom i obogaćuje mikrobnu zajednicu (Tyagi i sur., 2018.). Uspješna kodigestija lignoceluloznog materijala s drugim otpadom potencijalno je isplativ proces koji pretvara lignocelulozni otpad u bioplín, dok ostavlja hranjivim tvarima bogat talog (digestat) koji se može koristiti kao gnojivo.

## 2.5. Čišćenje bioplina

Kada bioplín napusti fermentor, zasićen je vodenom parom i uz ugljikov dioksid i metan sadrži različite koncentracije sumporovodika ( $H_2S$ ). To je otrovan plin neugodnog mirisa koji podsjeća na truljenje jaja. On u spoju s vodenom parom iz bioplina stvara sumpornu kiselinu. Ona loše i korozivno djeluje na plinovode, ispušne cijevi i motore kogeneracije te je zbog toga potrebno provesti sušenje i desumporizaciju bioplina. Desumporizacija je proces eliminacije sumporovodika iz bioplina. Bioplín iz stajskog gnoja sadrži prosječno 1000 do 3000 ppm sumporovodika (Agelidaki, 2003.) Kada je riječ o bioplínu iz kodigestije stajskog gnoja i nekog drugog supstrata, količina sumporovodika može se razlikovati. Za korištenje u plinskim motorima kogeneracije, udio sumporovodika mora biti manji od 700 ppm, zbog očuvanja motora, smanjenja korozije i slabijeg trošenja ulja za podmazivanje (Schneider i sur., 2002.). Najčešća metoda koja se koristi za desumporizaciju je biološka desumporizacija u fermentoru. U ovom procesu, za odstranjivanje sumporovodika, koristi se biološka oksidacija. Mala količina zraka (2-8 %) ubrizgava se u sirovi bioplín. U tom trenutku, sumpor se ili oksidira u elementarni sumpor kako je prikazano na Slici 6, ili se pretvara u sumpornu kiselinu. Za ovaj proces neophodna je bakterija *Sulfobacter oxydans*, koja je prisutna u samom fermentoru jer supstrat

za anaerobnu digestiju sadrži hranjive tvari potrebne za njezin metabolizam (Schneider i sur., 2002.). Zrak koji se dovodi preko malih kompresora, upuhuje se u gornji dio fermentora. Cijevi koje se koriste za upumpavanje zraka u fermentor, moraju biti na suprotnoj strani od izlazne cijevi bioplina, kako ne bi došlo do njezinog začepljivanja.



Slika 6. Elementarni sumpor, rezultat biološke desumporizacije

Izvor: Al Seadi i sur., 2009.

Uz ovu metodu još razlikujemo biološku desumporizaciju izvan fermentora, koja omogućava precizno doziranje kisika, a u praksi se sumporni talog skuplja i miješa sa digestatom kako bi se poboljšala svojstva digestata. Kemijska desumporizacija unutar fermentora je proces u kojem se dodaju kemijske tvari, te se ne gubi sumpor, već se on inkorporira u digestat. Kada je riječ o kemijskoj desumporizaciji izvan fermentora, dodaje se lužina ( $\text{NaOH}$ ), te je za to potrebna dodatna oprema (Ahrens i Weiland, 2007.).

Kada je riječ o sušenju bioplina, njegova zasićenost vodom je u korelaciji s temperaturom. Relativna vлага izlaznog bioplina iznosi 100 %, što znači da je on potpuno zasićen vodom. Uklanjanjem vode, spriječit će se trošenje opreme za pretvorbu energije, te će se smanjiti potencijalna oštećenja. Hlađenjem plina koji se dovodi u cjevovodima koji vode iz fermentora do jedinice za kogeneraciju, dio vodene pare se kondenzira. Preduvjet za kondenzaciju je odgovarajuća duljina cijevi. Stupanj kondenzacije je veći ako su cijevi smještene ispod zemlje. Kondenzacijski separator, u kojem se sakuplja voda, mora biti na pristupačnom mjestu kako bi se redovno mogao prazniti, te mora biti otporan na smrzavanje. Aerosoli i plinovi topivi u vodi također se odvajaju kondenzacijom. Hlađenje plina u električnim hladnjacima za plin druga je mogućnost za sušenje bioplina. Plin se dovodi na temperature manje od 10 stupnjeva te se reducira vлага (Petersson, 2008.).

## 2.6. Korištenje digestata

Proces anaerobne digestije rezultira mineralizacijom organski vezanih hranjivih tvari, posebice dušika, kao i izjednačavanjem C/N odnosa. Oba učinka poboljšavaju kratkoročni učinak gnojidbe dušikom. Digestat omogućuje predviđanje točne doze, koja se lako integrira u plan gnojidbe, rezultirajući smanjenjem primjene dodatnih dušičnih mineralnih gnojiva. U nekim se slučajevima količina amonijskog oblika dušika utrostručuje, ako se kao jedini supstrat koriste energetski usjevi (Gemmeke i sur., 2009.). Zbog poboljšanih strukturnih svojstava i protoka, digestat brže prodire u tlo što smanjuje rizik od volatizacije amonijskog oblika dušika. Anaerobna digestija također rezultira značajnim smanjenjem neugodnih mirisa, kao i poboljšanjem samog sastava mirisa. Mjerenja su pokazala da se neugodni mirisi u odnosu na početnu sirovину mogu smanjiti do 80 %. Proces anaerobne digestije može inaktivirati sjemenke korova, razne bakterije (npr. *Salmonella*, *Escherichia*, *Listeria*), viruse, gljivice i parazite u sirovini, što je od velike važnosti ako se digestat primjenjuje kao gnojivo (Sahlström, 2003.; Strauch i Philipp, 2000.). Brzina raspadanja samog digestata ovisi o temperaturi, vremenu tretmana, pH vrijednosti i koncentraciji hlapivih masnih kiselina. Temperatura je najvažniji faktor za preživljavanje patogena tokom anerobne digestije. Najbolji sanitacijski učinci dobiveni su dugim retencijskim razdobljima na termofilnim temperaturama iznad 50°C stupnjeva. 90 %-na redukcija populacije roda *Salmonella* dobivena je u termofilnim uvjetima od 53°C stupnja u vremenskom trajanju od 45 minuta, dok je za isti učinak u mezofilnim uvjetima od 35°C stupnjeva, vremensko razdoblje poraslo na 2,4 dana (Bendixen, 1999.). Kada je riječ o posebnim otpadima, pasterizacija prije ili poslije anaerobne digestije na 70°C stupnjeva tijekom 60 minuta propisana je od Uredbe Europske unije o nusproizvodnima životinjskog podrijetla (EC 1774/2002). Pasterizacija je učinkovit način toplinskog tretmana, međutim koncentracije bakterijskih spora se ne reduciraju. Također, kada je riječ o vremenu pasterizacije, pasterizacija poslije digestije je učinkovitija, ali digestat je sklon ponovnoj kontaminaciji.

## 2.7. Ekonomski aspekti proizvodnje bioplina iz lignocelulozne biomase

U ekonomskom lancu manipuliranja otpadom i biomasom, mnogi čimbenici utječu na troškove gospodarenja otpadom, u kojem prikupljanje i prijevoz do postrojenja za obradu mogu biti važni čimbenici. Lignocelulozni otpadi su nepravilne veličine i oblika i teško ih je transportirati i skladištiti, međutim zbijanje i prešanje mogu smanjiti volumen lignocelulognog otpada i poboljšati njegovu manipulaciju, što posljedično dovodi do smanjivanja troškova njegovog transporta (Gil, 2021.). Zbog heterogenosti i složenog sastava komunalnog otpada, teško mu je procijeniti cijenu skupljanja i transporta. Budući da se uobičajeno ne sakuplja, šumski otpad trenutno nema cijenu na otvorenom tržištu. Stoga se može dati samo procijenjena cijena u rasponu od 18 do 50 britanskih funti po toni mase osušene u pećnici (NNFCC<sup>1</sup>). Karakteristike različitih tipova slame, ovisno o usjevu od koje je potekla, kao i njezina niska gustoća i visoki sadržaj vlage, čine njezino prikupljanje, transport i skladištenje u velikim količinama poprilično teško. Zabilježeno je da je cijena rižine slame koja je dostavljena na lokaciju za skladištenje u Punjabu iznosila 864,24 INR (oko 9,5 britanskih funti)

po toni. U njezinu cijenu uključeno je i plaćanje poljoprivredniku, baliranje, prijevoz i skladištenje (Pathak i Chandel, 2017.). Općenito, troškovi osnovno ovise o sljedećim kriterijima: udaljenost transporta, sušenje i skladištenje, tipu i veličini strojeva koji se koriste, nagibu terena i troškovima ljudske radne snage (NNFCC<sup>2</sup>). Sakupljanje i odvoz lignoceluloznog otpada do bioplinskog postrojenja ekonomski bi se moglo postići uvođenjem adekvatne mehanizacije i njezine prakse u obliku veće i učinkovitije opreme za baliranje, samog rukovanja opremom, te transportnom mehanizacijom, koje će rezultirati manjim troškovima. S druge strane, industrijalizacijom i povećanjem kapaciteta, postrojenja za proizvodnju bioplina mogla bi se postaviti na izvoru nastanka lignoceluloznog otpada, te bi tako troškovi transporta bili minimalni.

