

Proizvodnja bioplina iz sirutke prije i nakon proizvodnje skute

Čorba, Marija

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:204:839037>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-20**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

**PROIZVODNJA BIOPLINA IZ SIRUTKE PRIJE I NAKON
PROIZVODNJE SKUTE**

DIPLOMSKI RAD

Marija Čorba

Zagreb, rujan, 2024.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

Diplomski studij:

Obnovljivi izvori energije u poljoprivredi

**PROIZVODNJA BIOPLINA IZ SIRUTKE PRIJE I NAKON
PROIZVODNJE SKUTE**

DIPLOMSKI RAD

Marija Čorba

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Vanja Jurišić

Zagreb, rujan, 2024.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

**IZJAVA STUDENTA
O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI**

Ja, **Marija Čorba**, JMBAG 0125166377, rođen/a 09.08.1999. u Zagrebu, izjavljujem da sam samostalno izradila/izradio diplomski rad pod naslovom:

PROIZVODNJA BIOPLINA IZ SIRUTKE PRIJE I NAKON PROIZVODNJE SKUTE

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 / studentice

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

IZVJEŠĆE

O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA

Diplomski rad studenta/ice **Marija Čorba**, JMBAG 0125166377, naslova

PROIZVODNJA BIOPLINA IZ SIRUTKE PRIJE I NAKON PROIZVODNJE SKUTE

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____, dana _____.

Povjerenstvo:

potpisi:

- | | | | |
|----|--------------------------------------|--------|-------|
| 1. | Izv. prof. dr. sc. Vanja Jurišić | mentor | _____ |
| 2. | Izv. prof. dr. sc. Milna Tudor Kalit | član | _____ |
| 3. | Izv. prof. dr. sc. Ana Matin | član | _____ |

Sadržaj

1. Uvod.....	1
1.1. Cilj rada	2
2. Pregled literature	3
2.1. Anaerobna digestija (AD)	3
2.1.1. Supstrati za anaerobnu digestiju.....	4
2.2. Parametri procesa anaerobne digestije	4
2.2.1. Temperatura	5
2.2.2. pH vrijednost.....	5
2.2.3. Hidrauličko vrijeme zadržavanja	6
2.2.4. Amonijak i hlapive masne kiseline	6
2.3. Faze anaerobne digestije	7
2.4. Produkti anaerobne digestije	9
2.3. Sirutka	10
2.3.1. Sastav sirutke	11
2.3.2. Sirutka kao potencijalna sirovina za anaerobnu digestiju.....	11
3. Materijali i metoda.....	13
3.1. Materijali	13
3.1.1. Sadržaj vode	13
3.1.2. Sadržaj pepela	16
3.1.3. Određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK).....	17
3.1.4. Udio makroelemenata (natrij, kalij, kalcij i magnezij) i udio mikroelemenata (željezo i bakar)	19
3.1.5. Utvrđivanje bioplinskog i biometanskog potencijala	21
3.2. Metoda - anaerobna digestija	22
4. Rezultati i rasprava	23
4.1. Udio vode i suhe tvari, udio pepela i vrijednosti pH	23
4.2. Kemijska potrošnja kisika (KPK).....	24
4.3. Udio makroelemenata (natrij, kalij, kalcij i magnezij) i udio mikroelemenata (željezo i bakar)	25

4.4. Udio proizvedenog bioplina i biometana.....	27
5. Zaključak	31
6. Popis literature.....	32

Sažetak

Diplomskog rada studenta/ice **Marija Čorba**, naslova

PROIZVODNJA BIOPLINA IZ SIRUTKE PRIJE I NAKON PROIZVODNJE SKUTE

Glavni nusproizvod u proizvodnji sira jest sirutka koja sadrži velike koncentracije organske tvari. Odlaganjem sirutke u okoliš povećava se opasnost pojave eutrofikacije. S obzirom da danas težimo smanjenju odlaganja i zbrinjavanja otpada, jedan od načina upravljanja otpadom je iskorištenje nusproizvoda s ciljem dobivanja novih proizvoda s dodanom vrijednošću. Zbog svojeg sastava koji je bogat organskim komponentama, sirutka se može koristiti u proizvodnji bioplina. Bioplin je energent koji se danas u RH koristi za proizvodnju električne i toplinske energije u kogeneracijskim sustavima, a dugoročno može pozitivno utjecati na ugljični otisak različitih lanaca vrijednosti. U ovom radu radila se usporedba prinosa bioplina i metana iz šest uzoraka sirutke dobivene prije i poslije proizvodnje skute. Također, prikazane su međuzavisnosti pojedinog uzorka o parametrima kao što su udio suhe tvari, udio vode, te udio makro i mikro elemenata koji utječu na kvalitetu sirovine, te ovisnost prinosa bioplina i kemijske potrošnje kisika.

Ključne riječi: sirutka, bioplin, metan, anaerobna digestija

Summary

Of the master's thesis – student **Marija Čorba**, entitled

BIOGAS PRODUCTION OF CHEESE WHEY BEFORE AND AFTER CURD PRODUCTION

The main by-product in cheese production is whey, which contains high concentrations of organic matter. Disposing of whey in the environment increases the risk of eutrophication. Since we are striving today to reduce waste disposal and management, one way to manage waste is to utilize by-products with the aim of creating new products with added value. Due to its composition, which is rich in organic components, whey can be used in biogas production. Biogas is an energy source that is currently used in Croatia for the production of electricity and heat in cogeneration systems, and in the long term, it can positively impact the carbon footprint of various value chains. This study compared the yield of biogas and methane from six whey samples obtained before and after the production of ricotta. Additionally, the interdependencies of individual samples with parameters such as dry matter content, water content, and the content of macro and microelements affecting the quality of the raw material were presented, as well as the dependence of biogas yield on chemical oxygen demand.

Keywords: whey, biogas, methane, anaerobic digestion

1. Uvod

Poznato je da su svi procesi u prirodi međusobno povezani na složen i jedinstven način. Današnja istraživanja sve jasnije ukazuju na niz negativnih promjena u okolišu, koje su u najvećoj mjeri posljedica antropogenih aktivnosti, uključujući urbanizaciju, industrijski razvoj, rast energetskeg sektora te neadekvatno odlaganje otpada. Jedan od najizraženijih aspekata tih promjena, koji je teško ignorirati, odnosi se na temperaturne oscilacije, prisutne u svim godišnjim dobima, a kojima svjedočimo sve češće. Također, neravnomjerne količine padalina uzrokovane povećanim koncentracijama i emisijama štetnih plinova te prekomjernim zagrijavanjem zemljine atmosfere neposredno utječu na otapanje ledenjaka, podizanje razine mora, promjene u faznim ciklusima razvoja biljaka itd. S obzirom na veliki broj stanovništva, što samo po sebi nije problem, veći naglasak se stavlja na obilježja potrošačkog društva. Konzumerizam i materijalizam raste iz dana u dan te nas to zapravo prekriveno vodi u konačnu problematiku današnjice: zbrinjavanje velike količine otpada. Zanemarivanje zbrinjavanja otpada ili neadekvatno zbrinjavanje dovodi nas do potencijalnih dugoročnih posljedica koje utječu na promjene u prirodi. U tom pogledu zahvaćene su vode, tlo, zrak te samim time i sva živa bića. Veliki potencijal uporabe otpada sadržan je u otpadnoj biomasi. Negativan trend gomilanja otpadne biomase čovječanstvo može okrenuti u svoju korist i korist prirode. Potrebnom tehnologijom i znanjima, potencijal otpadne biomase može se iskoristiti za dobivanje nusproizvoda koji se mogu ponovno koristiti ili pretvarati u različite oblike energije, kako kaže aksiom današnje fizike o zakonu očuvanja energije: „*Energija ne može nastat ili nestat već se samo pretvarat iz jednog oblika u drugi*“. Ako sagledamo biomasu kao jedan oblik energije tada se možemo pozabaviti činjenicom da iz biomase možemo dobiti druge oblike energije. Dobivanje energije iz otpadne biomase usko je povezano sa njenim zbrinjavanjem. Danas jednu od ključnih uloga u zbrinjavanju otpadne biomase ima proces anaerobne digestije.

Anaerobnom digestijom, u uvjetima bez kisika pomoću mikroorganizama, iz biomase može nastati bioplin i visoko vrijedan digestat. Upravo nastali bioplin, smjesa metana 50-75 %, ugljikovog dioksida 25-45 % te malih količina sumporovodika i ostalih plinova u tragovima (Al Seadi i sur., 2008.; Teng i sur., 2014.), se može iskoristiti kao vrijedno biogorivo u transportu te kao sirovina za dobivanje toplinske i električne energije putem kogeneracijskih sustava. Jedna od potencijalnih sirovina za anaerobnu digestiju istraživana je i u ovom radu. Sirutka je glavni nusproizvod u proizvodnji sira koja sadrži velike koncentracije organske tvari. Odlaganjem sirutke u okoliš povećava se opasnost pojave eutrofikacije, odnosno procesa prekomjernog unošenja hranjiva u sustav što utječe na povećanu proizvodnju organske tvari i prekomjerno korištenje kisika. Smanjenom količinom kisika postupno umiru životinjske vrste te dolazi do njihovog taloženja i prelazak u anaerobne uvjete. U ovom radu prikazano je istraživanje iskorištenja sirutke kao potencijalne sirovine u proizvodnji bioplina procesom anaerobne digestije.

1.1. Cilj rada

Cilj rada bio je utvrditi mogućnost anaerobne digestije sirutke prije i nakon proizvodnje skute iz sirutke kao nusproizvoda proizvodnje sira mozzarella te odrediti njen bioplinski i biometanski potencijal.

2. Pregled literature

2.1. Anaerobna digestija (AD)

Digestija (lat. *digestio*, od *digerere*: raspoređivati, odvajati, razdijeliti) podrazumijeva razgradnju čvrste tvari u tekućini (otapalu) pri povišenoj temperaturi (Hrvatska enciklopedija). Sukladno tome anaerobna digestija proces je u kojem se razgrađuje organska tvar pomoću mikroorganizama bez prisutnosti kisika. Anaerobna obrada jedan je od glavnih postupaka biološke obrade otpada koji se koristi u današnjici (Desai i sur., 1994.). Pojam anaerobne digestije prihvatljiv je u kontekstu kada se govori o proizvodnji bioplina i iskorištavanju otpadne biomase u bioplinskim postrojenjima. Uz anaerobnu digestiju može se susresti sa pojmovima anaerobne fermentacije i/ili anaerobne razgradnje koji upućuju na isti proces kao i kod anaerobne digestije. Na slici 1. prikazano je bioplinsko postrojenje koje se sastoji od spremnika za sirovinu (lijeva strana slike), digestora (u sredini slike) te manjeg kogeneracijskog postrojenja (desno na slici).



Slika 1. Bioplinsko postrojenje u Hrvatskoj

Izvor: Vlastita arhiva

Anaerobnu digestiju možemo promatrati kao proces trostrukog djelovanja kod kojeg dolazi do smanjenja ispuštanja onečišćenja u okoliš, dobivanje energije i oporavak hranjivih tvari (Escalante i sur., 2017.).

