

Pozitivni društveno-ekonomski i ekološki učinci proizvodnje bioplina anaerobnom digestijom

Sažetak

Glavni proizvod anaerobne digestije je bioplin, koji je obnovljivo gorivo, a sporedni proizvod ovog procesa je digestat, koji se koristi kao gnojivo bogato hranjivim tvarima. Dodatni pozitivni učinci anaerobne digestije su razgradnja organskog otpada te smanjenje neugodnih mirisa i koncentracije patogenih mikroorganizama. Bioplin se uglavnom koristi za proizvodnju električne energije i topline, a u nekim slučajevima se pročišćava da bi se dobio biometan koji se koristi u mreži prirodnog plina, kao gorivo za motore s unutarnjim sagorijevanjem ili kao polazna kemikalija za kemijsku industriju. Zbog svega navedenog, razvoj proizvodnje bioplina ima pozitivne društveno-ekonomske i ekološke učinke. Bioplin proizveden u Hrvatskoj većinom se koristi za proizvodnju električne i toplinske energije u kogeneracijskim postrojenjima. Iako su u Hrvatskoj dostupne različite obnovljive sirovine koje bi se mogle iskoristiti za proizvodnju bioplina, njihov je potencijal do sada bio nedovoljno iskorišten. Kao sirovine za proizvodnju bioplina u nas se pretežno koriste gnojovka i nusproizvodi poljoprivrede, klaonica i prehrambene industrije. Racionalnijim korištenjem zemljišta i razvojem prehrambene industrije mogla bi se povećati količina poljoprivrednih ostataka i nusproizvoda koji nastaju preradom hrane. Usmjeravanjem i poticanjem korištenja ovih nusproizvoda za anaerobnu digestiju može se stimulirati brži razvoj proizvodnje bioplina u Hrvatskoj. Pored mogućeg povećanja vlastite proizvodnje električne energije i goriva, radi se o ekološki povoljnoj tehnologiji koja ima pozitivan društveno-ekonomski učinak.

Ključne riječi: anaerobna digestija; anaerobni digestor, bioplin; obnovljivi izvori energije

Uvod

Plin metan je prvi član homolognog niza alkana, najjednostavniji je ugljikovodik, a ujedno je po sastavu i strukturi najjednostavniji organski spoj. Iako je metan u atmosferi prisutan u tragovima, on je jedan od plinova koji pridonose efektu staklenika, a djelovanjem čovjeka udio ovog plina u atmosferi se udvostručio u posljednjih 150 godina. Glavni je, a često i gotovo jedini sastojak (99%) prirodnoga plina, može se naći i u vulkanskim plinovima, a često i u rudnicima, osobito u ugljenokopima, gdje predstavlja opasnost zbog moguće eksplozije. Prvenstveno se koristi kao sastojak prirodnoga plina, kao gorivo u industriji i kućanstvu te kao pogonsko gorivo za motorna vozila (Van Amstel, 2012; Hrvatska enciklopedija, 2023), a također je važna sirovina u kemijskoj industriji (Faraguna i Jukić, 2015). Pored svega navedenog, metan je također i glavni sastojak bioplina (Deublein i Steinhauser, 2008; Angelidaki i sur., 2018).

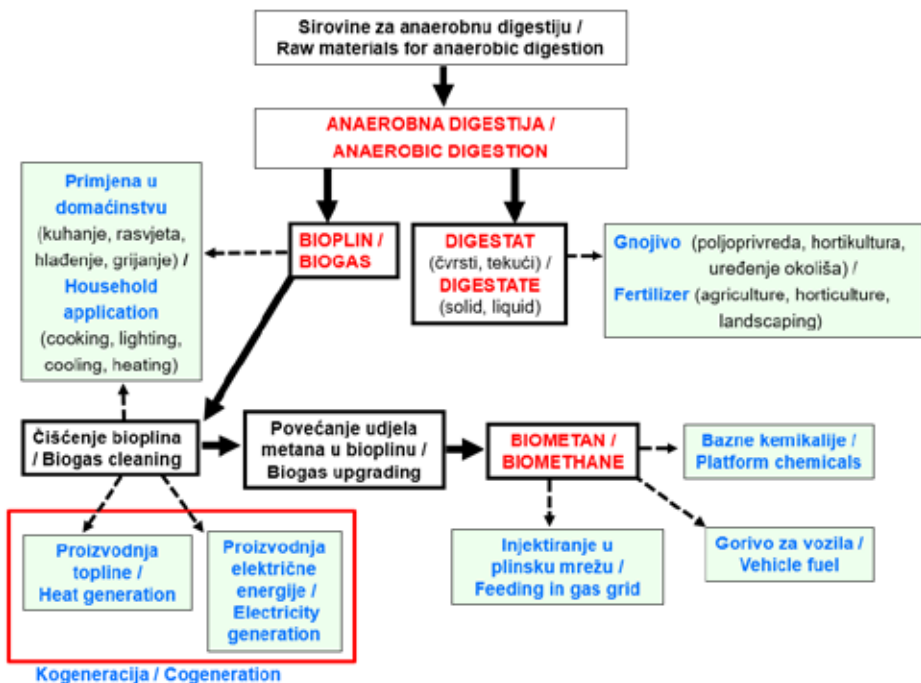
Do spontanog nastajanja bioplina u prirodi dolazi kad cijeli niz mikroorganizama razgrađuje biljni materijal bez pristupa kisika (anaerobno), pod slojem vode ili mulja. Ovi mikroorganizmi pritom međusobno surađuju i provode niz biokemijskih reakcija čiji je krajnji rezultat bioplin. Proces nastajanja bioplina u prirodi se odvija spontano u jezerima i močvarama (tako nastali bioplin stoga se naziva i barskim ili močvarnim plinom), na rižinim poljima, u probavnom traktu nekih živih bića (npr. termita, preživača, ljudi) te u morskim sedimentima (Deublein i Steinhauser, 2008; Salvi i sur., 2012). Bioplin također može nastati i u odlagalištima otpada (tzv. deponijski plin), postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda i postrojenjima za anaerobnu digestiju. Sastav i svojstva bioplina ovise o tome gdje je proizveden i stoga se razlikuje sastav

¹ prof. dr. sc. Vlatka Petravić Tominac, doc. dr. sc. Mario Novak, doc. dr. sc. Antonija Trontel, doc. dr. sc. Mladen Pavlečić, dr.sc. Nenad Marđetko, dr. sc. Marina Grubišić, dr.sc. Blanka Didak Ljubas, mag. ing. bioproc. Karla Miličević, prof. dr. sc. Božidar Šantek, Laboratorij za biokemijsko inženjerstvo, industrijsku mikrobiologiju i tehnologiju slada i piva, Zavod za biokemijsko inženjerstvo, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Pierottijeva 6, Zagreb, Hrvatska
Autor za korespondenciju: mnovak@pbf.hr

bioplina proizvedenog anaerobnom digestijom otpada na farmi od sastava deponijskog plina i bioplina dobivenog djelovanjem aktivnog mulja (Salvi i sur., 2012).

Predmet interesa ovog rada je bioplin proizveden anaerobnom digestijom (AD), a načini njegove primjene prikazani su na slici 1. Bioplin proizveden anaerobnom digestijom sastoji se prvenstveno od metana (obično 55-70% vol.) i ugljikovog(IV) oksida (30-45% vol.), a može sadržavati i manje količine sumporovodika (obično 50-2000 mg/L), vodene pare, kisika i različitih ugljikovodika u tragovima (Chattopadhyay i sur., 2009). Sirovina i drugi čimbenici utječu na sastav bioplina proizvedenog anaerobnom digestijom (Weiland, 2010; Sárvári Horváth i sur., 2016).