Anaerobna digestija proizvodnje bioplina jedna je od najperspektivnijih mogućnosti gospodarenja i valorizacije lignoceluloznog otpada jer kao takva doprinosi cijelom lancu kružnog gospodarstva. Prikladna je i općenito isplativa tehnologija koja zadovoljava učinkovito odlaganje otpada i proizvodnju energije, s mogućom uporabom resursa koji nastaju kao produkti same digestije. Dio organske tvari u industrijskim bioplinskim postrojenjima ostaju u čvrstoj fazi digestata, koji se zatim može odvojiti i koristiti kao gnojivo (Monlau i sur., 2015.). Bioplín se općenito odnosi na plinsku smjesu koja se uglavnom sastoji od metana (55–65%), ugljikovog dioksida (30–35%) i drugih plinova u tragovima, poput vodikovih sulfida (Noorollahi i sur., 2015.). Bioplín iz anaerobne digestije mogao bi biti spaljivan izravno za potrebe kuhanja ili se može koristiti za proizvodnju električne energije, što emitira znatno manje stakleničkih plinova od fosilnih goriva (Agostini i sur., 2016.). Međutim, prisutnost ugljikovog dioksida u bioplínu ograničava njegovu ogrjevnu vrijednost zbog nezapaljivosti, čime se ograničava njegova primjenjivost i transport. Osim toga, tragovi H<sub>2</sub>S mogu nagrasti opremu kao što su generatori i dizel motori. Stoga, bioplín treba optimizirati kako bi se mogao koristiti kao gorivo za vozila (Neshat i sur., 2017.). Sami proces nadogradnje stvara visoko koncentrirani protok CO<sub>2</sub> što dovodi do troškova hvatanja CO<sub>2</sub> od samo 20 dolara po toni (Koornneef i sur., 2013.). Ugljične cijene pojačavaju ekonomski argument za potrošnju bioplina, olakšavajući anaerobnu digestiju lignoceluloznog otpada, te tako pruža ruralnim zajednicama dodatni izvor prihoda. Ukupno 430 bioplinskih postrojenja diljem svijeta registrirano je u Internacionoj Energetskoj Asocijaciji (International Energy Agency-IEA) do kraja 2015. Prema EPA (U.S. Environmental Protection Agency) statistici, korištenje bioplina dosegnut će 14 EJ (eksadžul, ekvivalentno  $3,888\,889 \times 10^9$  megavatsati [MWh]) do 2050., što igra ulogu važnu ulogu u tome kako globalni energetska sektor može dostići neto-nulu emisije do 2050. Osim toga, kućanski i seoski digestori u ruralnim područjima osigurat će gotovo 500 milijuna kućanstava obnovljivu energiju do 2030. Bioplín je konsolidirano tržište s pozitivnim izgledima, te kako je globalna politika usmjerena na održivost nove energije, ulaganja u plinove s niskim udjelom ugljika poput bioplina i biometana će porasti na 14 milijardi dolara do 2040 (IRENA). Za zemlje ovisne o uvozu, ulaganja u zalihe biometana mogu zamijeniti potrebu za uvozom goriva. Na primjer, i Kina i Indija imaju opsežan potencijal za proizvodnju biometana, od čega veliki dio može biti dobiven uz relativno nisku cijenu (Zhao i sur., 2017.) (Kapoor i sur., 2020.). Ako biometan zamijeni prirodne potrebe za plinom, ove dvije zemlje bi uštedjele desetke milijardi na troškovima uvoza svake godine, što bi moglo pomoći u nadoknadi troškova razvoja domaće industrije biometana. Trenutno se oko 30 Mtoe biometana može dobiti na nižoj cjenovnoj

razini od prirodnog plina. Metan značajno doprinosi povećanju efekta staklenika i ako svjetske politike prepoznaju vrijednost izbjegavanja emisije metana iz razgradnje sirovina, veća proizvodnja biometana će biti troškovno konkurentna. Sve u svemu, biopljin i biometan imaju veliki gospodarski potencijal u promicanju prijelaza na čistu energiju te postizanju ciljeva održivog razvoja.

### 3. *Panicum virgatum L.*

Divlje proso (*Panicum virgatum L.*) je biljka rasprostranjena na područjima Srednje Amerike i istočne Sjeverne Amerike. Usjev ima široku prilagodljivost, visoke stope rasta i podnosi široku raznolikost klimatskih i edafskih uvjeta. Po svom geografskom rasponu, uočena su dva oblika: nizinski ekotip koji se nalazi u vlažnijim i južnijim staništima i brdski ekotip koji raste u sušnjim srednjim i sjevernim geografskim širinama. Od 1990-ih ova se trava razvijala kao model zeljaste kulture za proizvodnju biogoriva u Sjedinjenim Američkim Državama i Kanadi. Primjena ove vrste uključuje hranu za životinje, sijeno ili sjenažu, kontrolu erozije, vegetativne trake za filtraciju vode, melioraciju/stabilizaciju pješčanih dina i neadekvatnih područja, staništa divljih životinja, sintetizirani plin, etanol, proizvodnju bioplina, vlakna ili celuloze za papir, fitoremedijacija, lijekovi, biomaterijali, bioplastika itd. (Varnero i sur., 2018.). Divlje proso može narasti do 3 metra visine i razviti korijen do dubine veće od 3,5 m (Slika 7). Formira visoke nakupine stabljika s ravnim ili blago povijenim listovima dugim 30–90 cm. Glatke su ili prekrivene dlačicama, često sjajne površine, s vidljivom glavnom venom. Lišće je obično zeleno ili zeleno-plavo sa smeđom nijansom u proljeće i tijekom razdoblja cvatnje, dok postaju ljubičasti i crveni u jesen. Biljka cvate između lipnja i rujna, prikazujući prekrasne ljubičaste cvjetove. Cvjetovi mu rastu visoko iznad lišća, a cvjetovi su mu sakupljeni u kratke i smeđe, nježne, opuštene metlice. One se pak sastoje od malih, jajolikih, obično dvocvjetnih klasića, od kojih je jedan plodan, a drugi sterilan. Cvat je dugačak do 60 cm. Sjemenke su duge 3-6 mm a širine do 1,5 mm. Plodovi su ovalnog oblika. Tvrdi su, kožasti i sjajni, tamno smeđi s blagom ljubičastom nijansom. Divlje proso spada u C4 tip biljke, što je tipično za toplosezonske i tropске trave te ga to čini puno učinkovitijim za proizvodnju biomase, u usporedbi s biljkama koje imaju C3 sustav fotosinteze (Elbersen i sur., 2013.).



Slika 7. Korijen divljeg prosa

Izvor: <https://cns.utexas.edu/news/research/switchgrass-genes-offer-advantages-climate-change-tool> (pristupljeno 1.7.2023.)

Divlje proso se često može uzgajati na mjestima gdje neki drugi, domesticirani usjevi ne mogu rasti. Nevjerojatno dobro je prilagođen različitim vrstima tla, od pjeskovitog do glinenog (ali ne i teška glina), i od nedreniranih do dobro dreniranih tla. Nizak pH rijetko je ograničavajući faktor za njegov rast. Za održavanje produktivnosti, potrebno mu je najmanje 50 cm kiše

godišnje, a može imati koristi od 75 cm ili više. Proso možda nosi nezasluženu reputaciju teškog ili sporog uspostavljanja nasada.

Klimatski čimbenici mogu spriječiti uspjeh, a nepažnja prema detaljima može rezultirati lošom izvedbom. Poteškoće s kojima se susreće pri osnivanju nasada, često proizlaze iz predviđanja informacija koje se odnose na dormantnost sjemena (Parrish i Fike, 2005.). Niti jedna metoda ili pristup za uspostavljanje divljeg prosa neće funkcionirati u svim situacijama. Međutim, pozornost na nekoliko ključnih čimbenika može povećati vjerojatnost uspjeha. Neki od faktora su:

- Saditi nakon što se tlo dobro zagrije (iznad 20°C stupnjeva), suprotno od tradicionalne prakse na mnogim lokacijama; sadnja usred ljeta moguća ako ima dovoljno vlage
- Korištenje sjemena koje je jako klijavo tj, nije u stadiju dormantnosti
- Količina sjemena od 2 kg/ha može biti dovoljna ako se koristi dovoljno klijavo sjeme
- Povećati količinu sjemena do 10 kg/ha kako bi se kompenzirala dormantnost sjemena
- Saditi na 0,5-2 cm dubine (može i dublje na teškim tlima) (Elbersen i sur., 2013.)
- Inkorporacija i dobar kontakt sjemena i tla su ključni
- No-till ili konvencionalne metode sadnje mogu se koristiti, ali uvijek koristiti sadilicu koja točno postavlja sjeme
- Minimalna gnojidba- bez dušika kod sadnje kako bi se suzbila konkurenca korova
- Kontroliranje korova prije i poslije sadnje

Uvriježeno mišljenje je da se prve godine izbjegava gnojidba dušikom kako bi se smanjio rizik klijanja korova. Ako korovi nisu problem, sadnice mogu imati prednost od agresivnije gnojidbe dušikom. Kada je riječ o kalijevim i fosfornim gnojivima, uobičajeno se ne koriste prve godine kada se zasniva nasad, jedino u slučajevima kada su razine P i K u tlu niske (Samson i sur., 2019.). Nekoliko mjeseci potrebno je kako bi divlje proso uspostavilo nasad, dok potpuna uspostava može trajati dvije do tri godine (Ocumphaugh i sur., 1997; Bransby i sur., 1997.). Žetva ove energetske kulture može se obaviti nakon završetka rasta kulture. Jednofazna žetva pomaže biljkama u prijenosu hranjivih tvari od nadzemnog dijela do korijena. Biomasa se može žeti od jeseni do kasnog proljeća. Vrijeme žetve bi trebalo biti u roku od mjesec dana od prvog zimskog mraza. Što je kasnija žetva, niži je sadržaj vlage u biomasi (oko 12 %– 14 % u proljeće), te je veća njezina niža ogrjevna vrijednost. Međutim, odgađanje žetve smanjuje prinos biomase. Obično 20–40 % ukupne suhe tvari izgubi se u polju. Biomasa divljeg prosa obično se žanje u dva koraka samohodnim ili rotacijskim kosilicama. Ne preporučuje se drobljenje ili kondicioniranje biomase prije baliranja. Zatim se kao i kod miskantusa, biomasa balira visokotlačnom balirkom. Mogu se koristiti balirke koje oblikuju okrugle ili pravokutne bale kako je prikazano na Slici 8. Prednost okruglih bala je što su manji gubitci pri skladištenju, dok je sa pravokutnim balama lakši transport i skladištenje (Bilandžija i sur., 2017.).



Slika 8. A) košnja divlјeg prosa i B) baliranje divlјeg prosa

Izvor: <https://www.nrel.gov/> (pristupljeno 2.7.2023.)