2.1.1. Supstrati za anaerobnu digestiju

Jedna od velikih prednosti procesa anaerobne digestije jest to da se mogu koristiti razni supstrati organskog podrijetla poput stajskog gnoja i gnojnice, ostaci i nusproizvodi iz poljoprivredne proizvodnje, razgradivi organski otpad iz poljoprivredne i prehrambene industrije, organski dio komunalnog otpada i otpada iz ugostiteljstva zatim otpadni muljevi te energetski usjevi: kukuruz, sirak, različite vrste trava, djetelina (Al Seadi i sur., 2008.) Za učinkovitost procesa i željeni nastanak bioplina veliku ulogu imaju fizikalno-kemijska svojstva supstrata te mikroorganizmi (anaerobne bakterije) koji se hrane dodanim supstratom iz kojeg složene organske molekule razlažu na jednostavnije. Neke od fizikalno-kemijskih svojstva su: oblik supstrata (kruto, tekuće), temperatura, topljivost, pH itd. Osim makroelemenata poput C, H, O, N, Na, K, Mg, Ca, sadržanih u supstratu i teški metali (Cr, Co, Cu, Zn, Ni, itd.) također su potrebni anaerobnim bakterijama jer su važni za sintezu enzima troleina koji ima ulogu u održavanju aktivnosti ostalih enzima. Međutim, povećane koncentracije teških metala mogu utjecati na inhibiciju aktivnosti anaerobnih organizama što je uzrokovano poremećajem funkcije i strukture njihovih enzima (Zhang i sur., 2014.) Do sada u najčešćim slučajevima kod proizvodnje bioplina prisutna je ko-digestija kod koje imamo više od jednog ulaznog supstrata sa glavnim ciljem što veće učinkovitosti proizvodnje bioplina. Tako je (Camino i sur., 2012.) istraživao mogućnost ko-digestije gnojnice i sirutke što se pokazalo kao vrlo uspješan proces u dobivanju bioplina sa velikim postotkom nastalog metana. Takva ko-digestija pokazala je da nije potrebno dodavati posebne kemikalije kako bi se uskladio pH i da ovakva kombinacija supstrata ima skoro isti energetski potencijal kao kad se koristi kukuruzna silaža kod proizvodnje bioplina. S obzirom da mikrobni sastav potreban u sustavu anaerobne digestije nije u potpunosti definiran za pokretanje novih digestora obično se koristi mulj iz sustava za obradu otpada (Hassan i sur., 2012.). Također sve češće se koriste životinjski ekskrementi jer imaju nekoliko pozitivnih karakteristika poput toga da sadrže prirodno anaerobne bakterije u svom sastavu, imaju visoki sadržaj vode (4-8% suhe tvari u gnojnici) koja služi kao otapalo za druge tvari i omogućuje dobro miješanje s drugim supstratima te onaj ne manje važniji dio da su jeftini i lako dostupni. (Al Seadi i sur., 2008.)

2.2. Parametri procesa anaerobne digestije

Kako bi se proces anaerobne digestije (bez prisutnosti kisika) mogao odvijati nesmetano, uz važnu dimenziju samog digestora i prisutni tlak u njemu, potrebno je pratiti sljedeće parametre koji su ključni za nastanak bioplina: temperatura, pH vrijednost, hidrauličko vrijeme zadržavanja, C:N omjer te koncentracije amonijaka i hlapivih masnih kiselina (Hassan i sur., 2012.).

2.2.1. Temperatura

Tijekom cijelog procesa bitno je održavati optimalnu temperaturu za rast i aktivnost mikroorganizama unutar digestora. Duljina trajanja anaerobne digestije u neposrednoj je korelaciji sa temperaturom na kojoj se postupak odvija. Temperature se mogu podijeliti na tri zone: psihrofilnu, mezofilnu i termofilnu zonu kako je prikazano u Tablici 1. (Al Seadi i sur., 2008.).

Tablica 1. Utjecaj temperature na duljinu trajanja procesa

Temperaturna zona	Procesna temperatura	Minimalno vrijeme trajanja procesa
Psihrofilno	< 25 °C	70-80 dana
Mezofilno	30-42°C	30-40 dana
Termofilno	43-55°C	15-20 dana

Izvor: Al Seadi i sur., 2008.

Termofilna temperaturna zona rezultira bržim kemijskim reakcijama što upućuje na veću učinkovitost proizvodnje metana za koju je potrebna veća potrošnja energije kako bi se postigle temperature karakteristične za tu temperaturnu zonu rada. Termofilne bakterije su osjetljive na variranja temperature od +/- 1°C, te im je potrebno duže vrijeme da se prilagode novonastalim uvjetima i dosegnu maksimalnu proizvodnju metana. Mezofilne bakterije manje su osjetljive i podnose fluktuacije temperature od +/- 3°C bez znatnih smetnji u proizvodnji bioplina stoga se najčešće sami procesi proizvodnje bioplina dovijaju u mezofilnoj temperaturnoj zoni (Al Seadi i sur., 2008).

2.2.2. pH vrijednost

Zbog osjetljivosti mikroorganizama na promjene pH, izuzetno je bitno pratiti ga tijekom cijelog procesa. Dvije su skupine bakterija najzastupljenije u anaerobnoj digestiji: acidogene i metanogene. Metanogene bakterije najosjetljivije su na nizak pH jer kiseli uvjeti imaju inhibirajući učinak na njihov rast (Verma, 2002.). Učinkovitost rada metanogenih bakterija direktno je povezan sa nastalom količinom bioplina, odnosno niski pH utječe na rezultat nastanka manje količine bioplina (Comino i sur., 2012.). Optimalni raspon pH za acidogenezu je oko 5,5-6,5 dok je za metanogenezu 6,5-7,5 (Hassan i sur., 2012.). Radni pH za kombinirane kulture mikroorganizama je 6,8–7,4, pri čemu je optimalan pH=0 (neutralan). Budući da se metanogeneza smatra korakom koji bitno utječe na brzinu procesa, potrebno je održavati pH digestora blizu neutralnog (Bajpai, 2017.).

2.2.3. Hidrauličko vrijeme zadržavanja

Hidrauličko vrijeme zadržavanja (HRT, odnosno hydraulic retention time) prosječni je vremenski interval zadržavanja supstrata u digestoru. Povećanje volumena unesene organske tvari skratiti će hidrauličko vrijeme zadržavanja, taj odnos vidljiv je u slijedećoj jednadžbi (1) (Jaređić, 2017.):

$$\text{HRT} = \frac{V_r}{V} \quad (1)$$

Mjerna jedinica za HRT je (dan). V_r je volumen digestora (m^3), dok V predstavlja volumen supstrata (organske tvari) unesenog u jedinici vremena ($\text{m}^3 \text{ dan}^{-1}$).

Vrijeme zadržavanja sadržaja u digestoru mora biti dovoljno dugo kako bi se osiguralo da je količina bakterija u obrađenom ostatku (digestatu) manja od novo nastalih bakterija koje se nalaze u dijelu supstrata koji ostaje u digestoru. Vrijeme koje je potrebno za razmnožavanje bakterija je 10 ili više dana. Kratko vrijeme zadržavanja u digestoru omogućava preradu veće količine supstrata, no to rezultira manjim prinosom plina. Da bi se postigao željeni maksimalan prinos na bioplinu, potrebno je osigurati uvjete za potpunu razgradnju supstrata za što je potrebno dugo hidrauličko vrijeme zadržavanja (Al Seadi i sur., 2008.).

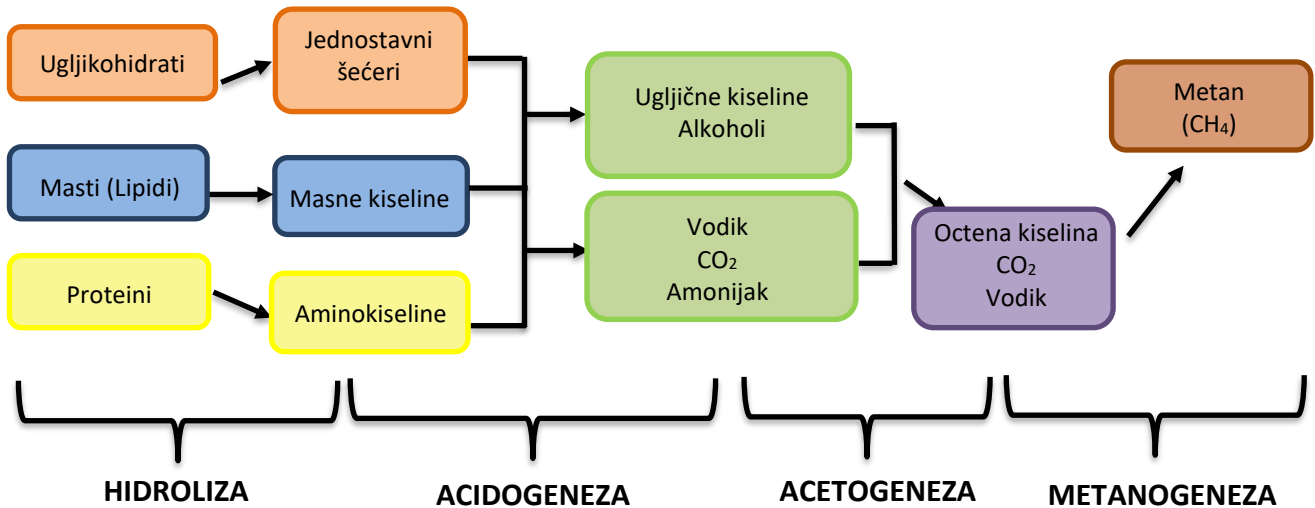
2.2.4. Amonijak i hlapive masne kiseline

Amonijak (NH_3) koji nastaje razgradnjom proteina iz organskih tvari može uzrokovati povećanje pH vrijednosti, dok akumuliranje hlapivih masnih kiselina (acetat, propionat, butirat, laktat) u supstratu snižavaju pH vrijednost (Al Seadi i sur., 2008.). Nastali amonijak ima važnu ulogu kao pufer (Hassan i sur., 2012). koji se opire velikim promjenama pH vrijednosti koje donose nestabilnost u procesu. Neravnomjeran C:N omjer (udio ugljika i dušika u organskoj komponenti) rezultirati će oslobađanjem velike količine NH_3 te prekomjernog nakupljanja hlapivih masnih kiselina koje su inhibitori u procesu anaerobne digestije (Matheri i sur., 2018.). Visoke koncentracije NH_3 dovodi do niže proizvodnje bioplina te može rezultirati i emisijom amonijaka iz efluenta (Zhang i sur., 2014.).

Miješanje u određenim intervalima također je potrebno zbog učinkovitosti iskorištenja supstrata i njegove dostupnosti mikroorganizmima.

2.3. Faze anaerobne digestije

Četiri su glavne faze u procesu nastanka bioplina: hidroliza, acidogeneza, acetogeneza i metanogeneza. Na slici 1.2. je prikazana svaka faza te za nju karakteristični raspad pojedinih organskih molekula (Al Seadi i sur., 2008.).



Slika 2. Shematski prikaz anaerobne digestije

Izvor: Al Seadi i sur., 2008.