Kao rezultat ljudskih djelatnosti nastaje ogromna količina organskih sirovina, koje su jeftine i mogu se koristiti za proizvodnju bioplina AD postupkom. Tako se mogu stabilizirati različite vrste organskog otpada, koje time postaju vrijedna sirovina za proizvodnju bioplina te digestata kao sekundarnog proizvoda. Proizvodnja bioplina anaerobnom digestijom smatra se jednom od energetski najučinkovitijih i ekološki najprihvatljivijih tehnologija za proizvodnju bioenergije. Anaerobna digestija poljoprivrednih ostataka, energetskih usjeva i biorazgradivog industrijskog otpada može doprinijeti smanjenju emisije stakleničkih plinova i omogućiti održivu opskrbu energijom. Višestruke prednosti tehnologije anaerobne digestije odražavaju se na lokalnoj, nacionalnoj pa čak i globalnoj razini (Deublein i Steinhäuser, 2008; Kusch i Morar, 2009; Sárvári Horváth i sur., 2016; Petravić-Tominac i sur., 2020). Ovaj rad sadrži kratki osvrt na bioproces anaerobne digestije, sirovine koje se u njemu koriste, kao i moguće primjene bioplina i digestata proizvedenog ovim postupkom. Također su prikazani kratki povijesni pregled razvoja spoznaja o bioplinu, suvremene mogućnosti njegove proizvodnje i primjene te društveno-ekonomski i ekološki značaj AD postupka.



Slika 1. Mogućnosti primjene bioplina proizvedenog anaerobnom digestijom u industrijskim postrojenjima (modificirano prema Petravić Tominac i sur., 2020).

Figure 1. Possibilities of using biogas produced by anaerobic digestion in industrial plants (modified according to Petravić Tominac et al., 2020).

Tablica 1. Podjela najčešće korištenih industrijskih bioreaktora za anaerobnu digestiju
Table 1. Classification of the most commonly used industrial bioreactors for anaerobic digestion

Konvencionalni anaerobni bioreaktori / Conventional anaerobic bioreactors	Bioreaktori sa zadržavanjem mulja/ Sludge retention bioreactors	Anaerobni membranski bioreaktori/ Anaerobic membrane bioreactors
- višestupanjski kaskadni anaerobni bioreaktor (engl. anaerobic sequencing batch bioreactor, ASBR)	- anaerobni kontaktni bioreaktor (engl. anaerobic contact reactor, ACR)	- anaerobni bioreaktor s nasutim slojem (engl. anaerobic filter reactor, AF reactor)
- bioreaktor s kontinuiranim miješanjem (engl. continuous stirred tank bioreactor, CSTR)	- bioreaktor s lebdećim slojem anaerobnog mulja i uzlaznim strujanjem medija (engl. up-flow anaerobic sludge bed reactor ili engl. up-flow anaerobic sludge blanket reactor, UASB reaktor)	- anaerobni bioreaktor s fluidiziranim slojem (engl. anaerobic fluidized bed reactor, AFBR)
- anaerobni reaktor s čepolikim strujanjem (engl. anaerobic plug-flow reactor, APFR)	- bioreaktor s fiksnim slojem anaerobnog mulja i uzlaznim strujanjem medija (engl. up-flow anaerobic solid-state reactor, UASS reaktor)	- bioreaktor s ekspanziranim granuliranim slojem mulja (engl. expanded granular sludge blanket bioreactor, EGSB)
	- horizontalni anaerobni bioreaktor s pregradama (engl. anaerobic baffled reactor, ABR) i bioreaktor s unutarnjom cirkulacijom (engl. internal circulation reactor, IC reaktor)	

Izvor/Source: Mao i sur., 2015; Bušić i sur., 2018; Andlar i sur., 2021.

Tablica 2. Mikroorganizmi koji sudjeluju u različitim fazama AD procesa
Table 2. Microorganisms involved in the various phases of the AD process

Faza AD/ AD phase	Domena / Domain	Rod / Genus	Primjeri identificiranih vrsta / Examples of identified species
Hidroliza i acidogeneza	Bakterije	<i>Acetivibrio, Aminobacterium, Aminomonas, Anaeromusa, Anaerosphaera, Bacillus, Bacteroides, Bifidobacterium, Butyrivibrio, Caldanaerobacter, Caldicellulosiruptor, Campylobacter, Cellulomonas, Clostridium, Devosia, Spiroquetas, Eubacterium, Fervidobacterium, Fibrobacter, Fusobacterium, Gelria, Gracilibacter, Halocella, Lactobacillus, Paludibacter, Peptococcus, Peptoniphilus, Proteiniborus, Pseudomonas, Psychrobacter, Ralstonia, Ruminoclostridium, Ruminococcus, Selenomonas, Shewanella, Sporaerobacter, Streptococcus, Streptomyces, Thermanaerovibrio, Thermomonas, Thermomonospora, Thermotoga, Treponema, Trichococcus</i>	<i>Pseudomonas mendocina, Bacillus halodurans, Clostridium hastiforme, Gracilibacter thermotolerans, Thermomonas haemolytica</i>
	Fungi	<i>Aspergillus, Humicola, Pénicillium, Trichoderma</i>	<i>Trichoderma reesei</i>
Acetogeneza	Bakterije	<i>Acetobacterium, Clostridium, Desulfotignum, Eubacterium, Holophaga, Moorella, Ruminococcus, Sporomusa, Thermoanaerobacter, Treponema</i>	<i>Moorella thermoacetica, Desulfotignum phosphitoxidans, Holophaga foetida</i>
Metanogeneza	Arheje	<i>Methanobacterium, Methanobrevibacter, Methanococcus, Methanoculleus, Methanosaeta, Methanomicrobium, Methanosarcina, Methanospirillum, Methanothermobacter</i>	<i>Methanobrevibacter smithii, Methanobrevibacter arboriphilus, Methanococcus vannielii</i>

Izvor/Source: Harirchi i sur., 2022.

Proizvodi anaerobne digestije i njihova primjena

Glavni proizvod AD je bioplina, koji se u Europi uglavnom koristi za proizvodnju električne energije i topline (Kummamuru, 2017). Dio topline proizvedene anaerobnom digestijom koristi se u samom bioplinskom postrojenju, a preostala toplina se može prodati i distribuirati u sustav grijanja za druge potrošače u blizini postrojenja. Proizvedena električna energija koristi se za potrebe postojanja ili isporučuje u elektroenergetsku mrežu. Proizvodnja električne energije i istovremena rekuperacija procesne topline naziva se kogeneracija (engl. cogeneration ili combined heat and power, CHP). Postrojenja za kogeneraciju mogu se ugraditi u AD postrojenja različitih veličina i tehnologija (Sárvári Horváth i sur., 2016; Flach i sur., 2017). U nekim slučajevima bioplina se pročišćava i povećava se udio metana (slika 1). Ovako dobiveni biometan koristi se na isti način kao prirodni plin tako da se injektira u plinsku distribucijsku mrežu ili kao gorivo za vozila koja imaju motore s unutarnjim sagorijevanjem i predstavlja alternativu fosilnim gorivima jer je obnovljiv izvor energije (Deublein i Steinhauser, 2008; Scholwin i sur., 2018). Pored toga, biometan se sve češće spominje kao sirovina za kemijsku industriju, budući da se koristi kao polazna kemikalija u kemijskoj i biokemijskoj sintezi proizvoda visoke dodane vrijednosti (Moghaddam i sur., 2016; Bagi i sur., 2017; Flach i sur., 2017, Verbeeck i sur., 2018), kao npr. biometanola (BioMCN, 2018). Stoga veliki broj tvrtki diljem svijeta gradi bioplinska postrojenja (Deublein i Steinhauser, 2008), u kojima se koriste razne vrste bioreaktora za anaerobnu digestiju (tablica 1; Mao i sur., 2015; Bušić i sur., 2018; Andlar i sur., 2021). AD je kompleksan biotehnološki proces i sastoji se od više faza u kojima sudjeluju mnogobrojni mikroorganizmi (tablica 2, Harirchi i sur., 2022).

Sekundarni proizvod anaerobne digestije, tzv. digestat, nalazi primjenu u poljoprivredi kao gnojivo (Voća i sur., 2005). Digestat je učinkovit, ekološki prihvatljiv i može konkurirati mineralnim gnojivima. Sadrži sve hranjive tvari i mikronutrijente potrebne za uzgoj, uključujući dušik, fosfor i kalij. Organska tvar u digestatu može povećati udio humusa u tlu, što je dodatna prednost. Prisutnost životinjskih i biljnih patogena značajno se smanjuje tijekom anaerobne digestije, a u većini slučajeva oni se eliminiraju zahvaljujući toplinskoj predobradi sirovina i uvjetima u bioreaktoru. Sjemenke invazivnih korova, koje mogu biti prisutne u sirovini, inaktiviraju se tijekom anaerobne digestije. U usporedbi s ulaznom sirovinom, prisutnost neugodnih mirisa i opasnih plinova se anaerobnom digestijom svodi na minimum. Stoga digestat može povećati profitabilnost bioprocasa. Ako se radi o bioreaktoru manjeg volumena, koji služi za obradu otpada proizvedenog na poljoprivrednom gospodarstvu, proizvedeni digestat može se koristiti na vlastitom poljoprivrednom zemljištu, a višak digestata također se može prodati kao dodatni izvor prihoda (Holm-Nielsen i sur., 2009; EBA, 2017).