U Sjevernoj Americi prosječni prinosi biomase divlјeg prosa variraju od 8,7 do 12,9 t/ha s.t. za nizinske i visinske ekotipove. Međutim, prinosi su varirali od 1 do 40 t/ha s.t., ali prinosi veći od 28 t/ha s.t. su rijetki, doduše bili su zabilježeni kod nizinskih ekotipova (Wullschleger i sur., 2010.). U drugim američkim studijama zabilježeno je da na prinos biomase znatno utječe datum žetve. Odgađanje žetve do proljeća rezultiralo je smanjenjem prinaosa do 40 %. U SAD-u, 10 % smanjene biomase je bio razlog smanjenja mase, dok 90 % gubitka se odnosio na samu količinu biomase koju je balirka ostavila u polju. Prinos biomase divlјeg prosa na 6 različitih lokacija (Nizozemska, Ujedinjeno Kraljevstvo, Francuska, sjeverna Italija, južna Italija i Grčka) prosječno je bio 11,93 t/ha s.t. varirajući od 7,3-19,6 t/ha s.t. za Nizozemsku i sjevernu Italiju (Lasorella i sur., 2011.). U Tablici 4 prikazani su prinosi biomase divlјeg prosa na različitim lokacijama svijeta.

Tablica 4. Prinos suhe biomase divlјeg prosa

Država	Izvor	Prinos t/ha s.t.
<b>Nizozemska,</b>	Elbersen (2001.)	7,3-19,6
<b>Njemačka</b>		0,3-13,8
<b>Italija</b>		5,63-26,08
<b>Ujedinjeno Kraljevstvo</b>		9,0-18,9
<b>SAD</b>	Wullschleger i sur. (2010.)	8,7-12,9
<b>Cijela Evropa</b>	Lasorella i sur. (2011.)	11,93
<b>Kanada</b>	Samson (2007.)	10-12
<b>SAD</b>	Adler i sur. (2006.)	4,4-7,0

Sastav divljeg prosa tipičan je za biomasu koja u prosjeku sadrži 45–47 % ugljika, 37–42 % kisika i 6 % vodika. Tlo značajno utječe na sadržaj pepela pa je njegov sadržaj na lakšim tlima između 1,5–3 % s.t., dok je na teškim tlima i do 10 % s.t. (Harding, 2008.) U različitim istraživanjima gornja ogrjevna vrijednost varirala je od 17 do 20,1 MJ/kg s.t. (El Bassam, 2010.).

#### **4. Cilj istraživanja**

Cilj rada bio je utvrditi mogućnost proizvodnje bioplina iz energetske kulture *Panicum virgatum* L. poboljšanjem efikasnosti procesa anaerobne digestije primjenom ciljanih mikroorganizama (bioaugmentacijom) u reaktor za proizvodnju bioplina.

## 5. Materijali i metode

### 5.1 Materijali

Kao sirovinu u provođenom eksperimentu korištena je usitnjena biomasa energetske kulture *Panicum virgatum* L. Žetva same kulture divljeg proса provedena je u ožujku 2022. godine. Uzorci su potom usitenjeni i homogenizirani. Sva istraživanja provedena su u Laboratoriju za istraživanje biomase u poljoprivredi na Agronomskom fakultetu, Sveučilišta u Zagrebu. Analize su provedene u tri ponavljanja te je prikazana srednja vrijednost. Postupak pripreme suspenzija, biočestica, kao i izolacije samih bakterija, proveden je na Biološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu. Izolirane bakterije dobivene su kondicioniranjem pomoću energetske kulture *Misanthus x giganteus*, koji je bio uzgojen na pokušalištu u Šašinovcu. U samom postupku izolacije bakterija, kao hranična podloga koristio se minimalni agar s dodatkom miskantusa, s kojeg su se naknadno izdvojene bakterije koristile za dobivanje biočestica procesom imobilizacije na perlit.

### 5.2. Metode

Reaktor ima mogućih 15 pozicija, te su rađena 3 ponavljanja za svaki uzorak iz kojih su se pratili te naknadno odredili prinosi bioplina. Traženi cilj bio je istražiti energetski potencijal kulture divljeg proса u korištenju same za proizvodnju bioplina, kao i utjecaj dobivenih i određenih mikroorganizama u procesu bioaugmentacije u postupku dobivanja bioplina. Korišteni materijali bili su postavljeni u deset bioreaktora koje su činili bakterijska suspenzija, inokulum, sterilni perlit, biočestice i *Panicum virgatum* L. U Tablici 5 prikazane su kombinacije korištenih supstrata. Inokulum je dobiven iz bioplinskog postrojenja Agropoteinka d.d. Primarna svrha ovog inokuluma je što već posjeduje bakterijske kulture koje su ključne u procesu anaerobne digestije, te tako omogućuje brži razvoj samog procesa.

Tablica 5. Kratice bioreaktora i njihovo značenje

I	Inokulum
IP	Inokulum + Panicum
PIP	Perlit + Inokulum + Panicum
SIP	Suspenzija + Inokulum + Panicum
BIP	Biočestice + Inokulum + Panicum

### 5.3. Sadržaj vode

Udio vlage u uzorku kulture *Panicum virgatum* L. određen je stavljanjem uzorka u laboratorijsku sušnicu modela Memmert, Njemačka. Korištena je standardna metoda utvrđivanja udjela vlage za čvrsta biogoriva HRN EN 18134-2:2015. Postupak se provodi tako da se u sušnicu postavi uzorak, koji se zatim u vremenskom periodu od 4 sata suši na temperaturi od 105°C stupnjeva. Rezultat se matematički određuje oduzimanjem mase prije i poslije sušenja. Postupak je proveden u tri repeticije, te je izračunata srednja vrijednost. Na Slici 9 prikazani su uzorci koji su postavljeni u sušnicu prije početka postupka sušenja.



Slika 9. Postavljeni uzorci za sušenje u sušnici

Izvor: Vlastita arhiva

### 5.3. Sadržaj pepela

Sadržaj pepela u uzorku kulture *Panicum virgatum* L. je bio obrađen u laboratorijskoj mufolnoj pećnici Nabertherm Controller B170, Njemačka. Koristila se standardna metoda utvrđivanja pepela za čvrsta biogoriva HRN EN ISO 18122:2015. Postupak se provodi tako da se u mufolnu pećnicu postavi uzorak, koji zatim u vremenskom periodu od 4 sata izgara na temperaturi od  $550\pm10$  °C. Na Slici 10 prikazana je mufolna peć.



Slika 10. Mufolna peć marke Nabertherm Controller B170

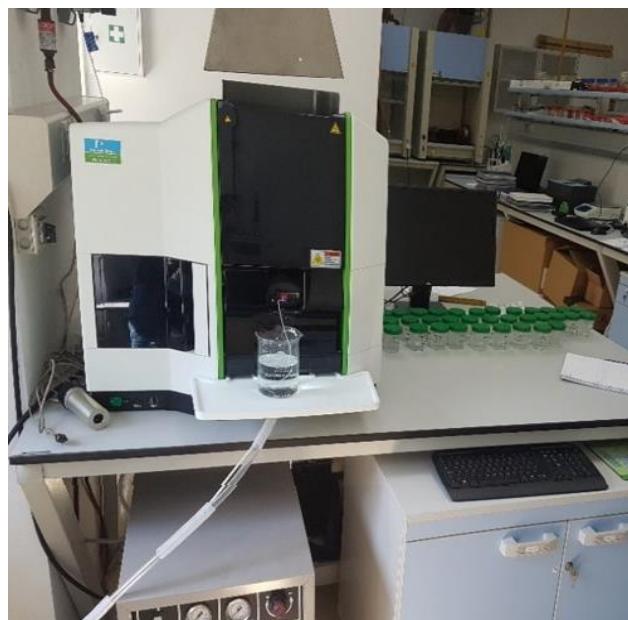
Izvor: Vlastita arhiva

### 5.4. Sadržaj koksa

Sadržaj koksa u uzorku kulture *Panicum virgatum* L. određen je stavljanjem uzorka u laboratorijsku mufolnu pećnicu marke Nabertherm Controller B170, Njemačka. Koristila se standardna metoda utvrđivanja koksa HRN EN ISO 18122:2015. Postupak se provodi tako da se u mufolnu pećnicu postavi uzorak, koji zatim u vremenskom periodu od 5 minuta izgara na temperaturi od 900 °C.

## 5.6. Određivanje mikro i makroelemenata

Analiziranje sastava uzorka sirovine *Panicum Virgatum L.* provedeno je atomskom apsorpcijskom spektrometrijom u laboratorijskom spektrometru marke Perkin Elmer, PinAAcle 500. Mikro i makroelementi koji su se utvrdili iz uzorka biomase su: magnezij (Mg), kalcij (Ca), natrij (Na), kalij (K), nikal (Ni), cink (Zn), bakar (Cu), mangan (Mn), kobalt (Co), krom (Cr), kadmij (Cd) i olovo (Pb). Analize su provedene sukladno ISO metodama za čvrsta biogoriva HRN EN ISO 16967:2015, HRN EN ISO 16968:2015. Prije analize uzorak se pripremio digestijom u mikrovalnoj peći marke Milestone ETHOS D, Velika Britanija. U 0,5 g uzorka je dodano 7 mL dušične kiseline ( $\text{HNO}_3$ ) i 1 mL vodikovog peroksida ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Atomska apsorpcijska spektrometria radi na principu očitavanja monokromatskog zračenja. Svaki element posjeduje karakterističnu valnu duljinu, koja se emitira spaljivanjem acetilena i sintetskog zraka. Na Slici 11 prikazan je atomska apsorpcijska spektrometar.