1. HIDROLIZA

Hidroliza je prva faza digestije kod koje se organski supstrat razlaže na jednostavnije komponente. Visoki udio ugljikohidrata potiče rast bakterija koje stvaraju kiselinu, ali ima negativan učinak na bakterije koje proizvode metan (Hanson, 1982.) Hidrolitičke bakterije luče hidrolitičke enzime i transformiraju organske makromolekule u jednostavne i topljive spojeve kako je prikazano (Omerdić, 2020.):

Ugljikohidrati $\xrightarrow{\text{Celulaze, celobiaz, ksilanaze, amilaze}}$ (polisaharidi) jednostavni šećeri

Lipidi $\xrightarrow{\text{lipaze}}$ masne kiseline, glicerol

Proteini $\xrightarrow{\text{proteaze}}$ aminokiseline

2. ACIDOGENEZA

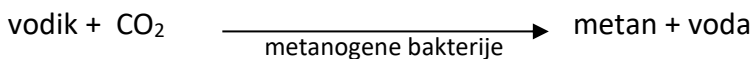
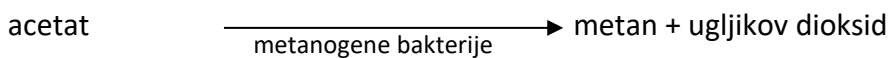
Produkti hidrolize (jednostavni šećeri, aminokiseline i masne kiseline) razgrađuju se na acetat, ugljikov dioksid i vodik (70%) te na hlapljive masne kiseline i alkohole (30%) (Omerdić, 2020.).

3. ACETOGENEZA

Acetogeni mikroorganizmi pretvaraju dugolančane masne kiseline i alkohole u acetat, CO₂ i vodik. (Hassan i sur., 2012.). Tijekom ovog procesa nastaje velika količina vodika koji uzrokuje povećanje parcijalnog tlaka u digestoru, što posljedično inhibira rad metabolizma acetogenih bakterija (Omerdić, 2020.). Stoga je održavanje niskog parcijalnog tlaka neophodno da bi acetogene reakcije bile termodinamički povoljne (Hassan i sur., 2012.).

4. METANOGENEZA

U četvrtoj fazi karakteristični su metanogeni mikroorganizmi koji tvore metan iz acetata, CO₂ i vodika (Hassan i sur., 2012.). Brzina metanogeneze ovisi o vrsti i sadržaju organske tvari koja je prisutna u procesu anerobne digestije (Desai i sur., 1994.). 70 % metana nastaje iz acetata (octena kiselina), dok ostalih 30 % nastaje pretvorbom iz vodika i CO₂, kako je opisano u jednadžbi (Omerdić, 2020.):



Procesi metanogeneze i acetogeneze odvijaju se paralelno kao rezultat simbiotskog djelovanja bakterija tih dviju grupa organizama (Omerdić, 2020.).

Stacionarno stanje u anaerobnom digestoru postiže se kada pH, kemijska potrošnja kisika (KPK) u efluentu, suspendirane krute tvari u efluentu i dnevna proizvodnja plina ostaju konstantni (Hassan i sur., 2012.).

2.4. Produkti anaerobne digestije

Produkti koji nastaju tijekom procesa anaerobne digestije su bioplin i digestat (fermentirani ostatak). Prema Direktivi 2003/30EC, bioplin je plinsko gorivo koje se proizvodi od biomase i/ili od biorazgradivog dijela otpada, koje se može pročititi do kvalitete prirodnoga plina, da bi se koristilo kao biogorivo ili generatorski plin. Povećanje udjela metana u bioplinu važno je za proizvodnju energije putem kogeneracijskih sustava i smanjenje količine otpuštenog CO₂ (Hassan i sur., 2012.). U Tablici 2. prikazan je prosječan sastav bioplina (Al Seadi i sur., 2008.).

Tablica 2. Sastav bioplina

Spoj	Kemijski simbol	Udio (Vol.-%)
Metan	CH ₄	50-75
Ugljikov dioksid	CO ₂	25-45
Vodena para	H ₂ O	2(20 °C)-7 (40 °C)
Kisik	O ₂	<2
Dušik	N ₂	<2
Amonijak	NH ₃	<1
Vodik	H ₂	<1
Sumporovodik	H ₂ S	<1

Izvor: Al Seadi i sur., 2008.

Odsumporavanje je bitan proces uklanjanja sumporovodika iz bioplina. Sumporovodik zajedno s vodenom parom iz bioplina stvara sumpornu kiselinu koja djeluje korozivno na plinovode, ispušne cijevi i motore kogeneracije te je zbog toga potrebno provesti pročišćavanje bioplina procesima sušenja i odsumporavanja (Frida, 2023.).

Anaerobna digestija poznata je po stabilizaciji i uklanjanju organske tvari. Ipak, tijekom ovog procesa većina hranjivih tvari ostaje u digestatu. Prema istraživanju koje je proveo (Escalante i sur., 2017.) dobiven je digestat u omjerima N:P u iznosu 2:4. Iako ovaj digestat ima dobra svojstva za gnojidbu, no njegova izravna primjena na usjeve ima nedostatke, poput emisije amonijaka tijekom navodnjavanja i unošenja patogena u polja. Stoga, možemo zaključiti kako je potrebno kontrolirano korištenje digestata kao potencijalno gnojivo prema propisanim pravilima o gnojidbi.

2.3. Sirutka

Sirutka je tekući nusproizvod proizvodnje sira bogat bjelančevinama i laktozom s visokim vrijednostima biokemijske potrošnje kisika (BPK; 40-60 g L⁻¹) i kemijske potrošnje kisika (KPK; 50-80 g L⁻¹) (Tudor Kalit, M. i sur., 2019.) te velika biorazgradivost (oko 99%) (Comino i sur., 2012.). Zbog vrlo visokog organsko opterećenja (BPK i KPK) sirutka ima veliki potencijal onečišćenja kada bi ju se samo izravno odlagalo na kopno ili vodene tokove (Gelegenis i sur., 2007.). U prošlosti ljudi su sirutku koristili u hranidbi životinja, tek kasnije su je počeli iskorištavati u industrijskoj preradi za dobivanje novih proizvoda. Moguće je dobiti mnoge alternativne proizvode iz sirutke kao što su: kondenzirana sirutka ili sirutka u prahu, koncentrat proteina sirutke, laktoza i njeni derivati, sir skuta itd. (Dereli i sur., 2019.). Proteini sirutke su najvrjedniji proteini za ljudsko zdravlje (albumini i globulini). Lako su probavljivi i u potpunosti se iskorištavaju u ljudskom tijelu, zbog čega ih mnogo koriste sportaši. (Vučinić Dragana, 2022.). Albuminski sir kojeg nazivamo „skuta“ svježiji je i mekši sir slatkastog okusa (Tratnik, 2003.). U mliječnoj industriji nastaju dvije vrste sirutke: slatka ili kisela sirutka koje zaostaju nakon koagulacije mlijeka i uklanjanja mliječnog kazeina (Gelegenis i sur., 2007.). Ovisno o podrijetlu mlijeka i načinu prerade sirutke njezina pH vrijednost može biti u rasponu od : za slatku sirutku pH 5.8-6.6., srednje kisela sirutka pH 5- 5.8 te kisela sirutka pH > 5.0 (Narendra i sur., 2016.). U proizvodnji sira, na 100 L mlijeka nastati će 80-90 L sirutke (Božanić i sur., 2012.), odnosno od ukupne količine mlijeka dobiva oko 10 % sira, a ostalih 90 % je ostatak - sirutka (Ignjatović, 2016.).



Slika 3. Sir skuta

Izvor: Vlastita arhiva

2.3.1. Sastav sirutke

Oko 50 % suhe tvari mlijeka sadržano je u sirutki (Smithers, 2008.). Glavne komponente su: laktoza, proteini sirutke, koji gotovo u cijelosti prelaze u sirutku jer na njih ne utječe djelovanje kiseline ili enzima (Tratnik, 1998.), topljive mineralne tvari i vitamini B skupine (posebice riboflavin tj. vitamin B₂ od kojeg potječe žuto-zelena boja sirutke), dok se vitamin C razgradi već tijekom proizvodnje sira (Tratnik, 2003.).

Tablica 3. Sastojci suhe tvari i udjel proteina u sirutki

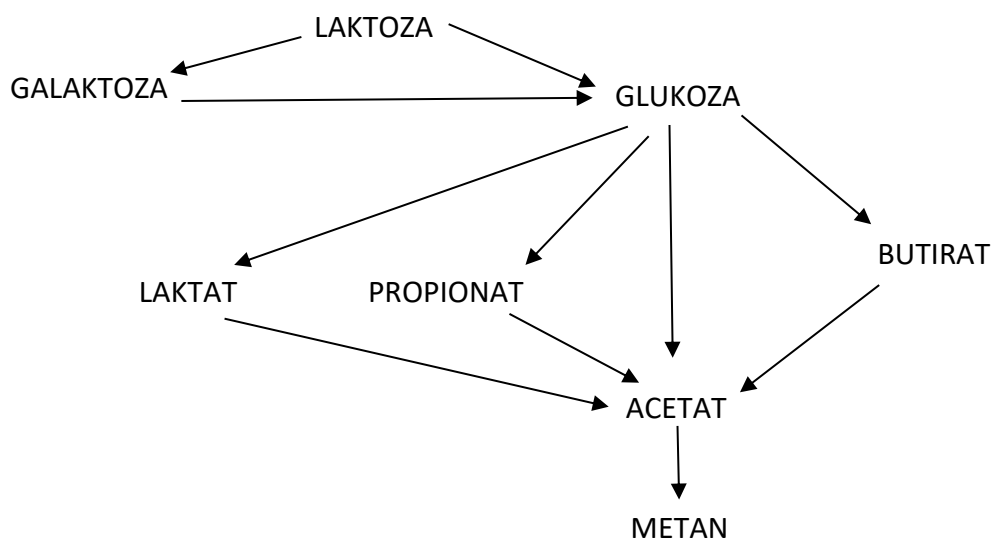
Sastojci suhe tvari	(g/100 mL)	(%) od ukupnih	Proteini sirutke	(%) od ukupnih
Laktoza	4,66	71,7	β-laktoglobulin	50
Proteini sirutke	0,91	14,0	α-laktalbumin	22
Mineralne tvari	0,50	7,7	imunoglobulini	12
Mliječne masti	0,37	5,7	Proteoza-peptoni	10
Ostalo	0,06	0,9	Albumin krvnog seruma	5
Ukupno	6,50	100,0	ostalo	1

Izvor: Tratnik, 1998.

Ovisno o proizvodnom procesu, kao ostatak proizvodnje sira može nastati kisela i slatka sirutka. Kisela sirutka ima veći sadržaj pepela i veću slanost, no niži sadržaj proteina od slatke sirutke (Dereli i sur., 2019.). Slatka sirutka sadrži veću količinu masti i laktoze dok kisela sirutka sadrži više mliječne kiseline i kalcija (Gregurek, 2015.). U sirutku prelaze gotovo sve topljive soli i mikroelementi iz mlijeka (Božanić i sur., 2008.). Više od 50 % soli sirutke čine NaCl i KCl, a ostatak su kalcijeve soli i to uglavnom fosfati (Siso, 1996.). U nekim slučajevima sirutka može sadržavati povećanu koncentraciju Na⁺ iona koji mogu postati štetni za učinkovit rad anaerobnog digestora (Gelegenis i sur., 2007.).