Povećanje udjela metana u bioplina

Bioplina proizveden anaerobnom digestijom sastoji se većinom od metana i ugljikovog(IV) oksida, a relativni udio ovih dvaju plinova uglavnom ovisi o sirovini i pH vrijednosti u bioreaktoru. Pored toga, bioplina sadrži manje količine drugih spojeva: sumporovodika, amonijaka, dušika, vodene pare, kisika, ugljikovodika i siloksana. Postoje različiti razlozi za uklanjanje nekih manje zastupljenih spojeva: sumporovodik i amonijak su toksični i izuzetno korozivni, a sumporov(IV) oksid koji nastaje izgaranjem sumporovodika oštećuje kogeneracijsku jedinicu. Pročišćavanje bioplina (engl. biogas cleaning) provodi se kao primarna obrada, a obogaćivanje metana u bioplina tj. povećanje udjela metana u bioplina (engl. biogas upgrading) je sekundarna obrada koja se provodi za određena područja primjene (slika 1). Pročišćavanje bioplina uključuje uklanjanje raznih štetnih i/ili otrovnih spojeva, ali uglavnom je usmjereno samo na uklanjanje sumporovodika. Cilj obogaćivanja bioplina je povećanje kalorijske vrijednosti, odnosno prevođenje u viši standard goriva. Stoga se CO₂ uklanja iz sirovog bioplina ili se prevodi u

metan reakcijom s vodikom. Povećanjem udjela metana u bioplina dobiva se konačni proizvod koji se naziva biometan (> 95% metana, ovisno o nacionalnim propisima) čije su specifikacije slične prirodnom plinu (Angelidaki i sur., 2018, Sun i sur., 2015). Dostupno je više tehnologija za pročišćavanje i obogaćivanje bioplina, koje su opisane u literaturi (Abatzoglou i Boivin, 2009; Petersson i Wellinger, 2009; Hoyer i sur., 2016; Awe i sur., 2017; Scholwin i sur., 2018).

Anaerobna digestija – sirovine i proizvodnja bioplina

Kao rezultat ljudskih djelatnosti nastaje ogromna količina organskih čvrstih sirovina, koje su dostupne po malim cijenama i mogu se koristiti za proizvodnju bioplina pomoću AD. Ovim postupkom mogu se stabilizirati različite vrste organskog otpada, koje tako postaju vrijedna sirovina za proizvodnju bioplina i digestata. U literaturi postoji više različitih klasifikacija sirovina za proizvodnju bioplina anaerobnom digestijom, a u ovom radu korištena je podjela navedena u Petravić-Tominac i sur. (2020): 1. izmet, gnoj i gnojovka iz uzgoja domaćih životinja; 2. silaža i obnovljive lignocelulozne sirovine; 3. organski nusproizvodi prehrambene industrije i klaonica; 4. biorazgradiva frakcija krutog komunalnog otpada (engl. municipal solid waste, MSW), koja se također naziva organska frakcija čvrstog komunalnog otpada (engl. organic fraction of municipal solid waste, OMSW); 5. mikrobna biomasa.

Uz sličan sastav hranjive podloge, prinos bioplina iz organskog otpada može iznositi od 0,15 do 0,9 m³/kg VS, pri čemu je VS kratica za biološki razgradive komponente (engl. VS -volatile substances). Brzina razgradnje organskih tvari može značajno varirati ovisno o sastavu sirovina, tj. udjelu proteina, ugljikohidrata i masti (Steffen i sur., 1998) pa ovisno o udjelu navedenih spojeva varira i teorijski prinos bioplina iz pojedine sirovine (Weiland, 2010; Sárvári Horváth i sur., 2016). Pokazalo se da masti daju najveće prinose bioplina, međutim one istovremeno imaju najduže vrijeme zadržavanja u sustavu. Ugljikohidrati i proteini razgrađuju se znatno brže, ali daju puno manji prinos bioplina (Steffen i sur., 1998). Prinos bioplina iz lipida je 1,01 m³ CH₄/kg VS, iz proteina 0,50 m³ CH₄/kg VS, a najmanji prinos daju ugljikohidrati i on iznosi 0,42 m³ CH₄/kg VS pri čemu je volumen plina izražen za standardne uvjete, tj. temperaturu 273,15 K i apsolutni tlak 101 325 Pa (Sárvári Horváth i sur., 2016).

Kodigestija (engl. codigestion, co-digestion) je istodobna anaerobna digestija smjese dviju ili više sirovina, što može poboljšati prinos AD jer daje uravnotežen sastav hranjive podloge. Da bi se postigli što veći prinosi bioplina važno je odabrati odgovarajuće kombinacije sirovina za kodigestiju. U nekim slučajevima zabilježeno je da se kodigestijom postiže povećanje iskorištenja metana i do 43% u odnosu na metanske potencijale pojedinačnih sirovina. Proizvodnja bioplina i stabilnost procesa uvelike ovise o sastavu hranjive podloge, uvjetima provođenja bioprocesa i aktivnosti prisutnih mikroorganizama. Treba imati na umu da nisu sve sirovine međusobno kompatibilne za kodigestiju. Prilikom kodigestije može doći do antagonističkih interakcija među mikroorganizmima. Događa se da neka od korištenih sirovina sadrži toksične tvari (poput amonijaka i sredstava za dezinfekciju) ili prekursore toksičnih spojeva. Različiti faktori utječu na mikrobnu raznolikost AD procesa, a time i na moguć pad prinosa metana (Steffen i sur., 1998; Pagés-Díaz i sur., 2014; Sárvári Horváth i sur., 2016; Harirchi i sur., 2022).

Lignocelulozni otpad, dostupan diljem svijeta u relativno velikim količinama, atraktivna je sirovina za proizvodnju bioplina zbog visokog udjela ugljikohidrata i sastoji se od tri strukturalna polimera: 30-50% celuloze, 20-40% hemiceluloze i 10-25% lignina (Petravić-Tominac i sur., 2022). Prilikom primjene lignoceluloznih sirovina za AD, hidroliza je korak koji ograničava brzinu bioprocesa. Da bi se razgradila otporna struktura lignocelulozne sirovine te povećala brzina razgradnje biomase i prinos bioplina, potrebno je prije AD provesti odgovarajuću predobradu (Kusch i Morar, 2009; Zheng i sur., 2014). Cilj predobrade je učiniti celulozu i hemicelulozu podložnima mikrobnoj razgradnji. Metode predobrade općenito se dijele u četiri glavne skupine,

tj. fizikalne, kemijske, fizikalno-kemijske i biološke. Iako postoje različite metode, nisu sve u potpunosti izvedive u industrijskim razmjerima (Zheng i sur., 2014; Hernández-Beltrán i sur., 2019; Olatunji i sur., 2021; Andlar i sur., 2021; Poddar i sur., 2022).

Neke vrste industrijskog otpada se zbog svog izrazito velikog metanskog potencijala koriste kao pojačivači (stimulatori) sinteze metana (engl. „methane boosters“) (Al Seadi i sur., 2013). Među njima su riblje ulje (30–50% lipida), sojino ulje/margarin (90% biljno ulje), alkohol (40%), glicerol i zemlja za bijeljenje koja se koristi tijekom rafinacije jestivih ulja za uklanjanje nepoželjnih komponenata.

Anaerobnu digestiju provodi složeni konzorcij mikroorganizama, a ovaj bioproces sastoji se od četiri faze: hidrolize, acidogeneze, acetogeneze i metanogeneze (tablica 2). Navedene faze anaerobne digestije odvijaju se istovremeno, pri čemu u svakoj od njih sudjeluju različite skupine fakultativno ili obligatno anaerobnih mikroorganizama. Ove različite skupine mikroorganizama međusobno surađuju tako da proizvodi jedne skupine služe kao supstrati koje koristi druga skupina mikroorganizama (Harris i Oechsner, 2014; Zheng i sur., 2014; Harirchi i sur., 2022).