Slika 11. Atomska apsorpcijska spektrometria

Izvor: Vlastita arhiva

## 5.7. Određivanje ukupnog kisika, ugljika, vodika, sumpora i dušika

Određivanje ukupnog dušika, ugljika, vodika i kisika analizirano je metodom suhog spaljivanja na CHNS analizatoru marke Vario (Elemntar Analysen Systeme GmbH, Njemačka), po standardnim protokolima za vodik, dušik i ugljik HRN EN ISO 16948:2015, te sumpor HRN EN ISO 15289:2011. Postupak se provodi spaljivanjem uzorka u struji kisika na temperaturi od 1150°C stupnjeva uz prisutnost volfram (VI) oksida, koji služi kao katalizator. Prilikom spaljivanja, dolazi do emisije raznih plinova poput NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, i vode. U redukcijskoj koloni pri 850°C stupnjeva uz bakar kao katalizator, NO<sub>x</sub> plinovi reduciraju se do N<sub>2</sub>, a SO<sub>3</sub> do SO<sub>2</sub>. Produktne N<sub>2</sub> plinove, helij koji služi kao plin prenosioc, direktno dovodi do termovodljivog detektora, dok se ostali plinovi H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, i CO<sub>2</sub> provode kroz apsorpcijske kolone za te plinove, te zatim dolaze do termo-vodljivog detektora. Sadržaj kisika matematički se izračunava po sljedećoj formuli:

$$\text{Kisik (\%)} = 100 - \text{C (\%)} - \text{H (\%)} - \text{N (\%)} - \text{S (\%)}$$

## 5.8. Ogrjevna vrijednost

Eksperimentalni postupak određivanja gornje ogrjevne vrijednosti naziva se kalorimetrija (higher heating value, HHV). Gornja ogrijevna vrijednost (Hg) utvrđila se u laboratorijskom adijabatskom kalorimetru marke IKA C200 Analysetechnik GmbH, Njemačka. Korištena je standardna ISO metoda za određivanje kalorijske vrijednosti čvrstih biogoriva HRN EN 14918:2010. Masa uzorka odvagana je u kvarcnu posudu te je spaljena u kontroliranim uvjetima. Korištenjem IKA C200 programskog paketa dobivena je gornja ogrjevna vrijednost svih uzoraka. Postupak je proveden u tri repeticije te je matematički izračunata prosječna vrijednost. Na Slici 12 prikazan je kalorimetar.



Slika 12. IKA C200 kalorimetar

Izvor: vlastita arhiva

## 5.9. Kemijska potrošnja kisika (KPK)

Za utvrđivanje kemijske potrošnje kisika koristila se standardna metoda ISO 6060: 1989.

## 5.10. Utvrđivanje količine bioplina

Za utvrđivanje ukupne količine bioplina koristio se bioreaktor CROTEH, Hrvatska. Sami proces anaerobne digestije provođen je u laboratorijskim uvjetima pri stalnoj temperaturi od 39 °C, u vremenskom trajanju od 26 dana. Pratila se dinamika i količina nastajanja bioplina i biometana, te su na kraju rezultati uspoređeni. Na Slici 13 prikazan je bioreaktor korišten u procesu dobivanja bioplina.



Slika 13. CROTEH bioreaktor

Izvor: Vlastita arhiva

## 6. Rezultati i rasprava

U Tablici 6 prikazani su rezultati analiza kvalitete biomase kao ulazne sirovine za proces anaerobne digestije, te dobivene količine makroelemenata.

Tablica 6. Analiza kvalitete biomase i dobivene vrijednosti

<b>Analiza kvalitete biomase</b>	<b>Srednje dobivene vrijednosti</b>
Sadržaj vode	12,11 %
Sadržaj pepela	3,66 %
Sadržaj koksa	15,22 %
Kalij	10234,00 mg kg <sup>-1</sup>
Natrij	33,57 mg kg <sup>-1</sup>
Magnezij	651,80 mg kg <sup>-1</sup>
Kalcij Ca	2606,00 mg kg <sup>-1</sup>
KPK	925 g/kg
Ugljik (C)	0,29 %
Vodik (H)	5,93 %
Kisik (O)	42,86 %
Sumpor (S)	0,29 %
Dušik (N)	0,25 %

### 6.1. Sadržaj vode

Udio vlage u biomasi u trenutku žetve ne bi trebao biti veći od 15 % ako je riječ o žetvi koja se provodi u zimu ili jesen, jer može dovesti do smanjenja udjela suhe tvari i rasta pljesni. Ekstremno nizak udio vlage u biomasi u trenutku žetve nije povoljan jer može dovesti do gubitka suhe tvari zbog pucanja biljaka te dovodi do povećanja koncentracije prašine (Elbersen i sur., 2013.). Dobivena srednja vrijednost sadržaja vode u ovom istraživanju iznosila je 12,11 % vode (Tablica 6). Utvrđeni sadržaj vode u skladu je s istraživanjem provedenog od Ashworth i sur. (2017.) koji su utvrdili sadržaj vode u uzorcima divljeg prosa od 12,5-17,9 % vode za uzorke koji su požeti u ranoj zimi te 12,6-19,6 % za uzorke koji su požeti u siječnju i veljači.

## 6.2. Sadržaj pepela

Pepeo je količina anorganskog ostatka koji je rezultat potpunog sagorijevanja biomase. Kako navodi Krička (2014.), goriva u kojima je prisutna manja količina pepela bolja su za termičko iskorištenje jer niži udio pepela olakšava transport, uklanjanje, skladištenje i odlaganje samog goriva. Analizom uzorka *Panicum virgatum* L. dobivena je srednja vrijednost od 3,66 % kako je prikazano u Tablici 6. Dobiveni podatci u skladu su s istraživanjima. U istraživanju Pilon i Lavoie (2011.) sadržaj pepela za jesensku žetvu iznosio je 3,70 % te Adler i sur. (2006.) za jesenski rok navode rezultate od 3,41 do 3,46 %. Yue Zhou i sur. (2015.) utvrdili su prosječne vrijednosti pepela od 6,6 do 7,9%.

## 6.3. Sadržaj koksa

Prema Krička (2010.), sadržaj koksa predstavlja ostatak suhe destilacije. Što je njegov sadržaj veći, biomasa je kvalitetnija, kada je riječ o procesu neposrednog izgaranja. Utvrđena srednja vrijednost iznosila je 15,22 % kako je prikazano u Tablici 6. U istraživanju provedenom od strane Bilandžija i sur. (2014.) sadržaj koksa kod miskantusa varirao je između 15,74 % i 17,21 %, ovisno o vremenu žetve, odnosno prosječno 16,51%. Sukladno tome, dobiveni podatci slažu se s dostupnom literaturom.

## 6.4. Analiza mikro i makroelemenata

Makro i mikroelementi su biljci neophodni za njezin rast i razvoj. Biljka usvaja te elemente iz tla. Makroelementi su biljci potrebni u većim količinama nego mikroelementi. Makroelementi mogu se podijeliti u dvije skupine: primarni makroelementi (N, P, K), te sekundarni makroelementi (Ca, Mg) (Tripathi i sur., 2014.). Znanje o količini i udjelu pojedinih elemenata može biti korisno ako se biomasa planira iskoristiti za proizvodnju energije u procesima pirolize i dobivanja čvrstog goriva u obliku peleta (Borkowska i Lipiński, 2008.). Analizom uzorka kulture divljeg proса dobivene su srednje vrijednosti makroelemenata izraženih u  $\text{mg kg}^{-1}$  te su prikazani u Tablici 6. (vidi Tablicu 6.).

Monti i sur. (2008.) analizom svojih uzoraka dobili su vrijednost natrija u rasponu od 317-326  $\text{mg kg}^{-1}$  za list, te 870  $\text{mg kg}^{-1}$  za stabljiku. Također, Monti i sur. (2008.) zabilježili su količine kalija u rasponu od 1504-2126  $\text{mg kg}^{-1}$  u uzorku lista te 2628-3555  $\text{mg kg}^{-1}$  za uzorke stabljike.

U Tablici 7 prikazane su srednje vrijednosti mikroelemenata u uzorcima divljeg prosa.

Tablica 7. Vrijednosti mikroelemenata u uzorcima divljeg prosa ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

Mikroelement	Srednje dobivena vrijednost
Željezo (Fe)	29,31
Bakar (Cu)	1,676
Cink (Zn)	20,16
Nikal (Ni)	13,70
Kobalt (Co)	25,51
Mangan (Mn)	14,31
Krom (Cr)	n.d.
Kadmij (Cd)	n.d.
Oovo (Pb)	n.d.u

Monti i sur. (2008.) u analiziranim uzorcima biomase iz dvaju rokova žetve dobili su vrijednosti u rasponu od  $83\text{-}319 \text{ mg kg}^{-1}$ . Massey i sur. (2020.) u uzorcima požete nadzemne biomase iznose vrijednost nikla u rasponu od  $0,13\text{-}83,7 \text{ mg kg}^{-1}$  za uzorke požete između lipnja i prosinca, te  $0,13\text{-}75,5 \text{ mg kg}^{-1}$  za uzorke požete od veljače do studenog. Bilandžija (2015.) navodi udjele mangana kod miskantusa od  $59,24 \text{ mg kg}^{-1}$  do  $239,80 \text{ mg kg}^{-1}$ . Uspoređujući dobivene rezultate s ostatkom literature, količine mikroelemenata ulaze u prosjeku dobivenih vrijednosti, te je udio mangana relativno nizak u usporedbi s literaturom.

## 6.5. Elementarna analiza ulazne sirovine

Za potrebe uspješne proizvodnje bioplina, C/N odnos je jedan od najvažnijih parametara koji na njega utječe. Biomasa kao takva sadrži niski udio dušika i veliki udio ugljika. Zato se najčešće kao kosupstrat za proizvodnju bioplina uz biomasu koristi stajski gnoj ili gnojnica jer povećavaju koncentraciju dušika u bioreaktoru. Optimalan C/N odnos za proizvodnju bioplina iznosi 15-30:1. Analizirana su tri uzorka te su dobivene prosječne vrijednosti za dušik (N) 0,248 %, ugljik (C) 50,67 %, sumpor (S) 0,293 %, vodik (H) 5,931 % i kisik (O) 42,86 % kako je prikazano u Tablici 6. Nakon jesenske žetve, Pilom i Lavoie (2011.) zabilježili su udio ugljika od 44,5 %, dok su Kumar i Ghosh (2018.) zabilježili udio ugljika od 38 % za žetvu u siječnju. Analiziranjem biomase studije su pokazale razlike u postotku kisika u biomasi ovisno o roku žetve, tako su Clarke i sur. (2011.) za jesensku žetvu dobili vrijednost od 41,7 %, dok su Kumar i Ghosh (2018.) za žetvu u siječnju dobili vrijednost od 50,6 %. Uspoređujući podatke dobivene analizom divljeg prosa, dobivene količine elemenata su u skladu i vrijednostima dobivenim u ostatku znanstvene literature.