2.3.2. Sirutka kao potencijalna sirovina za anaerobnu digestiju

Sirutka je sirovina s velikim potencijalom za dobivanje metana koji u najvećoj mjeri nastaje digestijom šećera laktoze (Brown i sur., 2016.). Nastanak metana iz laktoze shematski je prikazan na Slici 4.



Slika 4. Shematski prikaz nastanka metana iz laktoze
Izvor: Brown i sur., 2016.

Visoka kemijska potrošnja kisika (KPK) uglavnom je posljedica prisutne visoke koncentracije laktoze koja je glavni sastojak u otpadnoj vodi iz mliječne industrije. Ispuštanje mliječnog otpada, poput sirutke, na tlo može imati negativan učinak na kemijsku i fizikalnu strukturu tla te smanjiti prinos usjeva i kontaminirati podzemne vode (Hassan i sur., 2012.). U mliječnoj industriji proizvode se velike količine sirutke u kratkom vremenu i zbog toga je izazovno čuvati i skladištiti sirutku, zato je jedno od rješenja da se sirutka stavlja odmah na anaerobnu digestiju (Brown i sur., 2016.). Slatka sirutka je lakše pokvarljiva, što također ovisi o pH- vrijednosti (Baković, 1972.) što upućuje na njenu pogodnu sredinu za razmnožavanje mikroorganizama koji prežive tijekom proizvodnje sira i dospijevaju u sirutku. Anaerobnom digestijom proizvede se bioplina koji se može koristiti za dobivanje toplinske energije potrebne za proizvodnju pare tijekom procesa proizvodnje sira u mliječnoj industriji (Gelegenis i sur., 2007.). U svom istraživanju Brown i sur., 2016., dobili su rezultate u kojima se uspostavilo da je kombinacija sirutke i stajskog gnoja (kodigestija) povećala proizvodnju bioplina za 78 % u usporedbi sa samom digestijom stajskog gnoja. Nešto slično dobio je i Desaiju i sur. (1994.) koristeći kombinaciju sirutke i gnoja peradi u anaerobnoj digestiji. Primjena anaerobne digestije za tretiranje sirutke ovisi o: fizikalno-kemijskom sastavu sirutke (organska tvar, smanjena lužnatost i tendencija brzog zakiseljavanja), izvoru inokuluma (visoki kapacitet pufera) i konfiguraciji digestora (recirkulacija efluenta) (Escalante i sur., 2017.). Svrha korištenja inokuluma je što posjeduje bakterijske kulture koje su ključne u procesu anaerobne digestije, te tako omogućuje brži razvoj samog procesa. Gledano u budućnost, sirutka se može smatrati kao visoko vrijedna energetska sirovina koja bi se mogla prerađivati u nove proizvode i oblike energije.

3. Materijali i metoda

3.1. Materijali

Za izradu ovog diplomskog rada koristila se sirutka dobivena u pilot pogonu Zavoda za mljekarstvo na Sveučilištu u Zagrebu Agronomski fakultet, proizvodnjom tri šarži sira mozzarella. Sirutka nastala kao nusproizvod tijekom proizvodnje mozzarelle korištena je za proizvodnju skute. U laboratoriju Zavoda za održive tehnologije i obnovljive izvore energije potom je istražen potencijal šest uzoraka sirutke prije (P) i poslije proizvodnje skute (N) za proizvodnju bioplina putem anaerobne digestije. U Tablici 4. prikazane su kratice bioreaktora i supstrata koji su se koristili. Inokulum potječe iz BP Agroproteinka d.d. Prednost ovog inokuluma je što već posjeduje bakterijske kulture koje su ključne u procesu anaerobne digestije, te tako omogućuje brži razvoj samog procesa.

Tablica 4. Kratice bioreaktora i supstrati unutar bioreaktora

Bioreaktor	Supstrati
I	Inokulum
I+1P	Inokulum + uzorak sirutke (1P)
I+2P	Inokulum + uzorak sirutke (2P)
I+3P	Inokulum + uzorak sirutke (3P)
I+1N	Inokulum + uzorak sirutke (1N)
I+2N	Inokulum + uzorak sirutke (2N)
I+3N	Inokulum + uzorak sirutke (3N)

3.1.1. Sadržaj vode

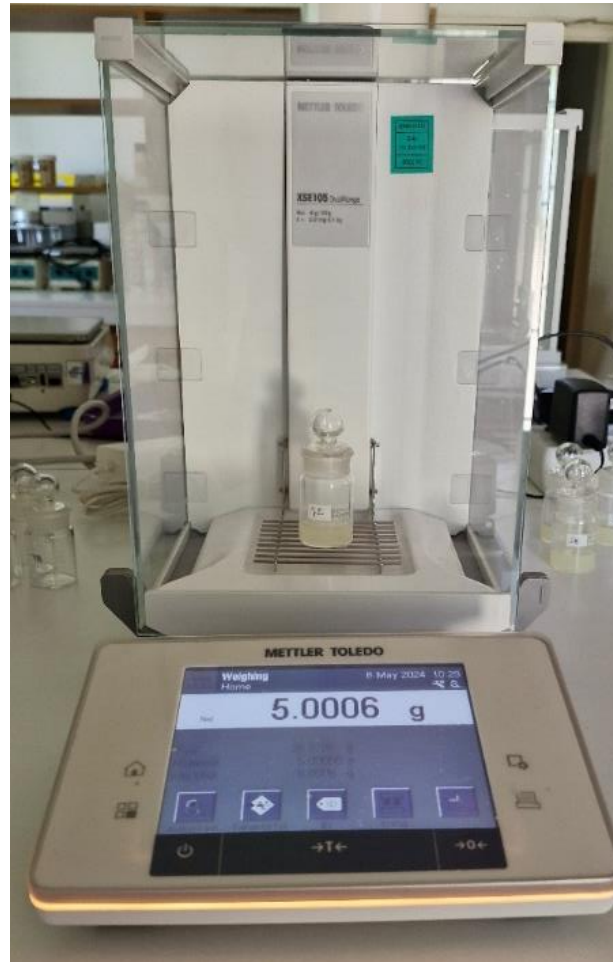
Određivanja sadržaja vode provedeno je u tri ponavljanja vaganjem približno 5 g uzorka za svaku frakciju. Tekuća frakcija uzoraka potom je osušena u laboratorijskoj sušnici (Memmert, Njemačka) na temperaturi od 105 °C tijekom 4 i pol sata do konstantne mase. Potom je sadržaj vode određen utvrđivanjem razlike između masa prema formuli (2) sukladno standardnoj metodi HRN EN 18134-2:2015.

$$\% \text{ vode} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (2)$$

m_1 - masa prazne posude (g)

m_2 - masa posude s uzorkom prije sušenja (g)

m_3 - masa posude s uzorkom nakon sušenja (g)



Slika 5. Vaganje uzorka na analitičkoj vagi

Izvor: Vlastita arhiva



Slika 6. Posudice s uzorcima pripremljene za sušenje
Izvor: Vlastita arhiva



Slika 7. Sušionik
Izvor: Vlastita arhiva

3.1.2. Sadržaj pepela

Analiza je provedena u tri ponavljanja za svaki uzorak, vaganjem približno oko 5 g uzorka u porculanski lončić. Uzorci su potom stavljeni u mufolnu peć (Nabertherm Controller B170, Njemačka) na temperaturu od 550 °C tijekom 5 i pol sati tj. do konstantne mase. Nakon izgaranja kao produkt potpunog izgaranja u porculanskom lončiću zaostao je pepeo. Potom se sadržaj pepela utvrđivao izračunavanjem razlike između masa prema formuli (3) sukladno standardnoj metodi HR EN ISO 18122:2015.

$$\% \text{ pepela} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (3)$$

m_1 - masa praznog porculanskog lončića (g)

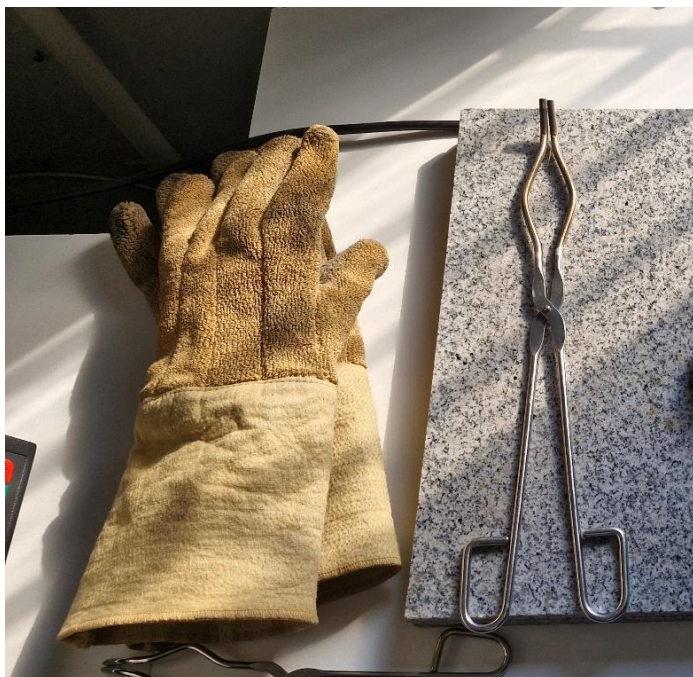
m_2 - masa porculanskog lončića s uzorkom prije spaljivanja (g)

m_3 - masa porculanskog lončića s uzorkom nakon spaljivanja (g)



Slika 8. Porculanski lončić za određivanje pepela

Izvor: Vlastita arhiva



a)



b)

Slika 9. Rukavice i velika klješta za stavljanje uzoraka u peć (a) i Mufolna peć (b)

Izvor: Vlastita arhiva

3.1.3. Određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK)

Kemijska potrošnja kisika (KPK) uzoraka sirutke provedena je prema standardnoj metodi (ISO 6060:1989). Zbog visoke vrijednosti KPK, uzorci su bili razrijeđeni kako bi se mogla provesti analiza.