Tijekom hidrolize, ekstracelularni enzimi hidrolitičkih mikroorganizama razgrađuju složenu organsku tvar na jednostavne topljive molekule, tj. složeni ugljikohidrati, masti i proteini hidroliziraju se u šećere, masne kiseline i aminokiseline. Acidogene bakterije (acidogeni) potom prevode jednostavne topljive molekule u smjesu hlapljivih masnih kiselina (HMK) i drugih manje zastupljenih proizvoda kao što su alkoholi. Acetogene bakterije (acetogeni) zatim konvertiraju hlapljive masne kiseline u octenu kiselinu (acetat), CO₂ i vodik. Navedeni spojevi predstavljaju supstrate iz kojih metanogeni mikroorganizmi proizvode bioplin u posljednjem koraku anaerobne digestije koji se naziva metanogeneza (Zheng i sur., 2014). Među metanogenim arhejama metabolički su najsvestranije vrste roda *Methanosarcina*. One mogu dobiti energiju za rast pomoću tri različita metabolička puta u kojima kao krajnji produkt nastaje metan. Metan može nastati redukcijom CO₂ s vodikom (hidrogenotrofni put), iz metilne skupine acetata (acetoklastični put) ili iz metilne skupine metanola, metilamina ili metiltiola (metilotrofni put). Svaki od ova tri metabolička puta završava prijenosom metilne skupine na koenzim M te potom redukcijom u metan (Lambie i sur., 2015).

Brzina cjelokupnog bioprocasa ovisi o brzinama pojedinih faza AD. Učinkovitost AD ovisi o karakteristikama sirovine i aktivnosti mikroorganizama uključenih u različite korake razgradnje. Potencijalna neravnoteža između mikrobnih skupina može utjecati na ukupnu brzinu reakcije ili uzrokovati nakupljanje inhibitora, što može dovesti do neuspjeha anaerobne digestije (Weiland 2010; Sárvári Horváth i sur., 2016; Harirchi i sur., 2022). Od navedenih četiriju skupina mikroorganizama, metanogeni mikroorganizmi imaju najmanju brzinu rasta. Oni su najosjetljiviji na promjene uvjeta okoline (npr. temperatura, pH vrijednost, prisutnost inhibitora) i stoga je metanogeneza korak koji ograničava brzinu anaerobne digestije. Kako je već navedeno pri razmatranju sirovina za AD, hidroliza je dodatni čimbenik koji ograničava brzinu AD kad se koriste lignocelulozne sirovine.

Ako razmotrimo temperaturu procesa, AD se najčešće odvija u mezofilnim (35 - 42 °C) ili termofilnim uvjetima (45 - 60 °C), iako je moguća i u psihofilnim uvjetima tj. pri nižim temperaturama. Važno je održavanje stalne optimalne temperature jer promjene ili fluktuacije temperature negativno utječu na proizvodnju bioplina. U većini slučajeva, raznolikost metanogenih mikroorganizama je manja pri termofilnim temperaturama te su stoga termofilni bioprocesi osjetljiviji na temperaturne fluktuacije. Mikroorganizmi prisutni u mezofilnim uvjetima mogu tolerirati temperaturne fluktuacije od ± 3°C bez značajnog smanjenja proizvodnje metana. Pri termofilnim temperaturama, metanogeni mikroorganizmi rastu brže i stoga je proces brži i učinkovitiji, ali ovi uvjeti istodobno donose i veći rizik od neravnoteže i inhibicije amonijakom.

Nakon inhibicije procesa amonijakom, povećanje koncentracije hlapljivih masnih kiselina prozročit će smanjenje pH vrijednosti, što će djelomično neutralizirati učinak amonijaka (Weiland, 2010; Sárvári Horváth i sur., 2016).

Interval pH-vrijednosti prikladan za nastajanje metana je relativno uzak i kreće se oko 6,5 - 8,5, uz optimalnu pH-vrijednost 7,0 - 8,0. Pri pH vrijednostima manjim od 6,0 ili većim od 8,5 dolazi do intenzivne inhibicije. Razgradnjom proteina dolazi do nakupljanja amonijaka i povećanja pH vrijednosti. Nakupljanjem HMK, pH vrijednost se smanjuje, ali pad pH zbog nakupljanja HMK je u nekim slučajevima spriječen zahvaljujući puferskom kapacitetu hranjive podloge. Tako npr. životinjski gnoj ima višak alkaliteta koji stabilizira pH vrijednost pri nakupljanju HMK. Velike koncentracije HMK mogu inhibirati metanogenezu, što je izraženije pri pH vrijednostima oko 7 ili manje (Weiland, 2010).

Makronutrijenti (ugljik, dušik, fosfor i sumpor) i mikronutrijenti potrebni su za rast i funkcioniranje mikroorganizama. Rast mikrobne biomase u anaerobnoj digestiji je malen, a literaturni podaci o potrebnom omjeru makronutrijenata optimalnom za AD donekle se razlikuju. Weiland (2010) i Sárvári Horváth i sur. (2016) navode omjer C:N:P:S = 600:15:5:1, dok su Steffen i sur. (1998) objavili da je potreban omjer C:N:P = 100:5:1. Preporuke za omjer C/N u dostupnoj literaturi iznose između 20 i 35 (Induchoodan i sur., 2022; Kumar Khanal i sur. 2019). Među mikronutrijentima u anaerobnoj digestiji koji se spominju u literaturi, istražuju se željezo, nikel, kobalt, selen, molibden i volfram, koji su neophodni za rast mikroorganizama i u nekim slučajevima se moraju dodati. Općenito su dovoljne vrlo male koncentracije mikronutrijenata (0,05 - 0,06 mg/L), s izuzetkom željeza koje je potrebno u većoj koncentraciji (1 - 10 mg/L). Nedostatak mikronutrijenata smanjuje se primjenom stajskog gnoja kao sirovine, ali se pokazalo da dodatak mikronutrijenata može povećati brzinu anaerobne digestije čak i u bioprocima u kojima udio gnoja iznosi 50% (Weiland, 2010; Sárvári Horváth i sur., 2016).

Povijesni pregled istraživanja i primjene bioplina

Premda se proizvodnja i primjena bioplina čine kao novost, postoje dokazi o tome da korištenje ove tehnologije seže daleko u povijest. Povijesni razvoj istraživanja i primjene bioplina nije lako točno prikazati jer u dostupnoj literaturi postoje proturječni podaci (Klass, 1998; Labeyrie, 2009; Abbasi i sur., 2012; Ben i sur., 2013; Harris i Oechsner, 2014). Sumerani su prakticirali anaerobnu obradu otpada i stoga bi se moglo reći da se bioplina počeo proizvoditi oko 3000. pr. Kr. Na temelju starih kineskih zapisa može se zaključiti da se bioplina vjerojatno proizvodio prije 2000 - 3000 godina u Kini, gdje su korišteni zatvoreni kanalizacijski spremnici za otpadne vode. Smatra se da se bioplina koristio za zagrijavanje vode za kupanje u Asiriji tijekom 10. stoljeća pr. Kr. te kasnije u Perziji tijekom 16. stoljeća. Van Helmont je 1630. godine otkrio da se tijekom razgradnje organskih materijala može oslobađati zapaljivi plin, a Alessandro Volta je 1776. uočio da postoji izravna ovisnost između količine biorazgradivog materijala i količine nastalog bioplina. Francuski kemičar Berthollet je 1786. godine dokazao da metan sadrži ugljik i vodik. Engleski kemičar Sir Humphrey Davy je 1808. dokazao da se tijekom anaerobne razgradnje stajskog gnoja oslobađa metan. Popoff je 1875. godine uspio eksperimentalno dokazati da metan može nastati mikrobnom razgradnjom celuloze. Hoppe-Seyler je 1886 - 1889. objavio podatke o tome da mikroorganizmi u riječnom mulju proizvode metan iz celuloze i soli masnih kiselina, a Omelianski je 1904. izvijestio o uspješnoj izolaciji mikroorganizama koji razgradnjom celuloze daju metan. Između 1906. i 1910. godine, Söhngen je nadopunio opažanja Hoppe-Seylera i dokazao da se pri određenim uvjetima vodik i CO₂ spajaju u molarnom omjeru 4:1, pri čemu nastaju metan i voda.