## 6.6. Ogrjevna vrijednost

Jedno od najvažnijih svojstava biomase u pogledu energetskog iskorištenja je njena kalorična vrijednost, koja pokazuje ukupnu količinu energije (MJ/kg) sirovog materijala (Basu, 2010.). Gornja ogrjevna vrijednost (engleski higher heating value HHV) predstavlja toplinsku energiju dostupnu u biomasi, uključujući energiju za evaporaciju vode (Gupta G.K. i Mondal K.M. 2020.). Donja ogrjevna vrijednost (engleski lower heating value LHV) predstavlja energiju u biomasi ali ne uključuje energiju za evaporaciju vode. Donja ogrjevna vrijednost uvijek je niža od više (Bilandžija N. 2015.).

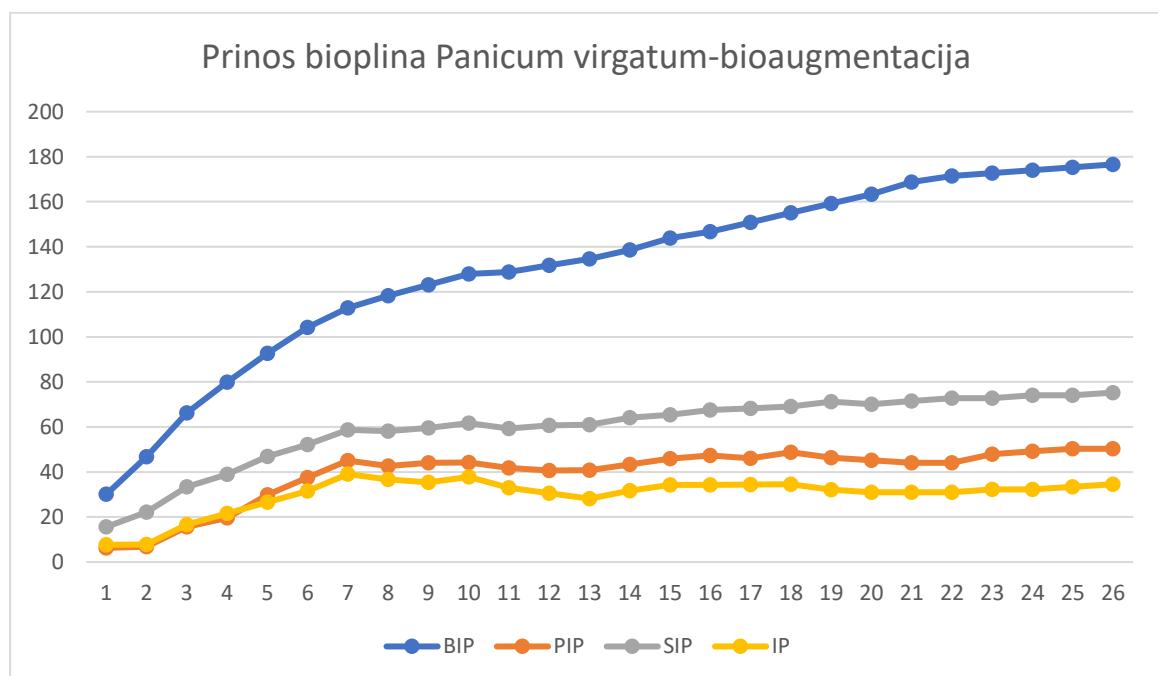
Analizirana su tri uzorka divljeg proса te je dobivena srednja vrijednost gornje ogrjevne vrijednosti u suhoj tvari, a ona je iznosila 18,42 MJ/kg. U postojećoj literaturi ne postoji veća razlika u srednjoj ogrjevnoj vrijednosti u različitim rokovima žetve. Tako su za jesensku žetvu Clarke i sur. (2011.) dobili vrijednost od 18,0 MJ/kg, David i Ragauskas (2010.) su zabilježili vrijednost od 18,75 MJ/kg, dok su za žetvu u siječnju Kumar i Ghosh (2018.) dobili vrijednost od 19,7 MJ/kg. Stoga je iz dobivenih rezultata vidljivo da su rezultati dobiveni u ovom istraživanju u skladu s dosadašnjim istraživanjima.

## 6.7. Kemijska potrošnja kisika (KPK)

Kemijska potrošnja kisika jedan je od najvažnijih parametara za procjenu kvalitete supstrata za proces anaerobne digestije, a definira se kao količina kisika koja je potrebna da se razgradi organska ili ne organska tvar u otopini uzorka (Boyles, 1997.) Analizom biomase uzorka divljeg proса dobivena srednja vrijednost za KPK iznosila je 925 g/kg (vidi Tablicu 6). Masse i sur. (2011.) su u svom istraživanju utvrdili KPK vrijednost siliranog divljeg proса. Za biomasu požetu krajem jeseni KPK je iznosio 694 g/kg. Također, utvrdili su KPK vrijednost za kulturu trstasti blještac (*Phalaris arundinacea* L.) požetu krajem jeseni koja je iznosila 735 g/kg. Rezultati dobiveni u ovom istraživanju viši su od prikupljenih istraživanja. Mogući razlog tome je što je u istraživanju od strane Masse i sur. (2011.) bila korištena silirana biomasa.

## 6.8. Prinos bioplina

Anaerobna digestija odabrane kulture divljeg prosa (*P. virgatum*) započela je pripremom reaktora s različitim ulaznim komponentama (v.[Tablica 5](#), Poglavlje 5.2.). Vrijeme retencije, odnosno zadržavanja sirovine u bioreaktoru iznosilo je 26 dana. Grafikon 1 prikazuje kumulativni prinos bioplina u ovisnosti o vremenu.

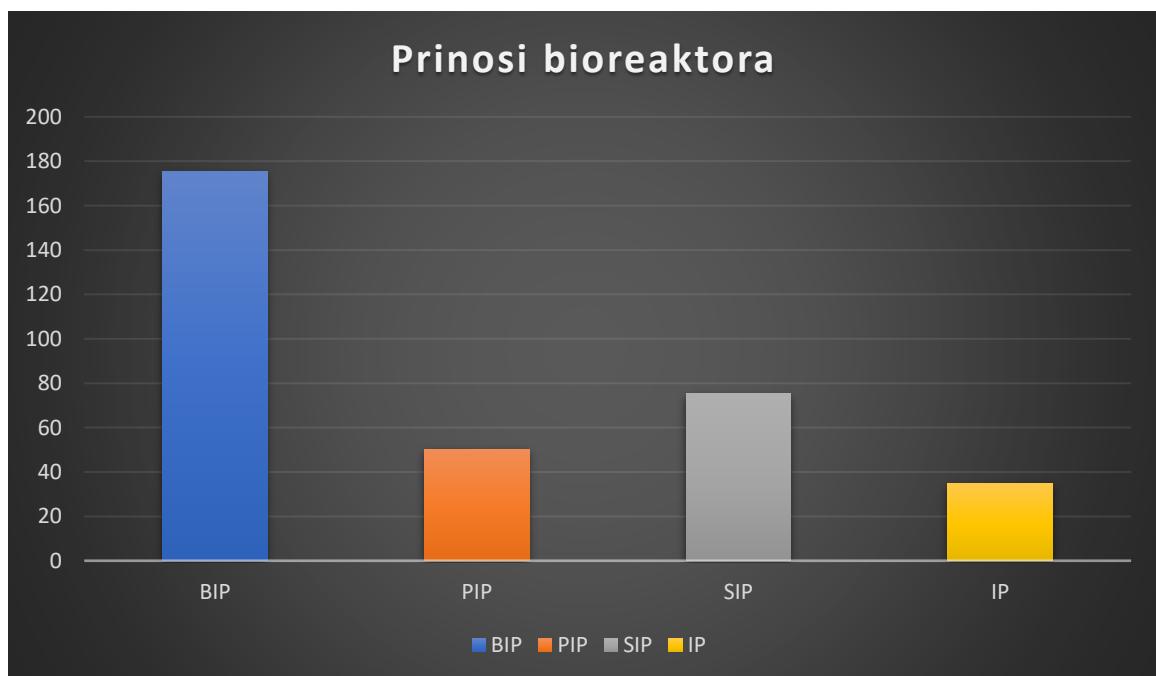


Grafikon 1. Prikaz dinamike proizvodnje bioplina u ovisnosti s vremenom (NL kg<sup>-1</sup> s.t.)

Iz grafikona može se utvrditi kako je proizvodnja bioplina u svim bioreaktorima započela odmah prvog dana. U prvih sedam dana prinos bioplina u svim bioreaktorima se povećavao. Sedmog dana retencijskog perioda količina dobivenog bioplina u bioreaktoru u kojem je bio *Panicum* i inokulum iznosio je 39,06 NL kg<sup>-1</sup> s.t., slični prinos postigao je bioreaktor PIP (*Panicum* + inokulum + perlit) u iznosu od 45,04 NL kg<sup>-1</sup> s.t., dok je bioreaktor SIP (suspenzija + inokulum + *Panicum*) postigao prinos u iznosu od 58,71 NL kg<sup>-1</sup> s.t., te je najveći prinos postigao bioreaktor akronima BIP (biočestice + inokulum + *Panicum*) u iznosu od 112,86 NL kg<sup>-1</sup> s.t. Bioreaktor IP (inokulum + *Panicum*) svoj najveći prinos postigao je upravo sedmog dana retencije, te je kroz cijeli promatrani period zadržao prosječnu vrijednost nastajanja od 33,37 NL kg<sup>-1</sup> s.t. Nakon početnog rasta prinosa bioplina do sedmog dana retencije, u bioreaktoru PIP također se prinos ustabilio te je do kraja promatrana neznatno varirao. Prosječna vrijednost prinosa bioplina u ovom reaktoru iznosio je 35,40 NL kg<sup>-1</sup> s.t. U bioreaktoru SIP (suspenzija + inokulum + *Panicum*) dobivene su veće vrijednosti prinosa bioplina nego u bioreaktorima PIP i IP. U njemu je uočen mali, ali stalni porast proizvodnje bioplina. Prosječna