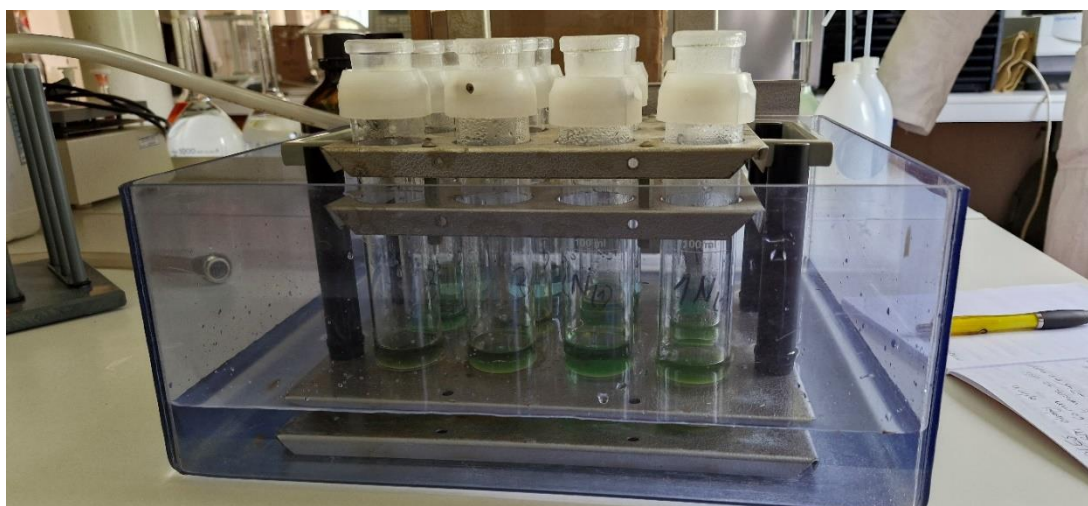
Slika 10. Reagensi za KPK (kalijev dikromat, srebrov sulfat-sumporna kiselina, amonij željezo(II) sulfat, indikator ferroin)

Izvor: Vlastita arhiva



Slika 11. KPK titrirajući reaktor za zagrijavanje

Izvor: Vlastita arhiva



Slika 12. Hlađenje uzoraka u vodenoj kupelji

Izvor: Vlastita arhiva

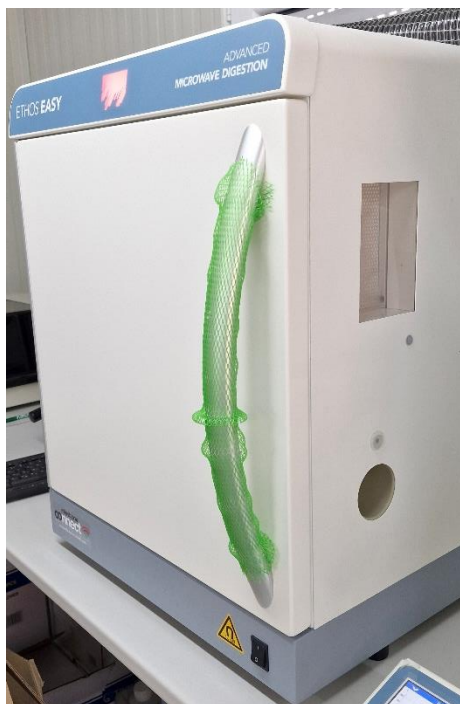
3.1.4. Udio makroelemenata (natrij, kalij, kalcij i magnezij) i udio mikroelemenata (željezo i bakar)

Udio makroelemenata određen je prema standardnoj metodi HRN EN ISO 16968:2015, dok je udio mikroelemenata određen sukladno metodi HRN EN ISO 16967:2015 koristeći atomski apsorpcijski spektrometar (Perkin Elmer AAnalyst 400, SAD), uz prethodnu zatvorenu digestiju uzoraka u mikrovalnom sustavu za zatvorenu digestiju (Milestone, Italija).



Slika 13. Priprema uzoraka za mikrovalnu digestiju

Izvor: Vlastita arhiva



a)



b)

Slika 14. Mikrovalni sustav za zatvorenu digestiju (a,b)

Izvor: Vlastita arhiva

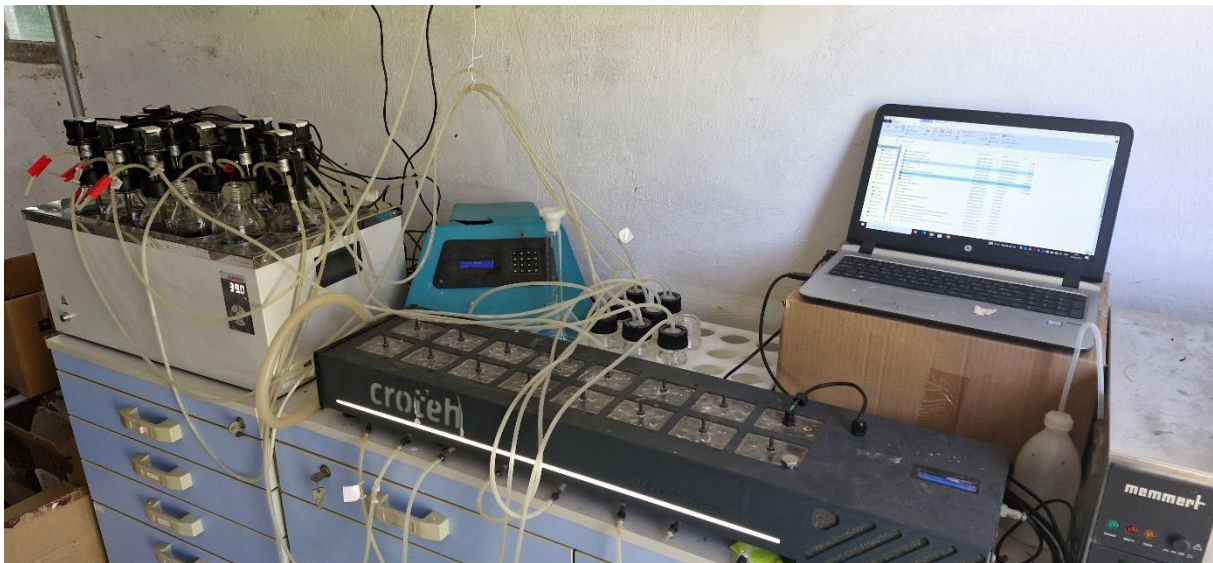


Slika 15. Atomski apsorpcijski spektrometar (lijevo) i lampe (desno)

Izvor: Vlastita arhiva

3.1.5. Utvrđivanje bioplinskog i biometanskog potencijala

Proces anaerobne digestije proveden je u laboratorijskom bioreaktoru (CROTEH) pri temperaturi od 39°C, uz retencijsko vrijeme od 24 dana i 60 okretaja/min. Eksperiment je proveden u tri ponavljanja za svih šest uzoraka uz praćenje produkcije bioplina (mL g⁻¹ s.tv.) i biometana (mL g⁻¹ s.tv). Na posljepku su dobiveni prinosi u uzorcima uspoređeni.



Slika 16. Laboratorijski bioreaktor (CROTEH)

Izvor: Vlastita arhiva



Slika 17. Uzorci na anaerobnoj digestiji pri 39 °C

Izvor: Vlastita arhiva

3.2. Metoda - anaerobna digestija

Anaerobna digestija uzoraka sirutke odvijala se u laboratorijskom bioreaktoru (CROTEH) tijekom 24 dana pri temperaturi od 39 °C. Uzorak sirutke miješao se sa inokulom, te je neutralna atmosfera u bioreaktoru postignuta dodavanjem dušika (N_2) kao inertnog plina. Nastali bioplin pročišćavao se pomoću otopine NaOH koja na sebe veže CO_2 te na taj način omogućuje dobivanje čistog biometana. S obzirom na aktivnost mikroorganizama, neki procesi su završili i prije 19. dana, no radi boljeg grafičkog prikaza sve je prikazano u tom vremenskom intervalu.



a)



b)

Slika 18. Boca sa dušikom (a) i otopina NaOH (b)

Izvor: Vlastita arhiva

4. Rezultati i rasprava

4.1. Udio vode i suhe tvari, udio pepela i vrijednosti pH

U Tablici 5. prikazani su rezultati provedenih analiza za određivanje sadržaja vode i pepela, prisutne suhe tvari te vrijednosti pH za pojedini uzorak.

Tablica 5. Udio vode i suhe tvari, udio pepela i vrijednosti pH za uzorke sirutke

Uzorak	Udio vode (%)	Suha tvar (%)	Pepeo (%)	pH
1P	92.63±0.013 ^a	7.37±0.013 ^a	0.68±0.039 ^b	5.77±0 ^a
2P	92.59±0.047 ^a	7.42±0.047 ^a	0.67±0.074 ^b	5.79±0 ^a
3P	92.58±0.086 ^a	7.43±0.086 ^a	0.58±0.056 ^b	5.74±0.006 ^a
1N	92.05±0.961 ^a	7.95±0.961 ^a	1.06±0.096 ^a	5.57±0.006 ^c
2N	92.39±0.035 ^a	7.61±0.035 ^a	1.06±0.01 ^a	5.56±0.012 ^d
3N	92.31±0.037 ^a	7.69±0.037 ^a	1.13±0.081 ^a	5.57±0 ^b

*P-uzorci prije proizvodnje skute

*N- uzorci poslije proizvodnje skute

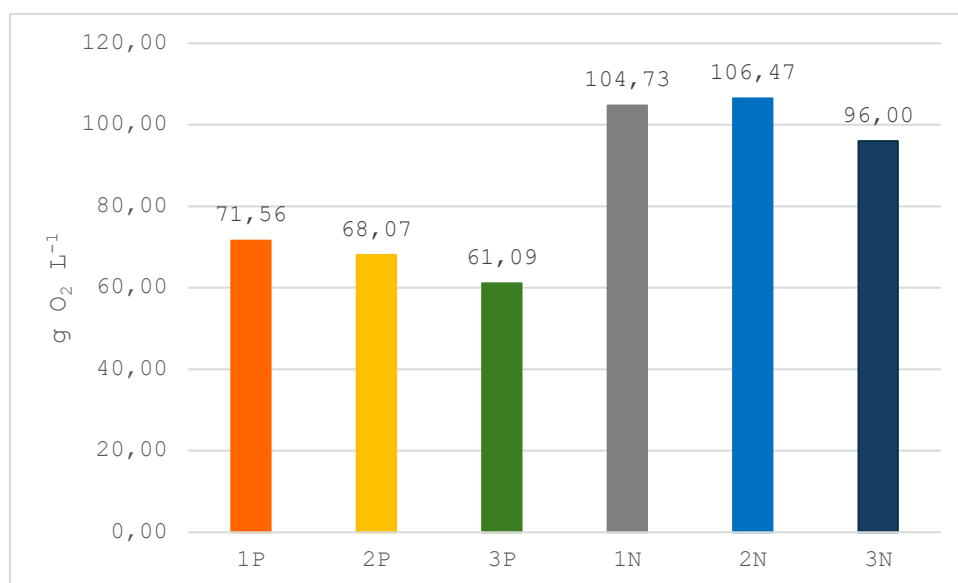
S obzirom da su svi uzorci sirutke u tekućem agregatnom stanju, takvi su se i analizirali. Iz Tablice 5., vidljivo je da uzorci imaju velik udio vode i to iznad 92 %. Uzorci uzeti nakon proizvodnje skute (N) bilježe smanjenje udjela vode dok se samim time povećava udio suhe tvari. U uzorku 1N najmanji je udio vode od 92,05 % , ali i najveći udio suhe stvari od 7,95 %. Određena količina vode iskorištena je u proizvodnji sira skute te je samim time i opravdano smanjenje udjela vode u uzorcima sirutke nakon proizvodnje skute. Voda je važna u prijenosu hranjivih tvari te normalnom rastu i razvoju bakterija u svim fazama anaerobne digestije, osobito u fazi hidrolize. U slučaju manjka vode, usporava se rad metanogenih bakterija, a kod viška vode dolazi do problema razgradnje organske tvari (Desai i sur., 1994.). Najveći udio vode od svih istraživanja uzoraka prije proizvodnje skute zabilježen je u 1P uzorku u iznosu 92,63 %.

