

Proizvodnja bioplina iz pivskog tropa

Vincetić, Anamarija

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:109:232576>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-17**

REPOZITORIJ

PTF

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology Osijek](#)



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Anamarija Vincetić

PROIZVODNJA BIOPLINA IZ PIVSKOG TROPA

Završni rad

Osijek, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Završni rad

PROIZVODNJA BIOPLINA IZ PIVSKOG TROPA

Nastavni predmet: Prijenos tvari i energije

Studentica: **Anamarija Vincetić** (MB: 3563/12)

Mentor: izv. prof. dr. sc. Mirela Planinić

Predano (datum):

Pregledano (datum):

Ocjena:

Potpis mentora:

PROIZVODNJA BIOPLINA IZ PIVSKOG TROPA

Sažetak

U današnje vrijeme sve je veći pritisak društva na smanjenje emisije ugljikovog dioksida u industrijskoj proizvodnji. U industriji piva kao i u ostalim prehrambenim industrijama nastoji se razviti održivo gospodarenje otpadom i otpadnim materijalima koji nastaju u proizvodnim procesima. Proizvodnja bioplina iz ostataka industrijskih procesa smatra se ekološki prihvatljivim i održivim procesom čija primjena rezultira značajnim smanjenjem uporabe fosilnih goriva što dovodi do smanjenja emisije ugljikova dioksida.

Anaerobna digestija je biokemijski proces u kojem se organski materijali razgrađuju mikrobiološkim procesima bez prisutnosti kisika, pri čemu nastaje bioplin i čvrsti ostatak, digestat. Proces anaerobne razgradnje sastoji se od četiri procesne faze: hidroliza, acidogeneza, acetogeneza i metanogeneza.

Industrijska proizvodnja piva ima za posljedicu nastajanje velike količine otpada pri čemu su najznačajnija tri otpadna toka: otpadna voda, otpadni kvasac i pivski trop. Otpadna voda se obrađuje klasičnim aerobnim biološkim metodama, a u novije vrijeme anaerobnom razgradnjom uz istovremenu proizvodnju bioplina. Otpadni kvasac, također se obrađuje anaerobnom obradom na način da se pomiješa s otpadnom vodom industrijske proizvodnje piva. Pivski trop je sporedni produkt proizvodnje piva koji nastaje u najvećoj količini i čini približno do 85 % ukupne mase sporednih produkata. Ima širok spektar upotrebe, a najčešće se upotrebljava za ishranu stoke. Tek se nedavno pivski trop počeo razmatrati kao supstrat za dobivanje energije, zbog sve većeg porasta cijena energije i povećane brige za očuvanjem okoliša.

Ključne riječi: anaerobna digestija, faze anaerobne digestije, bioplin, otpadna voda, otpadni kvasac, pivski trop

PRODUCTION OF BIOGAS FROM BREWERS' SPENT GRAIN

Summary:

Nowadays there is an increasing social pressure to reduce emissions of carbon dioxide in industrial production. In the beer industry as well as in other food industries strives to develop sustainable management of waste and waste materials generated in production processes. The production of biogas from residues of industrial processes considered environmentally friendly and sustainable process whose application results in a significant reduction in the use of fossil fuels, which leads to a reduction in carbon dioxide emissions.

Anaerobic digestion is a biochemical process during which complex organic matter is decomposed in absence of oxygen, by various types of anaerobic microorganisms, whereby biogas is formed and the solid digestate. The process of anaerobic digestion consists of four process steps: hydrolysis, acidogenesis, acetogenesis and methanogenesis.

The industrial production of beer has resulted in a large amount of waste being the most significant three waste streams: wastewater, waste yeast and brewers' spent grain. Wastewater is treated conventional aerobic biological methods, and more recently anaerobic digestion, with simultaneous production of biogas. Waste yeast, are also treated in the anaerobic treatment method is that the wastewater is mixed with the industrial production of beer. The brewers' spent grain is a by-product of the beer produced in the largest quantities and makes about 85 % of the total weight of by-products. It has a wide range of use, but its main application has been limited to animal feeding. Only recently, brewers' spent grain began to consider as a substrate for energy, because of the increasing rise in energy prices and increased concern for the preservation of the environment.