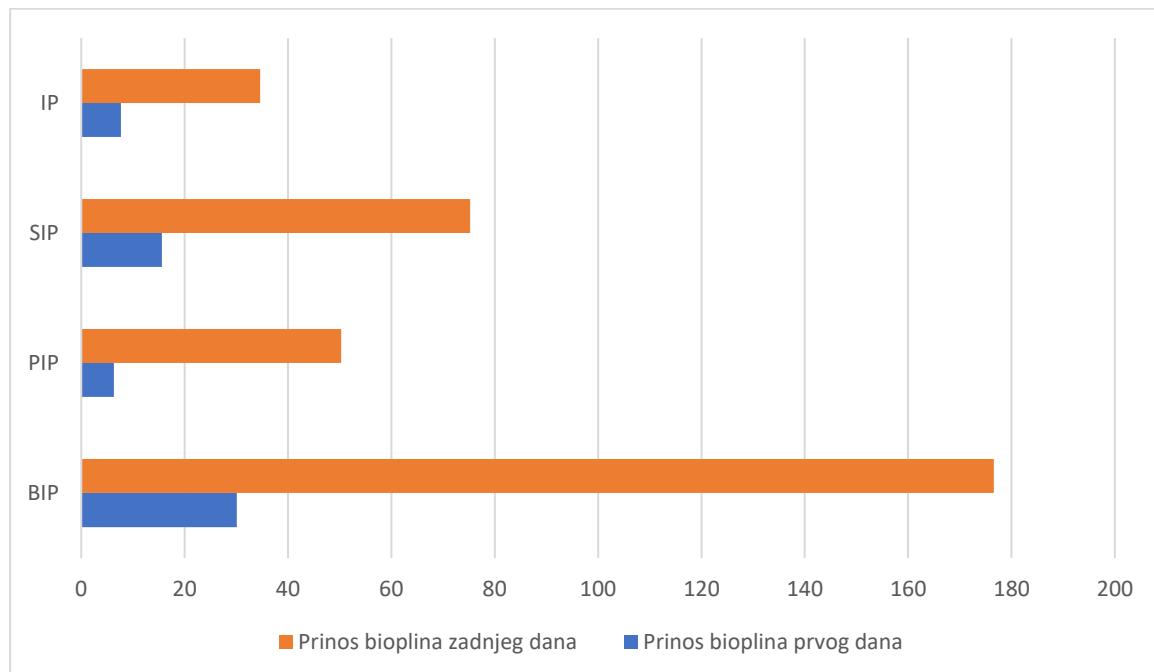
vrijednost prinosa bioplina u ovom bioreaktoru od sedmog dana do kraja promatranja iznosio je  $67,18 \text{ NL kg}^{-1}$  s.t. U bioreaktoru akronima BIP prinos bioplina u svih 26 promatranih dana kontinuirano raste. U prvih devet dana promatranja, prinos bioplina u ovom bioreaktoru se učetverostručuje, što je vidljivo iz podataka da je prinos bioplina prvog dana iznosio  $30,11 \text{ NL kg}^{-1}$  s.t., dok je prinos devetog dana retencije iznosio  $123,07 \text{ NL kg}^{-1}$  s.t. Od devetog dana pa do kraja retencijskog razdoblja prinos ujednačeno raste.

Iz grafikona se može utvrditi kako je najmanji prinos bioplina postigao bioreaktor IP (inokulum + *Panicum*) s najvećom očitanom vrijednosti prinosa bioplina 26. dana u vrijednosti od  $34,61 \text{ NL kg}^{-1}$  s.t. Drugi najmanji prinos dobiven je u bioreaktoru PIP (perlit + inokulum + *Panicum*) s najvećom očitanom vrijednosti prinosa bioplina u 26. danu retencije u iznosu od  $50,31 \text{ NL/kg}$  s.t. Drugi najveći prinos očitan je u bioreaktoru akronima SIP (suspenzija + inokulum + *Panicum*) također u 26. danu retencije te je iznosio  $75,24 \text{ NL kg}^{-1}$  s.t. Najbolji rezultat dobiven je u bioreaktoru BIP (biočestice + inokulum + *Panicum*) te je najveći prinos zabilježen 26. dana te je iznosio  $176,58 \text{ NL kg}^{-1}$  s.t. Na Grafikonu 2. prikazani su prinosi bioplina u pojedinom bioreaktoru.



Grafikon 2. Maksimalni prinos pojedinog bioreaktora

U Grafikonu 3. prikazan je odnos prinosa bioplina prvog i zadnjeg dana anaerobne digestije



Grafikon 3. Prinos bioplina prvog i zadnjeg dana promatranja

Iz gore prikazanog grafikona može se utvrditi kako prinos bioplina raste svakodnevno. Uspoređujući dinamiku i količinu nastalog bioplina, bioreaktor BIP ima najveći omjer nastalog bioplina prvog i zadnjeg dana, te nakon njega slijede bioreaktori SIP, zatim PIP te na kraju IP. Također, kako je proizvodnja bioplina u praksi kontinuiran proces, a u ovom istraživanju se istražio šaržni proces, može se utvrditi kako bioreaktori nastavljaju proizvoditi biopljin u promatranom razdoblju od 26 dana te tako upućuju na kvalitetnu sirovinu za proizvodnju samog bioplina, pogotovo u bioreaktoru BIP koji je dao najbolje rezultate.

Iz svih očitanih rezultata, može se utvrditi kako je proces bioaugmentacije kulture *Panicum virgatum* L. bio uspješan.

U istraživanju kojeg su proveli Zhang i sur. (2017.) u kojem je tematika bila poboljšanje proizvodnje bioplina anaerobnom kodigestijom otpada hrane i otpadnog mulja sa biološkim predtretmanom, navodi se poboljšanje proizvodnje metana za 24,6% s korakom predtretmana.

## 7. Zaključak

*Panicum virgatum* L. je kultura koja je uz *Miscanthus x giganteus* jedna od najistraživаниjih kultura u domeni energetskih kultura. Njegov doprinos u sprječavanju efekta staklenika, smanjenju emisije CO<sub>2</sub> i sekvestraciji ugljika je velik. Nedvojbeno ova kultura se koristi i koristiti će se u raznim procesima od bioremedijacije tla do proizvodnje energije.

U ovom radu analizirani su osnovni parametri koji pokazuju kakvoću i sastav kulture divljeg prosa, njegov prinos bioplina te prinos bioplina nakon bioaugmentacije bioreaktora. Analizom ogrjevne vrijednosti može se zaključiti kako je vrlo dobra sirovina za dobivanje topline u procesu neposrednog izgaranja. Međutim, korištenje netretirane biomase *Panicum virgatum* L. u procesu anaerobne digestije nije pokazao značajni prinos dobivenog bioplina u šaržnom procesu, što ga potencijalno u praksi ne čini dobrim supstratom za proizvodnju bioplina, ukoliko se koristi kao jedini izvor sirovine.

U ovom radu, također se istražila mogućnost poboljšanja samog procesa dobivanja bioplina, kao i povećavanje njegovog prinosa procesom bioaugmentacije. Dodavanjem biočestica u proces proizvodnje bioplina znatno se utječe na njegov prinos. Usporedbom dobivenih količina bioplina, procesom bioaugmentacije dobiveno je 500 % više bioplina u usporedbi s nebioaugmentiranim bioreaktorom. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti kako je proces bioaugmentacije bio uspješan.

Treba napomenuti kako je proces bioaugmentacije nova tehnologija poboljšanja učinkovitosti proizvodnje bioplina. Potrebna su daljnja istraživanja s različitim kulturama i vrstama biočestica, kako bi se utvrdio pravi potencijal samog procesa. *Panicum virgatum* L. pokazao se kao izvrstan supstrat i izvor ugljika za bioaugmentaciju te bi trebalo provesti daljnja istraživanja na većim količinama sirovine kako bi se utvrdila moguća primjena u industriji. Također, daljnja istraživanja trebala bi selektirati točno određene konzorcije mikroorganizama koji bi selekcijom postali temelj za učinkovitiji proces anaerobne digestije iz energetskih kultura.

## 8. Popis literature

1. Adler P. R., Sanderson M.A., Boateng A.A., Weimer P.J., Jung H.-J.G., (2006). Biomass yield and biofuel quality of switchgrass harvested in fall or spring mention of trade names or commercial products in this publication is solely for the purpose of providing specific information and does not imply recommendation or endorsement by the USDA. *Agronomy Journal* 98, 1518–1525.
2. Agostini A, Marelli L, Edwards R, Giuntoli J. (2016). Solid and gaseous bioenergy pathways: input values and GHG emissions : calculated according to the methodology set in COM. LU: Publications Office of the European Union; Joint Research Centre (European Commission), 767.
3. Ahrens T., Weiland P., (2007). Biomethane for future mobility. *Landbauforschung Völkenrode* 57, 71–79.
4. Al Seadi T., Rutz D., Prassl H., Köttner M., Finsterwalder T., Volk S., Janssen R. (2009). *Priručnik za biopljin*. Energetski institut Hrvoje Požar, Zagreb.
5. Amon T., Hackl E., Jeremic D., Amon B., Boxberger J. (2001). Biogas production from animal wastes, energy plants and organic wastes. In: van Velsen A, Verstraete W (Eds) Proc. 9th World Congress on Anaerobic Digestion, 381–386.
6. Angelidaki I., Ellegaard L., Ahring B.K. (1993). A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: focusing on ammonia inhibition. *Biotechnol Bioeng* 42, 159–166.
7. Ashworth A. J., Rocateli A. C., West C. P., Brye K. R., Popp M. P. (2017). Switchgrass growth and effects on biomass accumulation, moisture content, and nutrient removal. *Agronomy journal*, 109(4), 1359-1367.
8. Barik D., Murugan S. (2015). Assessment of sustainable biogas production from de-oiled seed cake of karanja-an organic industrial waste from biodiesel industries. *Fuel*, 148, 25-31.
9. Basu P. (2010). *Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory*. Academic press.
10. Bendixen H.J. (1999). Hygienic safty –results of scientific investigations in Denmark Sanitation requirements in Danish BGPs. In: Böhm R, Wellinger A (Eds.), *Hygienic and Environmental Aspects of Anaerobic Digestion*, Stuttgart, 27–47.
11. Bilandžija N. (2015). Potencijal vrste *Miscanthus x giganteus* kao energetske kulture u različitim tehnološkim i agroekološkim uvjetima. Doktorska disertacija. Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet.
12. Bilandžija N. (2015). Potencijal vrste *Miscanthus x giganteus* kao energetske kulture u različitim tehnološkim i agroekološkim uvjetima (Doctoral dissertation, Agronomski Fakultet Sveučilišta u Zagrebu).
13. Bilandžija N., Leto J., Fabijanić G., Sito S., Smiljanović I. (2017). Tehnike žetve poljoprivrednih energetskih kultura, *Glasnik zaštite bilja* 2017, Suvremena mehanizacija i poljoprivreda, br. 4/2017, 112-119.
14. Borkowska H., Lipiński W. (2008). Porównanie zawartości wybranych pierwiastków w biomasie ślazowca pensylwańskiego uprawianego w różnych warunkach glebowych. *Acta Agrophysica*, 11(3), 589-595.