Udio pepela u povećanom je postotku u uzorcima sirutke nakon proizvodnje skute. Sadržaj pepela označava količinu anorganskog ostatka koji je rezultat potpunog sagorijevanja biomase. U udjelu pepela najviše su sadržani minerali. Najveći udio pepela sadržan je u uzorku 3N sa 1,13 % pepela. Najveća razlika udjela pepela između uzoraka prije i poslije proizvodnje skute zamijećena je u uzorcima 3P i 3N te razlika bilježi 0,55 %.

pH vrijednost sirutke nakon proizvodnje skute se smanjila i s početnih vrijednosti 5,737-5,77 smanjila na 5,564-5,574. Niske vrijednosti pH česti su problem kod skladištenja sirutke ili iskorištenja u bioplinskom postrojenju budući se sirutka jako brzo zakiseljava s obzirom na prisutne bakterije koje dolaze iz mlijeka (Dereli i sur., 2019.).

4.2. Kemijska potrošnja kisika (KPK)

Više koncentracije KPK u uzorku predstavljaju veću količinu organskog materijala koji može oksidirati jer KPK predstavlja količinu kisika potrebnu za oksidaciju organske ili anorganske tvari. Ukoliko se u okoliš ispusti otpad s visokim koncentracijama organske tvari, kao posljedica može doći do preopterećenja ekosustava organskom tvari, odnosno dolazi do eutrofikacije. U grafikonu 4.2.1. prikazani su iznosi KPK u $\text{g O}_2 \text{ L}^{-1}$ za svaki analizirani uzorak sirutke.

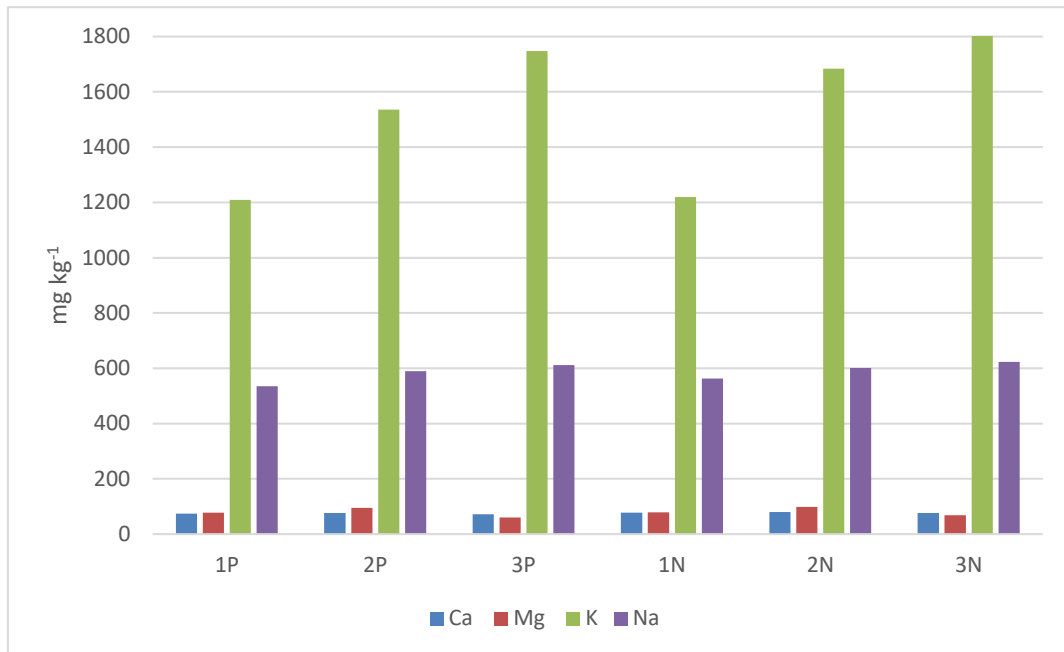


Grafikon 4.2.1. Kemijska potrošnja kisika (KPK) izražena u $\text{g O}_2 \text{ L}^{-1}$

Iz grafikona je vidljiv trend povećanja vrijednosti KPK za uzorke koji su uzeti nakon proizvodnje skute. Najmanji KPK bilježi uzorak 3P ($61,09 \text{ g O}_2 \text{ L}^{-1}$) dok najveći iznos KPK ima uzorak 2N ($106,47 \text{ g O}_2 \text{ L}^{-1}$). Uzorci uzeti nakon proizvodnje skute imaju povećani KPK i to za uzorak 1N : KPK iznosi $104,73 \text{ g O}_2 \text{ L}^{-1}$, za uzorak 2N: $106,47 \text{ g O}_2 \text{ L}^{-1}$ te za uzorak 3N; $96,00 \text{ g O}_2 \text{ L}^{-1}$. Pri niskim vrijednostima KPK postoji rizik od niske metaboličke aktivnosti mikroorganizama te vrlo niske količine proizvedenog bioplina. Nasuprot tome, ako su vrijednosti KPK sirutke vrlo visoke, to će uzrokovati preopterećenje supstrata u kojemu se onda akumuliraju međuprodukti, što na kraju rezultira inhibicijom procesa anaerobne digestije. Iz ovih rezultata vidi se opravdana potreba za zbrinjavanjem ovakvog otpada (otpadna sirutka) upravo zbog velikog utjecaja organskih ostataka na okoliš koji se nalaze u otpadu.

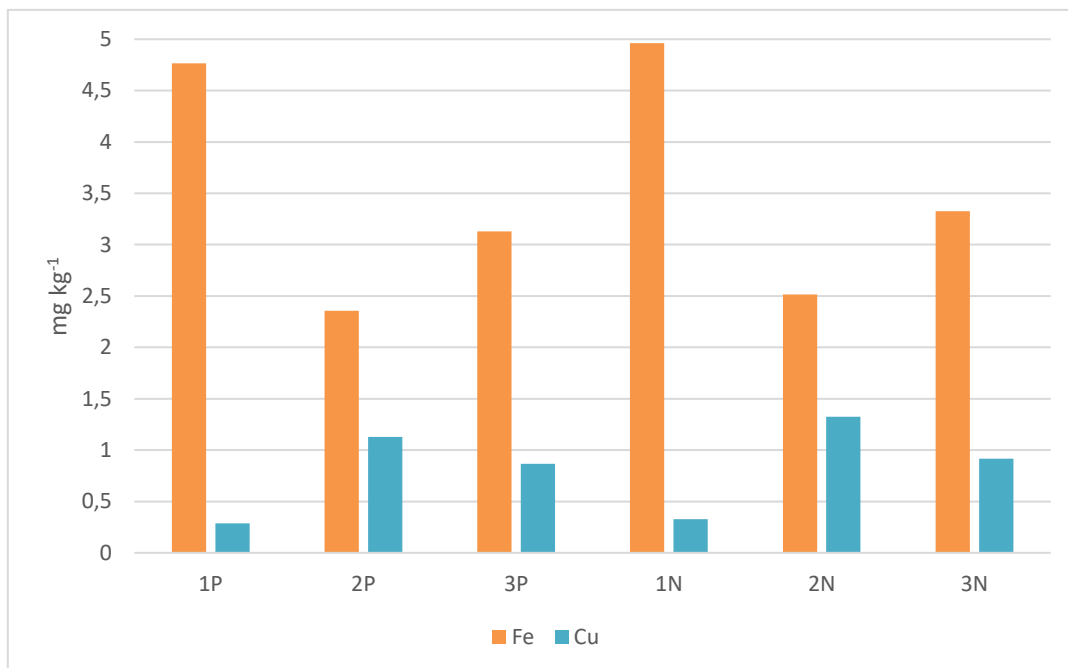
4.3. Udio makroelemenata (natrij, kalij, kalcij i magnezij) i udio mikroelemenata (željezo i bakar)

Udio makroelemenata zajedno s mikroelementima igra važnu ulogu u aktivnosti i radu mikroorganizama koji su ključni za anaerobnu digestiju. U grafikonu 5.3.1. prikazane su vrijednosti zastupljenih makroelemenata za svaki ispitivani uzorak sirutke.



Grafikon 4.3.1. Udio makroelemenata u uzorcima sirutke (mg kg⁻¹)

Iz grafičkog prikaza vidljivo je da je kalij (K) najzastupljeniji u svakom uzorku u koncentracijama preko 1200 mg kg⁻¹. Drugi po redu najzastupljeniji makroelement je natrij (Na), a najmanje zastupljeni su kalcij (Ca) i magnezij (Mg). Kod uzoraka sirutke nakon proizvodnje skute došlo je do porasta količine kalcija. U uzorcima 2P i 2N došlo je do najveće razlike u koncentracijama kalija i to za 148 mg kg⁻¹, dok je najmanja razlika od samo 11 mg kg⁻¹ zabilježena u uzorcima 1P i 1N. Najmanja koncentracija kalcija je u 3P uzorku (71,39 mg kg⁻¹), dok je najveća u 2N (80,23 mg kg⁻¹).

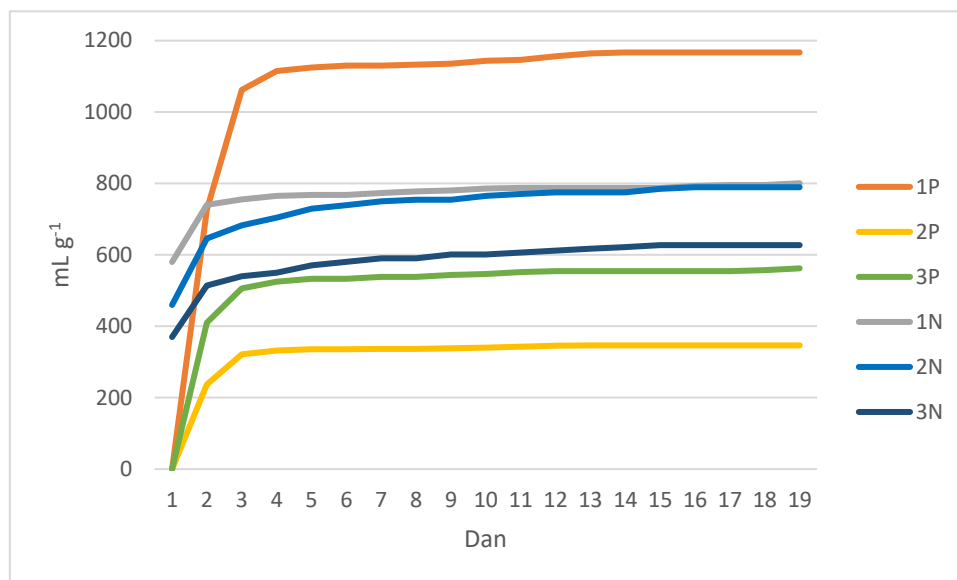


Grafikon 4.3.2. Udio mikroelemenata u uzorcima sirutke (mg kg⁻¹)

U grafikonu 4.3.2 prikazani su zastupljeni mikroelementi u ispitivanim uzorcima sirutke. Istraživala se prisutna koncentracija željeza (Fe) i bakra (Cu). U svim uzorcima zabilježena je prisutnost ovih mikroelemenata, ali porast koncentracija bilježi se u uzorcima uzetima nakon proizvodnje skute. Najzastupljenije je željezo, te ga je najviše bilo u uzorku 1N u koncentraciji od 4,96 mg kg⁻¹. Najmanja količina željeza zabilježena je u 2P uzorku (2,36 mg kg⁻¹). Bakar je najviše prisutan u uzorku 2N (1,33 mg kg⁻¹), dok ga najmanje ima u uzorku 1P (0,29 mg kg⁻¹).