Obično se u literaturi navodi da je prvo postrojenje za anaerobnu digestiju izgrađeno 1859. godine u koloniji oboljelih od lepree (tzv. kolonija gubavaca) blizu Bombaya (danas Mumbai) u

Indiji (Klass, 1998; Ben i sur, 2013). Pored toga, također se spominje i jedan dvadesetak godina stariji primjer digestora izgrađen u gradu Otago na Novom Zelandu oko 1840. godine (Ben i sur, 2013; Harris i Oechsner, 2014; Doblado Sierra i sur., 2022). Bioplin dobiven u postrojenju za pročišćavanje otpadnih voda je 1896. godine korišten za uličnu rasvjetu u Exeteru (Ujedinjeno Kraljevstvo) (Klass, 1998; Harris i Oechsner, 2014). 1925. godine bioplin se distribuirao putem cjevovoda u Essenu (Njemačka), a 1930-ih također se koristio kao gorivo za vozila u njemačkim gradovima (Klass, 1998; Ben i sur, 2013; Harris i Oechsner, 2014). Interes za bioplin i anaerobnu digestiju nastavio se i u narednom periodu, ali su tek 1960-ih godina razvijeni bioreaktori (digestori) u kojima se može brže provoditi AD, a kasnije je došlo do drugih tehnoloških inovacija važnih za tehnologiju bioplina (Harris i Oechsner, 2014). U drugoj polovici 20. stoljeća u zemljama poput Indije i Kine izgrađeno je mnogo malih postrojenja za proizvodnju bioplina koja koriste otpad iz domaćinstva u kombinaciji sa životinjskim balegom. Istodobno, u razvijenijim zemljama grade se industrijska postrojenja za proizvodnju bioplina (Sárvári Horváth i sur., 2016; Abanades i sur., 2022).

Suvremeni procesi anaerobne digestije u razvijenim zemljama

Europa je trenutno najveći proizvođač bioplina, a slijede je Kina i SAD. Broj bioplinskih postrojenja u Europi se od 2009. godine konstantno povećava te ih je 2019. radilo ukupno 18 943, od čega najviše u Njemačkoj (oko 10 000). Druga po redu u Europi tada je bila Italija s oko 1700 postrojenja, a potom Francuska, Švicarska, Velika Britanija i Češka od kojih je svaka imala preko 500 postrojenja (Iglesias i sur., 2021). Pored ovih europskih država, u literaturi se spominju i druge zemlje s većim brojem bioplinskih postrojenja poput Austrije (Torrijos, 2016), a dobro je razvijen sektor bioplina i u Danskoj, Švedskoj, Nizozemskoj, Španjolskoj i Belgiji (Sárvári Horváth i sur., 2016; Flach i sur., 2017).

Bioplinska postrojenja klasificiraju se prema vrsti sirovine, primijenjenoj tehnologiji i veličini postrojenja. U većini razvijenih zemalja koje proizvode bioplin, anaerobna digestija se odvija u industrijskom mjerilu i na farmama. Kapaciteti bioreaktora u industrijskim bioplinskim postrojenjima iznose od nekoliko stotina do nekoliko tisuća kubičnih metara. Bioproces se odvija u termofilnim ili mezofilnim uvjetima, a vrijeme hidrauličke retencije (engl. hydraulic retention time, HRT) je 12-25 dana. Vrijednost HRT je obično obrnuto proporcionalna temperaturi bioprocasa. Nusproizvodi životinjskog podrijetla koji nisu namijenjeni prehrani ljudi (NŽP) podvrgavaju se inaktivaciji patogena prije unosa u bioreaktor. Nakon AD procesa, tekući ostatak se prenosi u spremnike za skladištenje, koji su prekriveni membranom nepropusnom za plin kako bi se sakupio preostali bioplin i spriječilo istjecanje metana u atmosferu (Sárvári Horváth i sur., 2016).

Industrijski bioreaktori za anaerobnu digestiju klasificirani su u tri skupine: konvencionalni anaerobni bioreaktori, bioreaktori sa zadržavanjem mulja i anaerobni membranski reaktori. Svaka od ovih skupina sastoji se od nekoliko vrsta bioreaktora (tablica 1) koje su detaljnije opisane u literaturi (Mao i sur., 2015; Bušić i sur., 2018; Andlar i sur., 2021).

Uzgoj životinja na suvremenim velikim farmama povezan je i s problemima poput neugodnog mirisa i obavezom zbrinjavanja životinjskih ekskremenata. Nastoji se smanjiti prijenos hranjivih tvari s poljoprivrednog zemljišta u vodotokove. Stoga se industrijska postrojenja za AD obično grade na velikim farmama svinja, mliječnih goveda i peradi, budući da treba zbrinuti velike količine nastale gnojovke. AD nudi rješenje ovih problema uz višestruke prednosti te tako uz kontrolu neugodnih mirisa i proizvodnju energije ima minimalan negativan utjecaj na okoliš (Wilkie, 2000; Bojesen i sur., 2015). U velikom broju postojećih postrojenja za AD, kao kospstrati se koriste brojne vrste organskog otpada u kombinaciji s gnojovkom. Time se povećava udio organskog materijala i postiže veći prinos bioplina (Steffen i sur., 1998; Weiland, 2010).

Glavne sirovine koje se koriste u svjetskoj proizvodnji bioplina anaerobnom digestijom su gnojovka (36%), poljoprivredni otpad (30%) i kruti komunalni otpad (34%) (Valijanian i sur., 2018). U Europi postoji velika raznolikost glede sirovina iz kojih se proizvodi bioplin, a najveći broj europskih bioplinskih postrojenja (72%) koristi sirovine poljoprivrednog porijekla tj. energetske usjeve, poljoprivredne ostatke i gnojovku. Zemlje Europske unije strukturirale su svoje financijske poticaje tako da daju prednost različitim sirovinama, ovisno o nacionalnim prioritetima pojedine države, tj. o tome pristupaju li proizvodnji bioplina prvenstveno kao načinu gospodarenja otpadom, načinu proizvodnje obnovljive energije ili se radi o kombinaciji ovih dvaju pristupa. Njemačka i Ujedinjeno Kraljevstvo najveći su proizvođači bioplina u EU. Pritom se u Ujedinjenom Kraljevstvu preko 80% bioplina dobiva sakupljanjem na odlagalištima otpada (tzv. deponijski plin) ili iz kanalizacijskog mulja (engl. sewage sludge), dok se u Njemačkoj oko 90% bioplina proizvodi iz poljoprivrednih usjeva (pretežno kukuruzne silaže) i poljoprivrednih ostataka. U ostalim zemljama EU koriste se različite kombinacije sirovina, ovisno o njihovim cijenama, dostupnosti i drugim specifičnim okolnostima (Torrijos, 2016; Flach i sur., 2017). U Italiji, Češkoj i Austriji bioplin se proizvodi pretežno iz poljoprivrednih izvora (80%, 69% odnosno 46% od ukupno proizvedene količine). Francuska proizvodi bioplin uglavnom iz organskog otpada i sakuplja deponijski plin, dok Švicarska dobiva bioplin uglavnom iz kanalizacijskog mulja (Torrijos, 2016). U narednom razdoblju očekuje se stagnacija proizvodnje bioplina sakupljanjem na odlagalištima otpada i iz kanalizacijskog mulja uz istovremeno povećanje proizvodnje iz poljoprivrednih sirovina anaerobnom digestijom. Situacija u različitim zemljama EU ovisi o različitim čimbenicima, kao što su atraktivnost ulaganja (izgradnja novih bioplinskih postrojenja ili samo osuvremenjivanje postojećih postrojenja), zajamčena cijena tzv. "Feed-in tarife" koja je znatno veća od cijene električne energije proizvedene iz drugih izvora, nacionalni cilj korištenja određenog postotka životinjskih ekskremenata za proizvodnju bioplina ili nacionalni akcijski planovi vezani uz obnovljivu energiju. Vezano uz proizvodnju bioplina, svaka zemlja ima svoje specifične prepreke koje treba prevladati (Flach i sur., 2017).

Trend primjene kogeneracijskih postrojenja posebno je uočljiv u Njemačkoj, Francuskoj, Nizozemskoj, Austriji, Češkoj i Poljskoj. U nekim zemljama, poput Švedske ili Njemačke, proizvedeni bioplin se prerađuje u biometan, koji se koristi kao gorivo za vozila (Sárvári Horváth i sur., 2016; Flach i sur., 2017).

Proizvodnja bioplina u Hrvatskoj pretežno se temelji na gnojovki i kukuruznoj silaži te u manjoj mjeri na nusproizvodima klaonice i prehrambene industrije, ali je sirovinski potencijal zasad još uvijek nedovoljno iskorišten. Dobiveni bioplin u nas se najviše koristi za proizvodnju električne i toplinske energije (Kampman i sur., 2017; Petravić Tominac i sur., 2020).