Keywords: anaerobic digestion, phase anaerobic digestion, biogas, wastewater, waste yeast, brewers'spent grain

Sadržaj

1.	UVOD	1
2.	NUSPROIZVODI U PROIZVODNJI PIVA.....	3
2.1	Pivski trop.....	3
2.2	Otpadna voda.....	6
2.3	Otpadni kvasac.....	7
3.	ANAEROBNA DIGESTIJA	8
3.1	Hidroliza	9
3.2	Acidogeneza	11
3.3	Acetogeneza	11
3.4	Metanogeneza.....	12
4.	PARAMETRI ANAEROBNE DIGESTIJE	14
5.	PREDNOSTI ANAEROBNE DIGESTIJE	19
6.	LITERATURA.....	20

1. UVOD

Bioplin dobiven anaerobnom digestijom, je smjesa plinova koja se sastoji od metana, kisika, ugljikovog dioksida i ostalih plinova u tragovima, poput vodika, ugljikova monoksida, amonijaka i sumporovodika. Bioplin posjeduje svojstvo zapaljivosti, te se zbog toga može koristiti za zagrijavanje objekata, kao pogonsko gorivo za automobile, te za proizvodnju električne energije (Ostojić, 2014.).

Proizvodnjom bioplina anaerobnom digestijom smanjuju se emisije metana i dušikovog oksida do kojih dolazi tijekom odlaganja i korištenja stajskog gnoja. Staklenički potencijal metana je 25 puta, a dušikovog oksida čak 298 puta veći od stakleničkog potencijala ugljikovog dioksida. Korištenjem bioplina smanjuje se potrošnja fosilnih goriva za proizvodnju energije i pogonskog goriva, te se na taj način znatno smanjuje emisija ugljikovog dioksida, metana i dušikovog oksida, što pridonosi ublažavanju pojave globalnog zatopljenja (Osman, 2015.).

Prvi put dokumentirana proizvodnja bioplina, biološkim postupcima bila je 1895. u Velikoj Britaniji (Al Seadi i sur., 2008.). Danas u azijskim zemljama, postoji nekoliko milijuna malih digestora za proizvodnju bioplina, a bioplin dobiven u tim digestorima se koristi za zagrijavanje i osvjetljavanje kućanstava. Bioplin, kao sredstvo za proizvodnju energije već je uobičajeno u Europi, a u zemljama poput Njemačke, Švedske i Švicarske, bioplin se pročišćava i dorađuje te se koristi kao gorivo za pogon automobila (Ostojić, 2014.).

Svojstva i sastav bioplina ovise raznim faktorima, poput: supstrata, načina proizvodnje, vrsti postrojenja, temperaturi na kojoj se odvijao proces, trajanju hidrauličke retencije, volumenu digestora. Energetska vrijednost bioplina nalazi se kemijski vezana u metanu. Prosječna toplinska vrijednost bioplina je oko $6,5 \text{ MJ/m}^3$ (Ostojić, 2014.; Osman, 2015.).

Prosječni kemijski sastav bioplina dobivenog u procesu anaerobne digestije prikazan je u **Tablici 1.**

Tablica 1. Prosječan kemijski sastav i volumni udjeli plinova u bioplinu, dobivenom u procesu anaerobne digestije (Al Seadi i sur., 2008.).