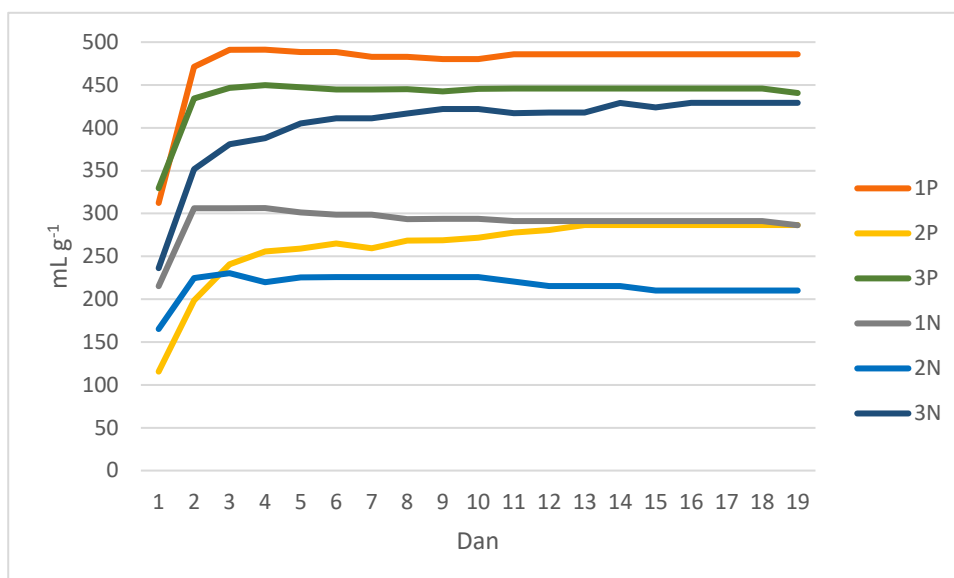
4.4. Udio proizvedenog bioplina i biometana

Analiza dobivenih rezultata prikazana je u grafikonima 4.4.1.-4.4.5. koji prikazuju prinose bioplina i biometana kroz hidrauličko vrijeme zadržavanja od 19 dana.



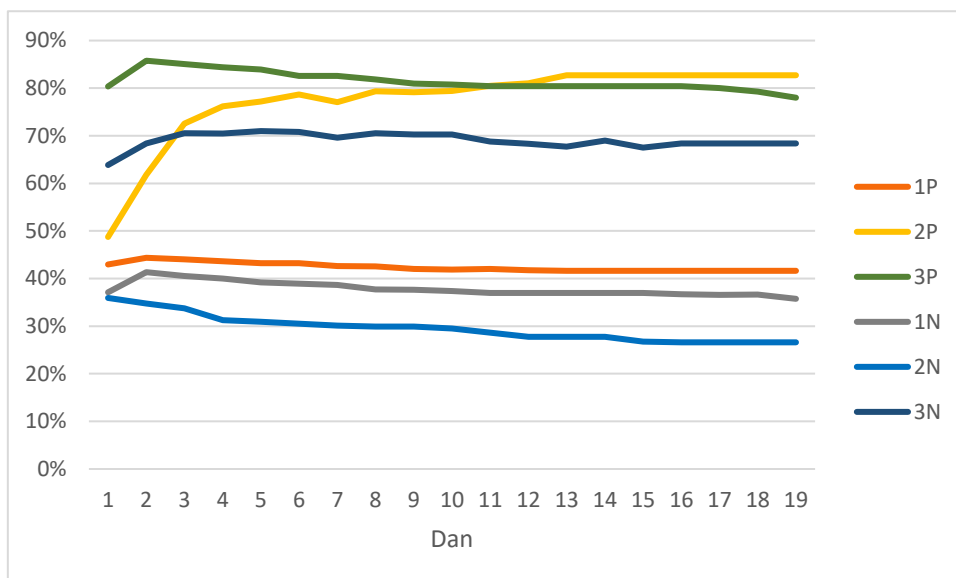
Grafikon 4.4.1. Prinos bioplina u uzorcima prije (P) i poslije (N) proizvodnje skute tijekom 19 dana (mL g^{-1})

U grafikonu 4.4.1. prikazani su prinosi bioplina u uzorcima prije i poslije proizvodnje skute. Ono što se može zamijetiti na prvi pogled jest velika aktivnost proizvodnje bioplina u početnim danima, kod svakog uzorka se vidi porast krivulje. Samo kratko nakon tog početka, dolazi do stabilizacije procesa gdje nema velikih oscilacija u porastu koncentracije bioplina što je vidljivo na krivuljama koje bivaju paralelne i usporedne sa osi x. Uzorci 2P i 3P stabilizaciju procesa prema grafikonu postigli su nakon 3. dana anaerobne digestije. Ostali uzorci su stabilizaciju postigli nakon 4. dana digestije, čak i za uzorak 2N nakon 5. dana digestije. Proizvodnja bioplina raste do određenog trenutka kada proces dođe do maksimalne točke stvaranja bioplina. Tada prestaje rad mikroorganizama jer su iskoristili svu organsku tvar koja je bila prisutna u supstratu. Kod uzoraka uzetih prije proizvodnje skute (1P, 2P i 3P) vrijeme stagnacije sustava dolazi već oko 13. ili 14. dana procesa, dok kod uzoraka uzetih nakon proizvodnje skute s obzirom na povećane koncentracije određenih organskih tvari, vrijeme stagnacije započinje tek oko 16. dana. Najveći udio proizvedenog bioplina ima uzorka 1P sa $1166,99 \text{ mL g}^{-1}$ proizvedenog bioplina. Od uzoraka uzetih nakon proizvodnje skute, 1N ima najveći udio proizvedenog bioplina u koncentraciji od $795,59 \text{ mL g}^{-1}$. Najmanje proizvedenog bioplina bilo je u uzorku 2P svega $346,45 \text{ mL g}^{-1}$.



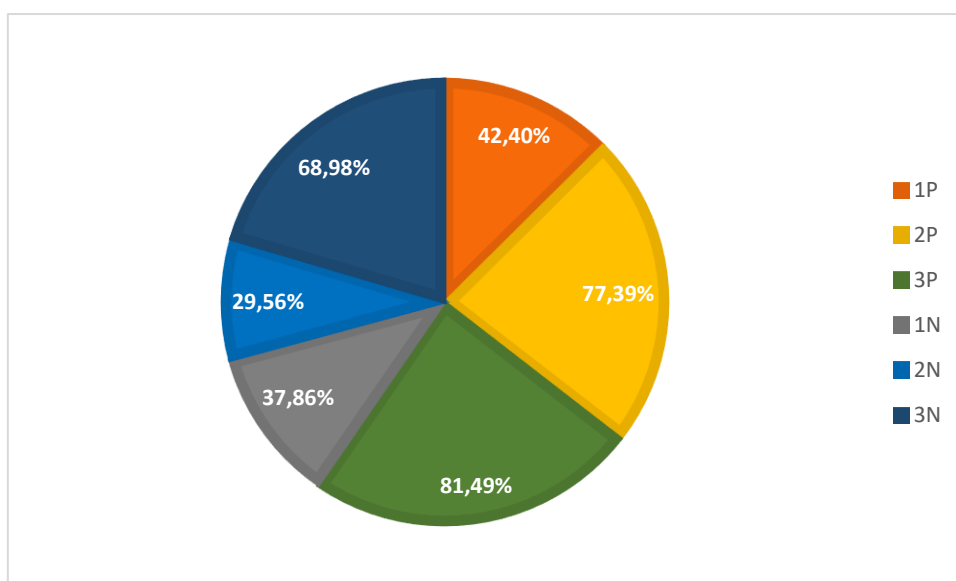
Grafikon 4.4.2. Prinos biometana u uzorcima prije i poslije proizvodnje skute tijekom 19 dana (mL g^{-1})

U grafikonu 4.4.2. prikazane su krivulje razvoja biometana za pojedini ispitivani uzorak. Prinos biometana u pojedinom uzorku ovisan je o nečistoćama u nastalom bioplina. Najveća razlika u početnom i konačnom iznosu koncentracije biometana vidljiva je u 3N uzorku, razlika od $192,96 \text{ mL g}^{-1}$. Najviše biometana nastalo je u 1P uzorku ($485,82 \text{ mL g}^{-1}$) dok je najmanja koncentracija zabilježena u 2N uzorku ($210,06 \text{ mL g}^{-1}$). Također kao i kod proizvodnje bioplina, u početnim danima imamo nagli porast nastanka biometana koji s vremenom prelazi u stacionarnu fazu dok ne dosegne svoj maksimum pročišćenja. Uzorci 2P, 2N i 3N vremenski su najdulje trajali dok nisu dosegli stacionarno stanje. 2P uzorku bilo je potrebno 13 dana dok 2N i 3N uzorcima čak od 15 do 16 dana kako bi dosegli stacionarno stanje.

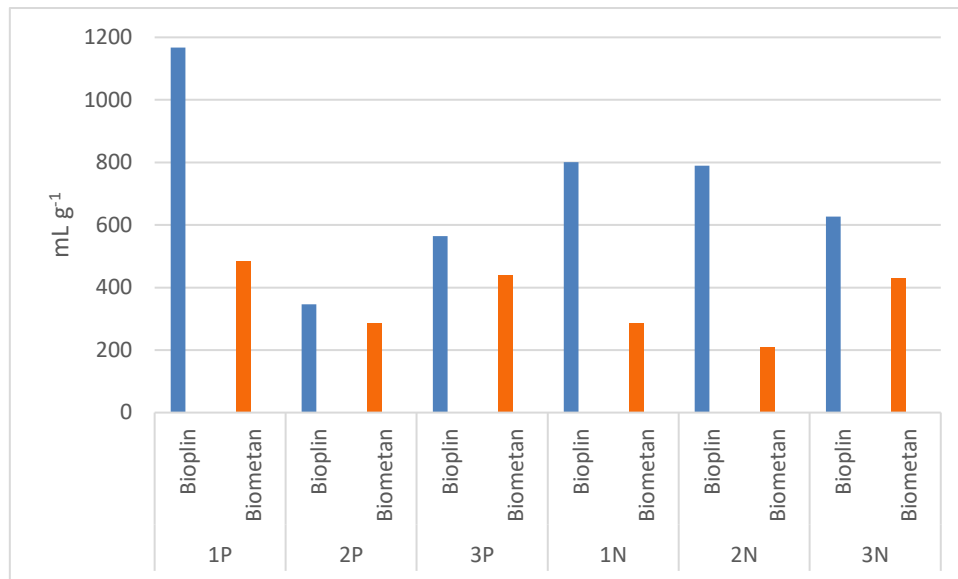


Grafikon 4.4.3. Udio metana u bioplinu u uzorcima sirutke prije i nakon proizvodnje skute (%)

Grafikon 4.4.3. predstavlja udio metana u bioplinu izražen u postocima. U uzorcima 2P i 3N jedino je zabilježen rast postotka nastalog metana u bioplinu. Za 2P uzorak sa 48,74 % na 82,71 %, dok je za uzorak 3N sa 63,86 % na 68,41 %. U svim ostalim uzorcima zabilježen je pad postotka prisutnog metana što je vidljivo i iz krivulja koje nakon početnog rasta naglo krenu padati. Krivulja uzoraka 2N je od samog početka krenula padati te se nakon 19 dana spustila na 26,61 % što je najmanji postotak udjela metana od svih uzoraka. Iz grafikona 4.4.4. može se vidjeti prosječni udio metana u bioplinu koji je najveći kod uzorka 3P (81,49 %).