U Hrvatskoj je 2018. godini radilo 38 bioplinskih postrojenja koja su sklopila ugovore o proizvodnji električne energije s HROTE. Bioplinska elektrana najveće instalirane snage (2,5 MW) klasificirana je u kategoriji „postrojenja koja rade na deponijski plin i plin iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda“ te predstavlja 5,78% ukupne snage dobivene iz bioplina u Hrvatskoj. Preostalih 94,22% (tj. 40,732 MW) proizvedeno je u ostalih 37 bioplinskih elektrana, u kojima se bioplin dobiva anaerobnom digestijom, koja je predmet interesa ovog rada. U 2018. godini bioplinske elektrane u Hrvatskoj generirale su ukupno 316,5 GWh, što predstavlja 12,75% od ukupno 2482,5 GWh električne energije proizvedene iz obnovljivih izvora. U periodu od 2014. do 2018. ukupna proizvodnja električne energije u elektranama na bioplin konstantno se povećavala za prosječno oko 10% godišnje (Petravić Tominac i sur., 2020).

Prihvatanje pojedinih tehnologija od strane građana nije zajamčeno usprkos mogućim koristima. Javlja se negativna percepcija građana i otpor prema novim tehnologijama, uključujući i obnovljive izvore (Granić i sur., 2009). Za bolje prihvatanje AD nužna je edukacija o svim pozitivnim učincima ove tehnologije, kao i informiranje o odgovarajućim propisima koji se poštuju

prilikom projektiranja bioplinskih postrojenja te mjerama sigurnosti vezanim uz bioplin (Deublein i Steinhauer, 2008; Bontempo i sur., 2016). Pored ranije navedene proizvodnje obnovljive energije, zbrinjavanja životinjskih ekskremenata i različitih drugih vrsta otpada te doprinosu smanjenju emisije stakleničkih plinova i ispunjavanja EU direktiva, važno je naglasiti i pozitivan društveno-ekonomski učinak proizvodnje bioplina na povećanje mogućnosti zapošljavanja (Dauber i sur., 2012). Grane industrije koje primjenjuju AD mogu smanjiti troškove energije ukoliko koriste bioplin za vlastitu proizvodnju električne energije i goriva, a dodatni prihod mogu ostvariti i prodajom viška bioplina ili proizvedene električne energije. Gradnja postrojenja za AD daje mogućnost dodatnih poslova za lokalne izvođače specijalizirane za građevinske poslove, proizvodnju betona, postavljanje vodovodnih i električnih instalacija itd. Također se otvara mogućnost novih poslova vezanih uz optimalno održavanje i funkcioniranje AD postrojenja nakon puštanja u pogon. Dodatni prihod od AD može se ostvariti prodajom digestata za primjenu u poljoprivredi, a također je moguća suradnja i razmjena s poljoprivrednicima koji bioplinsko postrojenje opskrbljuju sirovinama i tako imaju osiguran otkup svojih proizvoda.

Primjena anaerobne digestije u zemljama u razvoju

Sustavi za proizvodnju bioplina u kućanstvu (engl. domestic biogas digesters) najviše su zastupljeni u zemljama u razvoju, gdje se proizvedeni bioplin uglavnom koristi za kuhanje izravnim izgaranjem u štednjacima i za rasvjetu u plinskim svjetiljkama. Tehnologija koja se koristi u malim pogonima, kakvi se grade na malim farmama, razlikuje se od tehnoloških rješenja koja se primjenjuju u velikim industrijskim postrojenjima, koja koriste kombinaciju dviju ili više različitih sirovina (kodigestija). Prosječna veličina bioreaktora u malim farmama obično je od nekoliko stotina do tisuću kubičnih metara. Vlade mnogih zemalja, koje promiču proizvodnju bioplina u kućanstvima, provele su nacionalne programe razvoja proizvodnje bioplina koji obično uključuju sustave financiranja, kao i kampanje obuke lokalne radne snage i pružanje tehničke podrške (Sárvári Horváth i sur., 2016).

Za razliku od zapadnih država, u zemljama u razvoju energija je skupa i nema je dovoljno (iskazano *per capita* i na temelju kupovne moći). Stoga u tim zemljama anaerobna digestija ima daleko veću važnost nego u razvijenim zemljama i primarno je usmjerena na proizvodnju energije. Među ovim zemljama prednjače Kina i Indija, u kojima u novije vrijeme (od sredine 20. stoljeća) postoje milijuni jeftinih sustava za proizvodnju bioplina na farmama i u seoskim zadrugama (Abbasi i sur., 2012). Njima se služe lokalne zajednice, koristeći životinjski gnoj i biološki otpad koji nastaje kao rezultat ljudskih aktivnosti (Klass, 1998). Proizvodnja bioplina raširena je i u drugim zemljama u razvoju, posebice azijskim zemljama, poput Nepala ili Vijetnama, gdje se često u domaćinstvima gradi mnoštvo bioreaktora malog kapaciteta od nekoliko kubičnih metara (Vögeli i sur., 2014; Sárvári Horváth i sur., 2016). Uzgoj stoke u zemljama u razvoju je raširena djelatnost, međutim, za razliku od razvijenih zemalja, problem su mala i međusobno udaljena gospodarstva s malim brojem grla stoke odnosno male količine stajskog gnoja, što stvara velike izazove i prepreke (Abbasi i sur., 2012).

Zaključci

Za proizvodnju bioplina mogu se koristiti različite obnovljive sirovine poput životinjskih ekskremenata s farmi, silaže, industrijskih nusproizvoda, komunalnog otpada itd. Proizvodnja bioplina iz raznih obnovljivih sirovina ima pozitivan društveno-ekonomski i ekološki učinak. Izravni pozitivni učinci procesa anaerobne digestije su proizvodnja bioplina, koji ima višestruku mogućnost primjene, te dobivanje digestata kao vrijednog sekundarnog proizvoda. Pored primjene bioplina za proizvodnju toplinske i električne energije, pročišćavanjem i obogaćivanjem dobiva se biometan, koji se potom može koristiti kao gorivo za vozila umjesto fosilnih

goriva, čime se smanjuje emisija stakleničkih plinova. Biometan također može poslužiti kao polazni spoj za kemijsku i biokemijsku sintezu proizvoda veće dodane vrijednosti. Dodatni pozitivni učinak anaerobne digestije životinjskih ekskremenata je dobivanje digestata, koji je bogat hranjivim tvarima te se stoga koristi kao gnojivo u poljoprivredi. Neizravni pozitivni učinci procesa anaerobne digestije su ekološki i društveno-ekonomski. Budući da je AD ujedno i način zbrinjavanja određenih kategorija organskog otpada, on omogućava smanjenje zagađenja okoliša, emisije stakleničkih plinova, neugodnih mirisa, broja neželjenih insekata i koncentracije patogenih mikroorganizama. Društveni aspekt AD procesa uključuje otvaranje novih radnih mjesta izravno povezanih s proizvodnjom bioplina, ali i neizravno povezanih radnih mjesta, tj. uspostavljanjem suradnje s poljoprivrednicima koji proizvode sirovine za bioplinsko postrojenje.

Napomena

Rezultati prezentirani u radu nastali su kao rezultat znanstvenog HRZZ projekta IP-2018-01-9717 „Održiva proizvodnja biokemikalija iz sekundarnih lignoceluloznih sirovina“.