Spoj	Kemijski simbol	Volumni udio (%)
Metan	CH ₄	50 – 75
Ugljikov dioksid	CO ₂	25 – 45
Kisik	O ₂	< 2
Dušik	N ₂	< 2
Amonijak	NH ₃	< 1
Vodik	H ₂	< 1
Sumporovodik	H ₂ S	< 1

2. NUSPROIZVODI U PROIZVODNJI PIVA

Pivo je peto piće po konzumiranosti u svijetu, pored čaja, kave, mlijeka i gaziranih pića. Prilikom procesa proizvodnje piva, nastaje velika količina nusproizvoda. Nusproizvodi koji nastaju prilikom proizvodnje piva su voda, pivski trop, kvasac, ugljikov dioksid i korjenčići ječmenog slada (Šakić, 2005.).

Zbog ekonomskih i ekoloških pogodnosti, otpadni materijal se nastoji reciklirati te upotrijebiti u procesima proizvodnje piva, kao sirovina ili energent ili kao sirovina u drugim industrijskim granama (Miličević, 2014.).

2.1 Pivski trop

Pivski trop, koji se dobije na kraju procesa hidrolize mješavina je razgrađenih i nerazgrađenih sastojaka slada u vodi. Ekstrahirana vodena otopina je sladovina, a nerazgrađeni sastojci čine pivski trop (Pejin i sur., 2013.).

Pivski trop predstavlja glavni nusproizvod pivske industrije i čini oko 85 % svih ukupnih nusproizvoda (**Slika 1.**). Pivski trop je lignocelulozni materijal bogat proteinima koji čine 20 % ukupne mase i vlaknima koji čine 70 % mase pivskog tropa. Vlakna su izgrađena od lignina, celuloze i hemiceluloze. Lignin je umreženi polimer fenolnih spojeva vrlo složene molekulske strukture koja ograničava razgradnju celuloze i djelovanje citolitičkih enzima. Suha tvar tropa se uglavnom sastoji od hemiceluloze, koja je sastavljena najvećim dijelom od ksiloze (70 %) i arabioze (30 %), te od celuloze i škroba (50-60 %). Proteini tropa porijeklom su iz aleuronskog sloja ječma (65 % proteina iz slada ostaje u tropu) i imaju veliku biološku vrijednost te ih čine: albumin, globulin, hordein i glutelin (Ostojić, 2014.; Miličević, 2014.).

U svom sastavu, pivski trop sadrži veliki broj vitamina (biotin, riboflavin, holin, tiamin, piridoksin) i minerala (leucin, prolin, alanin, serin, glicin, vanalin, fenilalanin, arginin, glutaminsku i asparaginsku kiselinu u višim koncentracijama te tirozin, izoleucin, treonin i lizin u nižim koncentracijama) (Mussatto i sur., 2006.).



Slika 1. Pivski trop

Prvenstveno, pivski trop se upotrebljavao u ishrani životinja, no u zadnje vrijeme se sve više upotrebljava u biotehnologiji kao sirovina za proizvodnju bioplina, bioetanola, arabitola i sličnih proizvoda, za proizvodnju ugljena, energije, papira. U prehrambenoj industriji, zbog visokog udjela proteina i vlakana, pivski trop se koristi kao dodatak u proizvodnji namirnica za ljudsku prehranu.

Pri proizvodnji sladovine od 100 kg slada dobije se 100 - 130 kg tropa s visokim udjelom vlage (70-80 %). Ovisno od količine korištenih neslađenih žitarica za proizvodnju sladovine na 100 L proizvedenog piva, dobije se oko 20 kg tropa (Mussatto i sur., 2006.). Na ukupno utrošenu količinu sirovine za proizvodnju sladovine godišnje se dobije oko 22 % pivskog tropa (Šakić, 2005.), a nutritivna vrijednost tropa iznosi 20 % nutritivne vrijednosti jednake količine ječma (Pejin i sur., 2013.).

Ovisno o tipu piva kojeg se želi proizvesti, pivski trop se može sastojati od zaostataka slada ili zaostataka slada i neslađenih izvora fermentabilnih šećera, kao što su pšenica, riža ili kukuruz, koji su dodani tijekom ukomljavanja (Reinold, 1997.). Ovisno od vrste ječma koji se koristi, vremena žetve, uvjeta ukomljavanja te tipa i kvalitete korištenih dodataka varira i kemijski sastav tropa (Santos i sur., 2003.). U **Tablici 2.** prikazan je sastav suhe tvari pivskog tropa i proklijalog ječma prema Mussattou i sur. (2006.).