Grafikon 4.4.4. Prosječni udio metana u bioplinu (%)



Grafikon 4.4.5. Ukupni bioplinski i biometanski potencijal u uzorcima sirutke prije i nakon proizvodnje skute (mL g⁻¹)

U prikazanom grafikonu 4.4.5. najveći bioplinski potencijal ima uzorak 1P (1166,99 mL g⁻¹) te nakon njega uzorak 1N (795,59 mL g⁻¹). Najmanji bioplinski potencijal ima uzorak 2P (346,45 mL g⁻¹) te nakon njega uzorak 3P (564,73 mL g⁻¹). Biometanski potencijal najviše je zabilježen u uzorku 1P (485,82 mL g⁻¹) i 3P (440,46 mL g⁻¹), dok je najmanji u uzorcima 2N (210,06 mL g⁻¹) i 1N (286,19 mL g⁻¹). Iz grafikona se jasno uočava razlika potencijala kod svakog uzorka, gdje je potencijal bioplina uvijek veći od biometanskog potencijala. Ta činjenica nam govori o prisutnim nečistoćama u bioplinau te kako bioplin jest smjesna različitih plinova i sam po sebi već ima dovoljni energetski potencijal koji se može iskoristiti i iz sirovine kao što je sirutka.

5. Zaključak

Na temelju provedenog istraživanja vidljivo je kako sirutka nakon proizvodnje skute ima veći sadržaj vode i pepela, veći udio makro i mikroelemenata te veću koncentraciju KPK. Isto tako, pH vrijednosti sirutke nakon proizvodnje skute se smanjuju što govori kako u slučaju zbrinjavanja takve sirutke postoji kiseli medij koji je potrebno prilagoditi mikroorganizmima kako bi mogli obavljati svoje funkcije unutar procesa anaerobne digestije. Najbolje rješenje za korištenje sirutke u bioplinskim postrojenjima je implementacija ko-digestije, odnosno uz sirutku korištenje i sirovine lužnatih svojstva kako bi se stvorili optimalni uvjeti za rast i aktivnost mikroorganizama. S obzirom na prosječne udjele metana u bioplinu (%) koji su prikazani, vidljiva je mogućnost korištenja sirutke nakon proizvodnje skute kao vrijedne sirovine za proizvodnju bioplina koji sadrži visoke koncentracije metana. Prosječni udio metana u bioplinu za jedan od uzoraka uzet nakon proizvodnje skute bilježi 68,98 % biometana, što može opravdati korištenje sirutke za proizvodnju bioplina i biometana. Ono što također treba istaknuti jest vrijeme hidrauličkog zadržavanja koje je u ovom istraživanju iznosilo 19 dana. Podaci kemijske potrošnje kisika pokazuju kako su uzorci s najvišom KPK vrijednosti dali najveći prinos bioplina.

Nakon provedenog istraživanja, može se utvrditi da je sirutka vrijedna sirovina koja se može iskoristiti u procesu anaerobne digestije te na taj način omogućiti zbrinjavanje velikih količina koje nastaju u mliječnoj industriji. Na ovaj način, sirutka umjesto otpada postaje kvalitetan izvor energije, koji doprinosi čistijem okolišu i proizvodnji jeftinijeg neovisnog obnovljivog izvora energije - biometana.

6. Popis literature

1. Al Seadi, T., Rutz, D., Prassl, H., Köttner, M., Finsterwalder, T., Volk, S., Rainer, J. (2008.). Priručnik za bioplin. Biogas for Eastern Europe. Nacionalni dodatak EIHP.
2. Bajpai, P. (2017.). Process Parameters Affecting Anaerobic Digestion. SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology, 13–27.
3. BAKOVIĆ, D. (1972.): Održivost sirutke, *Mljekarstvo*, 22 (11), 249-253.
4. Brown, N., Güttler, J., & Shilton, A. (2016). Overcoming the challenges of full scale anaerobic co-digestion of casein whey. *Renewable Energy*, 96, 425–432. doi:10.1016/j.renene.2016.04.044
5. Božanić R., Jeličić I., Tratnik Lj. (2008) Napitci na bazi sirutke – nova generacija mliječnih proizvoda. *Mljekarstvo* 58 (3), 257-274.
6. Božanić R., Tratnik Lj. (2012.). Mlijeko i mliječni proizvodi. Hrvatska mljekarska udruga, Zagreb.
7. Castro, L., Escalante, H., Jaimes-Estévez, J., Díaz, L., Vecino, K., Rojas, G., Mantilla, L. (2017.). Low cost digester monitoring under realistic conditions: Rural use of biogas and digestate quality. *Bioresource Technology* 239 str. 311-317. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.035>
8. Comino, E., Riggio, V. A., Rosso, M. (2012.). Biogas production by anaerobic co-digestion of cattle slurry and cheese whey. *Bioresource Technology* 114 str. 46-53.
9. Dereli, R.K., van der Zee, F.P. , Ozturk, I. , van Lier, J.B. (2019.). Treatment of cheese whey by a cross-flow anaerobic membrane bioreactor: Biological and filtration performance, *Environmental Research*, 168:109-117, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.09.021>
10. Desai, M., Patel, V., Madamwar, D. (1994.). Effect of temperature and retention time on biomethanation of cheese whey–poultry waste–cattle dung. *Environmental Pollution*, 83(3), str. 311–315.
11. Directive 2003/30/EC of the European Parliament and of the Council of 8 May 2003 on the promotion of the use of biofuels or other renewable fuels for transport.
12. Ergüder, T.H., Tezel, U., Güven, E., Demirer, G.N., (2001.) Anaerobic biotransformation and methane generation potential of cheese whey in batch and UASB reactors. *Waste Management*, 21(7), str. 643–650.
13. Escalante, H., Castro, L., Amaya, M.P., Jaimes, L., Jaimes- Estévez, J. (2017.). Anaerobic digestion of cheese whey: Energetic and nutritional potential for the dairy sector in developing countries. *Waste Management*, 71, str. 711–718.

14. Frida, Tin., (2023.) Anaerobna digestija energetske kulture *Panicum virgatum* L. procesom bioaugmentacije, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet
15. Gelegenis, J., Georgakakis, D., Angelidaki, I., & Mavris, V. (2007). Optimization of biogas production by co-digesting whey with diluted poultry manure. *Renewable Energy*, 32(13), 2147–2160. doi:10.1016/j.renene.2006.11.015
16. Gregurek, Lj. (2015). Proizvodnja sireva-teorija i praksa, Zagreb, PROBIOTIK d.o.o.,
17. Hanson G. (1982.). End product inhibition in methane fermentation. *Process Biochem.*, 17, 45-9.
18. Hassan, A. N., & Nelson, B. K. (2012). Invited review: Anaerobic fermentation of dairy food wastewater. *Journal of Dairy Science*, 95(11), 6188–6203. doi:10.3168/jds.2012-5732
19. Ignjatović, Dunja, (2016), ISKUSTVA U PRERADI SIRUTKE U PREHRAMBENOJ INDUSTRIJI SIRELA U BJELOVARU, završni rad, Veleučilište u Požegi
20. Josip Jaredić (2017.) ,Modeliranje proizvodnje bioplina, diplomski rad, Zavod za procesno inženjerstvo, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
21. Krička T., Voća N., Jurišić V. (2009.): Pojmovnik bioplina: priručnik. Udžbenik sveučilišta u Zagrebu. Biga d.o.o. Zagreb
22. Lin, C.Y. (1993). Effect of heavy metals on acidogenesis in anaerobic digestion. *Water Research*, 27(1), str. 147–152.
23. 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.
24. Narendra Kumar, Vandana, Subrota Hati, The Four Fs for Whey Utilization, *BEVERAGE & FOOD WORLD - Vol. 43 - No. 1 - JANUARY 2016*, str. 28-31.
25. Omerdić N. (2020.): Anaerobnom digestijom do visokovrijednog organskog gnojiva, Stručni prikazi, Hrvatske vode
26. Siso, M. I. G. (1996). The biotechnological utilization of cheese whey: A review. *Bioresource Technology*, 57(1), 1–11. doi:10.1016/0960-8524(96)00036-3
27. Smithers, G. W. (2008). Whey and whey proteins—From “gutter-to-gold.” *International Dairy Journal*, 18(7), 695–704. doi:10.1016/j.idairyj.2008.03.008
10.1016/j.idairyj.2008.03.008

28. Starčević, V., Putnik, I., Opačak, I., Marušić, V. (2021.). Perspektiva bioplina u procesu dekarbonizacije okoliša. . U: Banovac, E. i Pudić, D. (ur.) Zbornik radova 36. međunarodnog znanstveno-stručnog skupa stručnjaka za plin.
29. Teng, Z., Hua, J., Wang, C., & Lu, X. (2014). Design and optimization principles of biogas reactors in large scale applications. *Reactor and Process Design in Sustainable Energy Technology*, 99–134. doi:10.1016/b978-0-444-59566-9.00004-1
30. Tratnik, Lj. (2003.). Uloga sirutke u proizvodnji funkcionalne mliječne hrane. *Mljekarstvo*, 53; str. 325-352
31. Tratnik, Lj. (1998.). *Mlijeko - tehnologija, biokemija i mikrobiologija*, Hrvatska mljekarska Udruga, Zagreb.
32. Tudor Kalit, Milna ; Tešinski, Dora ; Jurišić, Vanja ; Rako, Ante ; Kalit, Samir Zbrinjavanje sirutke na OPG-u // Zbornik radova 54. hrvatskog i 14. međunarodnog simpozija agronoma. 2019. str. 603-607
33. Verma, S. (2002.). Anaerobic digestion of biodegradable organics in municipal solid wastes. Department of Earth and Environmental Engineering Fu Foundation School of Engineering & Applied Science, Columbia University
34. Vučinić Dragana (2022.), Usporedba sastava i svojstava sirutke proizvedene primjenom različitih tehnoloških postupaka podsiravanja mlijeka, završni rad, Sveučilište Sjever
35. 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. doi:10.1016/j.rser.2014.05.038
36. <https://www.enciklopedija.hr/clanak/digestija> (PRISTUP 02.07.2024.)