Literatura

- Abanades, S., Abbaspour, H., Ahmadi, A., Das, B., Ehyaei, M.A., Esmaeilion F., El Haj Assad, M., Hajilounezhad, T., Jamali, D.H., Hmida, A., Ozgoli, H.A., Safari, S., AlShabi, M., Bani-Hani, E.H. (2022) A critical review of biogas production and usage with legislations framework across the globe. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19 (4), 3377–3400. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03301-6>.
- Abbasi, T., Tauseef, S.M., Abbasi, S.A. (2012) A brief history of anaerobic digestion and “biogas”. U: *Biogas energy. Springer Briefs in Environmental Science*, vol 2., New York: Springer. pp 11–23. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1040-9_2.
- Abatzoglou, N., Boivin, S. (2009) A review of biogas purification processes. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 3 (1), 42–71. <https://doi.org/10.1002/bbb.117>.
- Al Seadi, T., Janssen, R., Drosig, B. (2013) Biomass resources for biogas production. U: Wellinger, A., Murphy J., Baxter D, ur. *The biogas handbook: Science, production and applications. Woodhead Publishing Series in Energy, Number 52*, Oxford: Woodhead Publishing Limited, pp. 19-51.
- Andlar, M., Belskaya, H., Morzak, G., Ivančić Šantek, M., Rezić, T., Petravić Tominac, V., Šantek, B. (2021) Biogas production systems and upgrading technologies: A review. *Food Technology and Biotechnology*, 59 (4), 387–412. <https://doi.org/10.17113/ftb.59.04.21.7300>.
- Angelidaki, I, Treu, L, Tsapekos, P, Luo, G, Campanaro, S, Wenzel, H, Kougias, P.G. (2018) Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives. *Biotechnology Advances* 36 (2), 452-466. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.01.011>.
- Awe, O.W., Zhao, Y., Nzihou, A., Minh, D.P., Lyczko, N. (2017) A review of biogas utilisation, purification and upgrading technologies. *Waste and Biomass Valorization* 8 (2), 267–283. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9826-4>.
- Bagi, Z., Ács, N., Böjti, T., Kakuk, B., Rákhely, G., Strang, O., Szuhaj, M., Wirth, R., Kovács, K.L. (2017) Biomethane: The energy storage, platform chemical and greenhouse gas mitigation target. *Anaerobe* 46, 13-22. <https://doi.org/10.1016/j.anaerobe.2017.03.001>.
- Ben, M., Kennes, C., Veiga, M.C. (2013) Biogas. U: Kennes C., Veiga M.C. ur., *Air pollution prevention and control: Bioreactors and bioenergy, First Edition*. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., pp. 321-343.
- BioMCN (2018) URL: <http://www.biomcn.eu/> (27. 3. 2019.)
- Bontempo, G., Maciejczyk, M., Wagner, L., Findeisen, C., Fischer, M., Hofmann, F. (2016) *Biogas Safety first! Guidelines for the safe use of biogas technology*, Fachverband Biogas e. V. URL: https://issuu.com/fachverband.biogas/docs/biogas_safety (15. 2. 2023.)
- Bojesen, M., Boerboom, L., Skov-Petersen, H. (2015) Towards a sustainable capacity expansion of the Danish biogas sector. *Land Use Policy* 42, 264-277. <https://doi.org/10.1016/j.landusepol.2014.07.022>.
- Bušić, A., Kundas, S., Morzak, G., Belskaya, H., Mardetko, N., Ivančić Šantek, M., Komes, D., Novak, S., Šantek, B. (2018) Recent trends in biodiesel and biogas production. *Food Technology and Biotechnology* 56 (2), 152- 173. <https://doi.org/10.17113/ftb.56.02.18.5547>.
- Chattopadhyay, S., Mukerji, A., Sen, R. (2009) Biofuels. U: Nigam, P.S., Pandey, A., ur. *Biotechnology for agro-industrial residues utilisation*. Dordrecht: Springer, pp. 61-76.
- Dauber, J., Brown, C., Fernando, A.L., Finnan, J., Krasuska, E., Ponitka, J., Styles, D., Thrän, D., Van Groenigen, K.J., Weih, M., Zah, R. (2012) Bioenergy from “surplus” land: environmental and socio-economic implications. *BioRisk* 7:5-50. <https://doi.org/10.3897/biorisk.7.3036>.
- Deublein, D., Steinhauser, A. (2008) *Biogas from Waste and Renewable Resources. An introduction*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., <https://doi.org/10.1002/9783527621705>.
- Doblado Sierra, O., Santos Ramírez, J., Reyes Duke, A.M. (2022) Biogas resource evaluation: analysis of temperature and pH factors to ensure efficient biogas production using pineapple waste. U: *20th LACCEL International Multi-Conference for Engineering, Education, and Technology: “Education, Research and Leadership in Post-pandemic Engineering: Resilient, Inclusive and Sustainable Actions”*, Hybrid Event, Boca Raton, Florida, USA, July 18-22, 2022. URL: <http://dx.doi.org/10.18687/LACCEL2022.1.1.82/>

- EBA (2017) EBA (European Biogas Association) *Digestate factsheet: the value of organic fertilisers for Europe's economy, society and environment*. URL: <http://european-biogas.eu/wp-content/uploads/2015/07/Digestate-paper-final-08072015.pdf/> (10. 1. 2023).
- Flach, B., Lieberz, S., Rossetti, A., Phillips, S. (2017) *EU-28 Biofuels Annual 2017, GAIN Report Number: NL7015*. Washington, DC, USA: USDA Foreign Agricultural Service. URL: https://gain.fas.usda.gov/Recent%20GAIN%20Publications/Biofuels%20Annual_The%20Hague_EU-28_6-19-2017.pdf/ (23. 12. 2022.)
- Faraguna, F., Jukić, A. (2015) Novi petrokemijski procesi na temelju izravne pretvorbe metana. *Kemija u industriji* 64 (1-2), 27–37. <https://doi.org/10.15255/KUI.2013.038>.
- Granić, G., Pešut, D., Božić, H., Bošnjak, R., Hrs Borković, Ž., Jurić, Ž., Kojaković, A., Kulišić, B., Novko, I., Novosel, D., Petrić, H., Tot, M. (2009) Kako planirati energetiku nakon 2030. godine? *Nafta* 60 (5), 279–286.
- Harirchi, S., Wainaina, S., Sar, T., Nojourni, S.A., Parchami, M., Parchami, M., Varjani, S., Kumar Khanal, S., Wong, J., Kumar Awasthi, M., Taherzadeh, M.J. (2022) Microbiological insights into anaerobic digestion for biogas, hydrogen or volatile fatty acids (VFAs): a review. *Bioengineered* 13 (3), 6521–6557. <https://doi.org/10.1080/21655979.2022.2035986>.
- Harris P., Oechsner H. (2014) Biogas. U: *Bundschuh J., ur. Sustainable Energy Developments, Volume 8*, U: J. Bundschuh, G. Chen, ur. *Sustainable Energy Solutions in Agriculture*. London: CRC Press, Taylor & Francis Group, pp. 335–354.
- Hernández-Beltrán, J.U., Hernández-De Lira I.O., Cruz-Santos M.M., Saucedo-Luevanos A., Hernández-Terán F., Balagurusamy, N. (2019) Insight into pretreatment methods of lignocellulosic biomass to increase biogas yield: Current state, challenges, and opportunities. *Applied Sciences* 9 (18), 3721; <https://doi.org/10.3390/app9183721>.
- Holm-Nielsen JB, Al Seadi T, Oleskovicz-Popiel P (2009) The future of anaerobic digestion and biogas utilization. *Bioresour Technology* 100 (2), 5478–5484. doi:10.1016/j.biortech.2008.12.046.
- Hoyer, K., Hulteberg, C., Svensson, M., Jernberg, J., Nørrgård, Ø. (2016) Biogas upgrading - Technical review. *Energiforsk*. 2016. URL: http://vav.griffel.net/filer/C_Energiforsk2016-275.pdf/ (22. 12. 2022.)
- Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. *Metan*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. URL: <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=40379> (6. 2. 2023.)
- Iglesias, R., Muñoz, R., Polanco, M., Díaz, I., Somoza, A., Moreno, A.D., Guirado, M., Carreras, N., Ballesteros, M. (2021) Biogas from anaerobic digestion as an energy vector: Current upgrading development. *Energies*, 14, 2742. <https://doi.org/10.3390/en14102742>.
- Induchoodan, T.G., Izharul, Haq, Kalamdhad A S (2022) Factors affecting anaerobic digestion for biogas production: a review. U: C. M. Hussain, S. Hait, ur., *Advanced Organic Waste Management: Sustainable Practices and Approaches*. Elsevier Inc., pp. 223–233. <https://doi.org/10.1016/C2020-0-02931-2>.
- Kampman, B., Leguijt, C., Scholten, T., Tallat-Kelpsaite, J., Brückmann, R., Maroulis, G., Lesschen, J.P., Meesters, K., Sikirica, N., Elbersen, B. (2017) *Optimal use of biogas from waste streams: An assessment of the potential of biogas from digestion in the EU beyond 2020. Research report*. Luxembourg: European Commission - 158. URL: https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/ce_delft_3g84_biogas_beyond_2020_final_report.pdf (27.12.2022.)
- Klass, D.L. (1998) Microbial conversion: Gasification. U: *Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals*. San Diego: Academic Press, pp. 445 – 490.
- Kumar Khanal S., T. G. T Nindhia, S. Nitayavardhana (2019) Biogas from wastes: Processes and applications. U: M. Taherzadeh, K. Bolton, J.P Wong, A. Pandey, ur. *Sustainable resource recovery and zero waste approaches*. St. Louis :Elsevier, pp. 165 – 174. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64200-4.00011-6>.
- Kummamuru, B. (2017) *WBA Global Bioenergy Statistics 2017*. Stockholm, Sweden: World Bioenergy Association (WBA) URL: http://worldbioenergy.org/uploads/WBA%20GBS%202017_hq.pdf/ (20. 5. 2019.)
- Kusch, S., Morar, M.V. (2009) Integration of lignocellulosic biomass into renewable energy generation concepts. *ProEnvironment* 2 (3), 32–37.
- Labeyrie, P. (2009) Biogas. U: J.-C. Sabonnadière, ur. *Renewable Energy Technologies*. London: Wiley-ISTE Ltd, 2009. pp. 397–426.
- Lambie, S.C., Kelly, W.J., Leahy, S.C., Li, D., Reilly, K., McAllister, T.A., Valle, E.R., Attwood, G.T., Altermann, E. (2015) The complete genome sequence of the rumen methanogen *Methanosarcina barkeri* CM1. *Standards in Genomic Sciences* 10, 57. <https://doi.org/10.1186/s40793-015-0038-5>.
- Mao, C., Feng, Y., Wang, X., Ren, G. (2015) Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 45, 540–55. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.032>
- Moghaddam, E.A., Ahlgren, S., Nordberg, Å. (2016). Assessment of novel routes of biomethane utilization in a life cycle perspective. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* 4, 89. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2016.00089>.
- Olatunji K. O., Ahmed N. A., Ogunkunle O. (2021) Optimization of biogas yield from lignocellulosic materials with different pretreatment methods: a review. *Biotechnology for Biofuels* 14, 159. <https://doi.org/10.1186/s13068-021-02012-x>.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.008>.
- Petersson A, Wellinger A (2009) *Biogas upgrading technologies – developments and innovations*. IEA Bioenergy. URL: https://www.iea-biogas.net/files/daten-redaktion/download/publi-task37/upgrading_rz_low_final.pdf (20. 1. 2018.)
- Petravić-Tominac, V., Nastav, N., Buljubašić, M., Šantek, B., (2020) Current state of biogas production in Croatia. *Energy, Sustainability and Society* 10, 8. <https://doi.org/10.1186/s13705-020-0243-y>.
- Petravić Tominac V., Trontel A., Novak M., Mardetko N., Grubišić M., Didak Ljubas B., Buljubašić M., Šantek B. (2022) Lignocelulozni nusprodotki iz poljoprivrede i prehrambene industrije kao pokretač napretka biotehnoške proizvodnje. *Glasnik zaštite bilja* 45 (6), 26–37. <https://doi.org/10.31727/gzb.45.6.3>.
- Poddar, B.J., Nakhate, S.P., Gupta, R.K., Chavan A.R., Singh A.K., Khardenavis A.A., Purohit H.J. (2022) A comprehensive review on the pretreatment of lignocellulosic wastes for improved biogas production by anaerobic digestion. *International Journal of Environmental Science and Technology* 19, 3429–3456. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03248-8>.
- Salvi, O., Chaubet, C., Evanno, S. (2012) Improving the safety of biogas production in Europe. *Revista de Ingineria*