15. Bouallagui H., Cheikh R. B., Marouani L., Hamdi M. (2003). Mesophilic biogas production from fruit and vegetable waste in a tubular digester. *Bioresource technology*, 86(1), 85-89.
16. Boyles W. (1997). The science of chemical oxygen demand: Technical information series, Booklet 9, 3-20.
17. Bransby D. I., Walker R. H., Miller M. S. (1997). Development of optimal establishment and cultural practices for switchgrass as an energy crop. Five year summary report. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN.
18. Brennan L., Owende P. (2010). Biofuels from microalgae—a review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renewable and sustainable energy reviews*, 14(2), 557-577.
19. Chen Y., Cheng J. J., Creamer K. S. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bioresource technology*, 99(10), 4044-4064.
20. Chen Y., Yang H., Zhao Z., Zou H., Zhu R., Jiang Q., Gu, L. (2019). Comprehensively evaluating the digestive performance of sludge with different lignocellulosic components in mesophilic anaerobic digester. *Bioresource technology*, 293, 122042.
21. Cheng F., Brewer C. E. (2021). Conversion of protein-rich lignocellulosic wastes to bio-energy: Review and recommendations for hydrolysis+ fermentation and anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 146, 111167.
22. Cheng X. Y., Zhong C. (2014). Effects of feed to inoculum ratio, co-digestion, and pretreatment on biogas production from anaerobic digestion of cotton stalk. *Energy & Fuels*, 28(5), 3157-3166.
23. Chiumenti A., da Borsig F., Limina S. (2018). Dry anaerobic digestion of cow manure and agricultural products in a full-scale plant: Efficiency and comparison with wet fermentation. *Waste Management*, 71, 704-710.
24. Clarke S., Preto F. (2011). Biomass burn characteristics Guelph, ON, Canada: Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs, (11-33).
25. David K., Ragauskas A. J. (2010). Switchgrass as an energy crop for biofuel production: a review of its ligno-cellulosic chemical properties. *Energy & Environmental Science*, 3(9), 1182-1190.
26. El Bassam N., (2010). Handbook of bioenergy crops. A complete reference to species, development and applications. Earthscan, Washington, DC.
27. Elbersen E.A., (2001). Switchgrass (*Panicum virgatum L.*) as an alternative energy crop in Europe Initiation of a productivity network. Final Report for the period from 01-04-1998 to 30-09-2001. Agrotechnological Research Institute, Wageningen.
28. Elbersen H. W., Poppens R. P., Bakker R. R. C. (2013). Switchgrass (*Panicum virgatum L.*): a perennial biomass grass for efficient production of feedstock for the biobased economy. NL Agency.
29. Gemmeke B., Rieger C., Weiland P. (2009). Biogas-Messprogramm II, 61 Biogasanlagen im Vergleich. FNR, Gülzow.
30. Gil A. (2021). Current insights into lignocellulose related waste valorization. *Chemical Engineering Journal Advances*, 8, 100186.

31. Gorlitsky L. E. (2012). Management of Switchgrass for the Production Of Biofuel. Open Access Dissertations. 548.
32. Guilford N. G., Lee H. P., Kanger K., Meyer T., Edwards E. A. (2019). Solid-state anaerobic digestion of mixed organic waste: the synergistic effect of food waste addition on the destruction of paper and cardboard. Environmental Science & Technology, 53(21), 12677-12687.
33. Gupta G. K., Mondal M. K. (2020). Bioenergy generation from agricultural wastes and enrichment of end products. In Refining biomass residues for sustainable energy and bioproducts (pp. 337-356). Academic Press.
34. Harding N.S., (2008). Characteristics of alternative fuels A2. In: Miller B.G., Tillman D.A. (Eds.), Combustion engineering issues for solid fuel systems. Academic Press, Burlington (Chapter 3).
35. Huber H., Thomm M., König H., Thies G., Stetter K. O. (1982). *Methanococcus thermolithotrophicus*, a novel thermophilic lithotrophic methanogen. Archives of Microbiology, 132, 47-50.
36. Kapoor R., Ghosh P., Kumar M., Sengupta S., Gupta A., Kumar S. S., Pant D. (2020). Valorization of agricultural waste for biogas based circular economy in India: A research outlook. Bioresource Technology, 304, 123036.
37. Khalid A., Arshad M., Anjum M., Mahmood T., Dawson L. (2011). The anaerobic digestion of solid organic waste. Waste management, 31(8), 1737-1744.
38. Kondusamy D., Kalamdhad A. S. (2014). Pre-treatment and anaerobic digestion of food waste for high rate methane production—A review. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2(3), 1821-1830.
39. Koornneef J., van Breevoort P., Noothout P., Hendriks C., Camps A. (2013). Global potential for biomethane production with carbon capture, transport and storage up to 2050. Energy Procedia, 37, 6043-6052.
40. Krause M. J., Chickering G. W., Townsend T. G., Pullammanappallil P. (2018). Effects of temperature and particle size on the biochemical methane potential of municipal solid waste components. Waste Management, 71, 25-30.
41. Krička T. (2010). Potencijal proizvodnje energije iz biljnih ostataka u poljoprivredi i šumarstvu. Završno izvješće VIP projekta. Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvijanja, Zagreb.
42. Krička T. (2014). Uvođenje trave *Miscanthus* kao energetske kulture za grijanje plastenika na OPG-u. Završno izvješće. Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, Zagreb.
43. Krička T., Leto J., Bilandžija N., Grubor M., Jurišić V., Matin A., Voća N., Dović D., Horvat I. (2017). Tehnologija uzgoja, dorade i skladištenja energetske kulture *Sida hermaphrodita* L. Rusby, Zagreb.
44. Krička T., Tomić F., Voća N., Jukić Ž. (2003). Liquid biofuels in a system of sustainable agriculture, 1st International Ukrainian Conference on Biomass for Energy, Proceedings, 25(4), 87 – 89, Kijev, Ukrajina.
45. Kumar S., Paritosh K., Pareek N., Chawade A., Vivekanand V. (2018). De-construction of major Indian cereal crop residues through chemical pretreatment for improved

- biogas production: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90, 160-170.
46. Kumar S., Ghosh P. (2018). Sustainable bio-energy potential of perennial energy grass from reclaimed coalmine spoil (marginal sites) of India. *Renewable Energy*, 123, 475-485.
  47. Laherrere J. H. (2000). Learn strengths, weaknesses to understand Hubbert curve. *Oil & Gas Journal*, 98(16), 63–76.
  48. Lasorella M.V., Monti A., Alexopoulou E., Riche A., Sharma N., Cadoux S., Van Diepen K., Elbersen B., Atzema A.J., Elbersen H.W. (2011). Yield comparison between switchgrass and miscanthus based on multi-year side by side comparison in Europe. In: Proceeding of the 19th European Biomass Conference and Exhibition, Berlin.
  49. Lee D. H., Behera S. K., Kim J. W., Park H. S. (2009). Methane production potential of leachate generated from Korean food waste recycling facilities: a lab-scale study. *Waste Management*, 29(2), 876-882.
  50. Leto J., Bilandžija N., Voća N., Grgić Z., Jurišić V. (2017). Uzgoj i korištenje miskantusa (*Miscanthus sp.*). Zagreb, Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet, 118.
  51. Li D., Liu S., Mi L., Li Z., Yuan Y., Yan Z., Liu X. (2015). Effects of feedstock ratio and organic loading rate on the anaerobic mesophilic co-digestion of rice straw and cow manure. *Bioresource Technology*, 189, 319-326.
  52. Liu X., Bayard R., Benbelkacem H., Buffière P., Gourdon R. (2015). Evaluation of the correlations between biodegradability of lignocellulosic feedstocks in anaerobic digestion process and their biochemical characteristics. *Biomass and Bioenergy*, 81, 534-543.
  53. Massé D., Gilbert Y., Savoie P., Bélanger G., Parent G., Babineau D. (2011). Methane yield from switchgrass and reed canarygrass grown in Eastern Canada. *Bioresource Technology*, 102(22), 10286-10292.
  54. Massey J., Antonangelo J., Zhang H. (2020). Nutrient dynamics in switchgrass as a function of time. *Agronomy*, 10(7), 940.
  55. Matheri A. N., Ntuli F., Ngila J. C., Seodigeng T., Zvinowanda C., Njenga C. K. (2018). Quantitative characterization of carbonaceous and lignocellulosic biomass for anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 92, 9-16..
  56. Mirmohamadsadeghi S., Karimi K., Azarbajani R., Yeganeh L. P., Angelidaki I., Nizami A. S., Tabatabaei M. (2021). Pretreatment of lignocelluloses for enhanced biogas production: A review on influencing mechanisms and the importance of microbial diversity. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 135, 110173.
  57. Monlau F., Sambusiti C., Antoniou N., Barakat A., Zabaniotou A. (2015). A new concept for enhancing energy recovery from agricultural residues by coupling anaerobic digestion and pyrolysis process. *Applied Energy*, 148, 32-38.
  58. Monti A., Di Virgilio N., Venturi G. (2008). Mineral composition and ash content of six major energy crops. *Biomass and bioenergy*, 32(3), 216-223.
  59. Muaaz-Us-Salam S., Cleall P. J., Harbottle M. J. (2020). Application of enzymatic and bacterial biodelignification systems for enhanced breakdown of model lignocellulosic wastes. *Science of The Total Environment*, 728, 138741.