Osnovni problem u procesu anaerobne razgradnje pivskog tropa jest složen kemijski sastav. Lignin kao komponenta sadržana u pivskom tropu, sporo i teško se razgrađuje u anaerobnim uvjetima. Složena struktura lignina, velika molekulska masa, kemijska stabilnost i netopljivost

doprinosu njegovoj teškoj biorazgradivosti. Općenito je poznato da porastom udjela lignina materijal postaje manje pogodan za proces anaerobne razgradnje.

Tablica 2. Kemijski sastav pivskog tropa i proklijalog ječma (Mussatto i sur., 2006.)

Komponente u suhoj tvari	Pivski trop ^a (%)	Pivski trop ^b (%)	Proklijali ječam ^{a, c} (%)
Celuloza	25,4	16,8	8,9 – 9,1
Arabinoksilan	21,8	25,4	17,0 – 19,2
Lignin	11,9	27,8	8,2 – 6,7
Proteini	24,0	15,2	46,0 – 48,0
Lipidi	10,6	NO	10,2 – 9,2
Pepeo	2,4	4,6	2,0; 2,0

^a iz Kanauchi i sur. (2001)

^b iz Mussatto i Roberto (2005)

^c iz Fukuda i sur. (2002)

NO - nije određeno

Lignin ometa hidrolizu vlakana u pivskom tropu, te je u isto vrijeme i ograničavajući čimbenik cjelokupnog procesa anaerobne razgradnje. Dokazano je da konvencionalna razgradnja pivskog tropa nije ekonomski prihvatljiva, a ukoliko se želi provesti njena razgradnja, proces hidrolize mora se izdvojiti od ostalih faza procesa anaerobne razgradnje, što dovodi do ekonomske neodrživosti, zbog velikih energetske zahtjeva.

Analizom pivskog tropa nije dokazana prisutnost fenolni spojevi, niti u sirovim niti u predobrađenim pivskim tropovima, stoga je zaključeno da je za inhibiciju odgovoran *p*-krezol, nastao kao intermedijer u procesu anaerobne razgradnje pivskog tropa. Inhibitorne koncentracije *p*-krezola, ovisno o tome radi li se o sirovoj ili prethodno obrađenom pivskom tropu, odnosno o načinu na koji je predobrađen, iznosile su između 115 mg/L i 240 mg/L. Zaključeno je da, čak i uz dobar izbor i optimiranje procesa predobrade, odnosno učinkovitiju razgradnju lignina prije procesa anaerobne razgradnje, upitno hoće li proizvodnja bioplina biti uspješna (Panjičko, 2015.).

2.2 Otpadna voda

Voda je najvažnija sirovina u proizvodnji piva i najzastupljeniji je sastojak u finalnom proizvodu s udjelom od oko 90 - 95 % (Olajire, 2012.). Primjena vode u pivarskoj industriji je višestruka: koristi se za pranje i dezinfekciju ambalaže i cjelokupnog postrojenja, ispiranje ekstrakata iz pivskog tropa, procese pasterizacije piva, pranje opreme i radnih površina, sanitarne potrebe, čime se stvaraju znatne količine otpadne vode, čije pročišćavanje predstavlja veliki ekonomski teret za proizvođače (Miličević, 2014.). Jedan od načina obrade otpadne vode iz pivske industrije je anaerobna obrada, tj. korištenje vode u procesu anaerobne digestije.