37, 57-65.

Sárvári Horváth I, Tabatabaei M, Karimi K, Kumar R (2016) Recent updates on biogas production - a review. *Biofuel Research Journal* 3(2):394-402. <https://doi.org/10.18331/BRJ2016.3.2.4>.

Scholwin, F., Grope, J., Clinkscales, A., Boshell, F., Saygin, D., Salgado, A., Seleem, A. (2018) *Biogas for road vehicles: Technology brief*, International Renewable Energy Agency (IRENA) 2018, Abu Dhabi. URL: https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2017/Mar/IRENA_Biogas_for_Road_Vehicles_2017.pdf/ (10. 1. 2018.)

Steffen, R.; Szolar, O. and Braun, R. (1998) *Feedstocks for anaerobic digestion*. Institute for Agrobiotechnology Tulln University of Agricultural Sciences Vienna. URL: <https://pdfs.semanticscholar.org/293e/a2a9a8d8315548b8d749f60e4b-28378d9dfa.pdf/> (10. 1. 2021.)

Sun, Q., Li, H., Yan, J., Liu, L., Yu, Z., Yu, X. (2015) Selection of appropriate biogas upgrading technology - a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 51, 521-532. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.029>.

Torrijos, M. (2016) State of development of biogas production in Europe. *Procedia Environmental Sciences* 35, 881 – 889. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.07.043>.

Valijanian E., Tabatabaei M., Aghbashlo M., Sulaiman A., Chisti Y. (2018) Biogas production systems. U: M. Tabatabaei, H. Ghanavati, ur., *Biogas fundamentals, process, and operation*. Springer International Publishing AG, part of Springer Nature 2018, str. 95-116. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-77335-3>.

Van Amstel, A. (2012): Methane. A review, *Journal of Integrative Environmental Sciences*, 9:sup1, 5-30. <http://dx.doi.org/10.1080/1943815X.2012.694892>.

Verbeeck, K., Buelens, L.C., Galvita, V.V., Marin, G.B., Van Geem, K.M., Rabaey, K. (2018) Upgrading the value of anaerobic digestion via chemical production from grid injected biomethane. *Energy and Environmental Science* 11 (7), 1788–1802. <https://doi.org/10.1039/C8EE01059E>.

Voča, N., Krička, T., Cosić, T., Rupić, V., Jukić, Ž., Kalambura, S. (2005): Digested residue as a fertilizer after the mesophilic process of anaerobic digestion. *Plant, Soil and Environment* 51 (6), 262-266. <https://doi.org/10.17221/3584-PSE>
Vögeli, Y., Lohri, C.R., Gallardo, A., Diener, S., Zurbrügg, C. (2014) *Anaerobic digestion of biowaste in developing countries: Practical information and case studies*. Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology (Eawag), Dübendorf, Switzerland. URL: https://www.eawag.ch/fileadmin/Domain1/Abteilungen/sandec/publikationen/SWM/Anaerobic_Digestion/biowaste.pdf/ (27. 1. 2023)

Weiland P (2010) Biogas production: Current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology* 85 (4), 849–60. <https://doi.org/10.1007/s00253-009-2246-7>.

Wilkie, A.C. (2000) Anaerobic digestion: holistic bioprocessing of animal manures. U: *Proceedings of the Animal Residuals Management Conference*. Alexandria, Virginia: Water Environment Federation, 2000. p.1-12.

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. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2014.01.001>.

Prispjelo/Received: 23.3.2023.

Prihvaćeno/Accepted: 3.4.2023.

Professional paper

Positive socio-economic and ecological effects of biogas production by anaerobic digestion

Abstract

The main product of anaerobic digestion is biogas, which is a renewable fuel, and the by-product of this process is digestate, which is used as a nutrient-rich fertilizer. Additional positive effects of anaerobic digestion are the decomposition of organic waste and the reduction of unpleasant odors and the concentration of pathogenic microorganisms. Biogas is mainly used for the production of electricity and heat, and in some cases it is purified to obtain biomethane which is used in the natural gas network, as a fuel for internal combustion engines or as a starting chemical for the chemical industry. Due to all of the above, the development of biogas production has positive socio-economic and ecological effects. Biogas produced in Croatia is mostly used for the production of electricity and thermal energy at cogeneration plants. Although various renewable raw materials are available in Croatia that could be used for biogas production, their potential has been underutilized until now. Manure and by-products of agriculture, slaughterhouses and the food industry are mainly used as raw materials for the production of biogas in our country. More rational use of land and development of the food industry could increase the amount of agricultural residues and by-products resulting from food processing. Directing and encouraging the use of these by-products for biogas production can stimulate a faster development of biogas production in our Croatia. In addition to the possible increase in own production of electricity and fuel, it is an environmentally friendly technology that has a positive socio-economic effect.

Keywords: anaerobic digestion; anaerobic digester, biogas; renewable energy sources