60. Neshat S. A., Mohammadi M., Najafpour G. D., Lahijani, P. (2017). Anaerobic co-digestion of animal manures and lignocellulosic residues as a potent approach for sustainable biogas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 308-322.
61. Neshat S. A., Mohammadi M., Najafpour G. D., Lahijani, P. (2017). Anaerobic co-digestion of animal manures and lignocellulosic residues as a potent approach for sustainable biogas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 308-322.
62. NNFCC<sup>1</sup>. Lignocellulosic feedstock in the UK, dostupno na <https://www.nnfcc.co.uk/reports-lignocellulosic-feedstock-uk> (pristupljeno 26. lipnja 2023.).
63. NNFCC<sup>2T</sup>. Use of sustainably-sourced residue and waste streams for advanced biofuel production in the EU, dostupno na: <https://www.nnfcc.co.uk/report-sustainable-residue-waste-advanced-biofuel> (pristupljeno 26. lipnja 2023.).
64. Noorollahi Y., Kheirrouz M., Asl H. F., Yousefi H., Hajinezhad A. (2015). Biogas production potential from livestock manure in Iran. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 748-754.
65. Ocumpaugh W. R., Sanderson M. A., Husse, M. A., Read J. C., Tischler C. R., Reed R.L. (1997). Evaluation of switchgrass cultivars and cultural methods for biomass production in the southcentral U.S. Final report. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN.
66. Oh J. I., Lee J., Lin K. Y. A., Kwon E. E., Fai Tsang Y. (2018). Biogas production from food waste via anaerobic digestion with wood chips. *Energy & Environment*, 29(8), 1365-1372.
67. Omerdić N. (2020). Stručni prikaz: Anaerobnom digestijom do visokovrijednog organskog gnojiva. *Hrvatske vode*, 28(111), 43-50.
68. Pagés-Díaz J., Pereda-Reyes I., Taherzadeh M. J., Sárvári-Horváth I., Lundin M. (2014). Anaerobic co-digestion of solid slaughterhouse wastes with agro-residues: Synergistic and antagonistic interactions determined in batch digestion assays. *Chemical Engineering Journal*, 245, 89-98.
69. Park Y. J., Tsuno H., Hidaka T., Cheon J. H. (2008). Evaluation of operational parameters in thermophilic acid fermentation of kitchen waste. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 10, 46-52.
70. Pathak B. S., Chandel A. K. (2017). Feedstock transportation, agricultural processing, logistic from farm to bio-refinery: recent developments, mechanization, and cost analysis. *Sustainable Biofuels Development in India*, 207-221.
71. Pearse L. F., Hettiaratchi J. P., Kumar S. (2018). Towards developing a representative biochemical methane potential (BMP) assay for landfilled municipal solid waste—A review. *Bioresource technology*, 254, 312-324.
72. Petersson A. (2008). New biogas upgrading processes. Brochure of IEA Task 37 Energy from Biogas and Landfill Gas.
73. Pilon G., Lavoie, J. M. (2011). Characterization of Switchgrass char produced in torrefaction and pyrolysis conditions. *BioResources*, 6(4).

74. Rathore N. S., Panwar N. L. (2007). Renewable energy sources for sustainable development. New India Publishing.
75. Roy R., Rahman M. S., Raynie D. E. (2020). Recent advances of greener pretreatment technologies of lignocellulose. Current Research in Green and Sustainable Chemistry, 3, 100035.
76. Sahlström L. (2003). A review of survival of pathogenic bacteria in organic waste used in biogas plants. Bioresour Technol 87, 161–166.
77. Samson R. (2007). Switchgrass production in Ontario: A management guide. Resource Efficient Agricultural Production (REAP), Ste. Anne de Bellevue.
78. Samson R., Delaquis E., Deen B., DeBruyn J., Eggimann U. (2019). A Comprehensive Guide to Switchgrass Management, Ontario.
79. Sander K., Schilling S., Lüskow H., Gonser J., Schwedtje A., Küchen V. (2008). Review of the european list of waste. Final report.
80. Schneider R., Quicker P., Anzer T., Prechtl S., Faulstich M. (2002). Grundlegende Untersuchungen zur effektiven, kostengünstigen Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Biogas. In: Biogasanlagen Anforderungen zur Luftreinhaltung, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, Augsburg.
81. Schulte-Schulze A.B. (2005). Stand der Technik zur Nutzung von aufbereitetem Bio- und Klargas in Europa – Anwendungsbeispiele aus Schweden und der Schweiz, Proceedings of Conference "Kraftstoffe der Zukunft", BlockIII 1-9, Berlin, Njemačka.
82. Strauch D., Philipp W. (2000). Hygieneaspekte der biologischen Abfallbehandlung und – verwertung. In: Bidlingmaier W (ed) Biologische Abfallbehandlung. Eugen Ulmer, Stuttgart, 155–208.
83. Taifouris M. R., Martin M. (2018). Multiscale scheme for the optimal use of residues for the production of biogas across Castile and Leon. Journal of cleaner production, 185, 239-251.
84. Tripathi D. K., Singh V. P., Chauhan D. K., Prasad S. M., Dubey N. K. (2014). Role of macronutrients in plant growth and acclimation: recent advances and future prospective, in: Ahmad, P., Wani, M. R., Azooz, M.M., Tran, L.-S. P. (Eds.), Improvement of Crops in the Era of Climatic Changes. Springer, New York, 197-216.
85. Turk R. (1997). Dezentrale Biodieselanlagen,Energie Pflanzen. 2, 23-31.
86. Tyagi V. K., Fdez-Güelfo L. A., Zhou Y., Álvarez-Gallego C. J., Garcia L. R., Ng W. J. (2018). Anaerobic co-digestion of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW): Progress and challenges. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 93, 380-399.
87. Varnero C. S., Urrutia M. V., Ibaceta S. V. (2018). Bioenergy from perennial grasses. Advances in Biofuels and Bioenergy, 1, 79-88.
88. Wang X., Barlaz M. A. (2016). Decomposition and carbon storage of hardwood and softwood branches in laboratory-scale landfills. Science of the Total Environment, 557, 355-362.
89. Wang X., Padgett J. M., Powell J. S., Barlaz M. A. (2013). Decomposition of forest products buried in landfills. Waste management, 33(11), 2267-2276.
90. Wang X., Yang G., Feng Y., Ren G., Han X. (2012). Optimizing feeding composition and carbon–nitrogen ratios for improved methane yield during anaerobic co-digestion of dairy, chicken manure and wheat straw. Bioresource technology, 120, 78-83.

91. Wei S., Zhang H., Cai X., Xu J., Fang J., Liu H. (2014). Psychrophilic anaerobic co-digestion of highland barley straw with two animal manures at high altitude for enhancing biogas production. *Energy conversion and management*, 88, 40-48.
92. Wullschleger S.D., Davis E.B., Borsuk M.E. Gunderson C.A., Lynd L.R. (2010). Biomass production in switchgrass across the United States: database description and determinants of yield. *Agronomy Journal* 102, 1158–1168.
93. Yu H. Q., Fang H. H. (2003). Acidogenesis of gelatin-rich wastewater in an upflow anaerobic reactor: influence of pH and temperature. *Water research*, 37(1), 55-66.
94. Yue Z., Yufen Z., Guanghui X., Shaojun X. (2015). Effects of salt stress on biomass and ash composition of switchgrass (*Panicum virgatum*), *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B — Soil & Plant Science*, 65(4), 300-309.
95. Zakhidov R. A. (2008). Central Asian countries energy system and role of renewable energy sources. *Applied Solar Energy*, 44, 218-223.
96. Zhang C., Su H., Baeyens J., Tan T. (2014). Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 383-392.
97. Zhang J., Li W., Lee J., Loh K. C., Dai Y., Tong Y. W. (2017). Enhancement of biogas production in anaerobic co-digestion of food waste and waste activated sludge by biological co-pretreatment. *Energy*, 137, 479-486.
98. Zhang L., Lee Y. W., Jahng D. (2011). Anaerobic co-digestion of food waste and piggy wastewater: focusing on the role of trace elements. *Bioresource technology*, 102(8), 5048-5059.
99. Zhao L., Meng H., Shen Y., Ding J., Zhang X. (2017). Investigation and analysis of planting-breeding circulating agriculture ecosystem system in northern plains in China. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 33(18), 1-10.
100. Zheng Y., Zhao J., Xu F., Li Y. (2014). Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. *Progress in Energy and Combustion Science* 42, 35–53.

## 8.1. Popis slika

1. Slika 1. OIE Hrvatska- Obnovljivi izvori energije Hrvatska, <https://oie.hr/> -pristupljeno 26.06.2023.
2. Slika 2. [https://www.123rf.com/photo\\_53823512\\_stock-vector-renewable-energy-types-power-plant-icons-set-renewable-alternative-solar-wind-hydro-biofuel-geotherm.html](https://www.123rf.com/photo_53823512_stock-vector-renewable-energy-types-power-plant-icons-set-renewable-alternative-solar-wind-hydro-biofuel-geotherm.html) -pristupljeno 26.6.2023.
3. Slika 3. Žalac, Zoran. "Biogoriva u prometu i ekološki doprinos." Specijalistički diplomske stručni, Veleučilište u Karlovcu, 2015. <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:128:136202> - pristupljeno 27.6.2023.
4. Slika 4. <https://www.europeanbiogas.eu/> -pristupljeno 28.6.2023.
5. Slika 7. <https://cns.utexas.edu/news/research/switchgrass-genes-offer-advantages-climate-change-tool> -pristupljeno 1.7.2023.
6. Slika 8. <https://www.nrel.gov/> -pristupljeno 2.7.2023.