Karakteristike otpadnih voda iz pivarske industrije se razlikuju u ovisnosti o procesu iz kojeg voda potiče. Veliki dio otpadne vode nastaje tijekom procesa pranja i dezinfekcije ambalaže, no takva voda, bogata raznim zagađujućim tvarima, nije pogodna za korištenje u procesu anaerobne digestije, zbog mogućnosti da nepoželjne tvari inhibiraju rast mikroorganizama. Vode koje nastaju tokom procesa cijedenja tropa i bistrenja sladovine imaju povećane vrijednosti KPK, BPK, dušika, fosfora, te drugih otopljenih tvari, a s druge strane, otpadna voda koja nastaje u procesu fermentacije i filtracije sadrži 97 % organskog opterećenja BPK_5 , iako zauzima svega oko 3 % ukupnog volumena otpadne vode koja nastaje u pivovarama. U kotlovnica nastaju otpadne vode koje su opterećene solima, dok tijekom čišćenja kotlova nastaju otpadne vode, opterećene neorganskim solima, koje nisu toksične. Budući da je otpadna voda iz pivarske industrije sirovina, bogata organskim tvarima, čiji C/N omjer (omjer ugljika i dušika) iznosi i do 103 : 1, ona predstavlja pogodnu sirovinu za miješanje s pivskim tropom u svrhu dobivanja povoljnog C/N omjera za proces anaerobne digestije (Ostojić, 2014).

Biološke metode obrade otpadnih voda se smatraju najboljima, a u usporedbi s kemijskim i mehaničko-kemijskim pročišćavanjem imaju tri glavne prednosti:

- zrela metoda
- niski investicijski troškovi
- visoka efikasnost (80 – 90 %) uklanja KPK i BPK.

Pored prednosti, postoje i nedostaci, a to su visoki energetske zahtjevi (Feng i sur., 2008.).

Simate i sur. (2011.) su zaključili da nove tehnologije, poput membranske i nano filtracije, ohlađene plazme, elektrokemijskih metoda, karbonskih nanocjevčica ili mokrobnih stanica, imaju velik potencijal u pročišćavanju otpadnih voda i proizvodnji energije.

2.3 Otpadni kvasac

Prilikom tehnološkog procesa piva, biomasa dodanog kvasca raste i može se uvećati do tri puta, tako da od jedne litre dodane suspenzije kvasca na hektolitar hmeljne sladovine, po završetku glavnog vrenja, nastane oko 3 kg kvasca (Šakić, 2005.), što predstavlja velike količine nedovoljno iskorištenog otpadnog pivskog kvasca. Ispuštanje tog kvasca u otpadne vode kao posljedicu ima manji profit pivovare i zagađenje otpadnih voda organskim materijalom. Kako bi se taj korak izbjegao, te otpadni kvasac što bolje iskoristio, provode se brojna istraživanja te raste njegova primjena u biotehnologiji, koja nalazi primjenu farmaceutskoj, kozmetičkoj i prehrambenoj industriji.

Ovisno o vrsti, soju, sastavu hranjive podloge, uvjetima razvoja i fiziološkom stanju, pivski kvasac može sadržavati: 4,7 – 16 % vode, 36 – 56 % proteina, 5,1 - 13,1 % minerala, 0,3 – 6 % lipida i 24,3 – 51,8 % ugljikohidrata (Šakić, 2005.).

Po završetku glavnog vrenja, kvasac je potrebno izdvojiti iz piva, te isprati hladnom vodom, zbog zaostalih čestica hmelja, zaostalog piva, proteina, tropa ili mrtvih stanica kvasca (Šakić, 2005.). Budući da je odležavanje piva skraćeno, kvasac se iz dovrelog piva izdvaja:

- filtriranjem
- centrifugiranjem.

Za primarno uklanjanje kvasaca većinom se koriste naplavni filtri, dok se za sekundarnu filtraciju koriste slojni, modulni i membranski filtri. Separacija se najčešće provodi pomoću dekantera (pužne centrifuge) i bubanjskih centrifuga s diskovima (Marić, 2009).

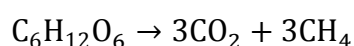
3. ANAEROBNA DIGESTIJA

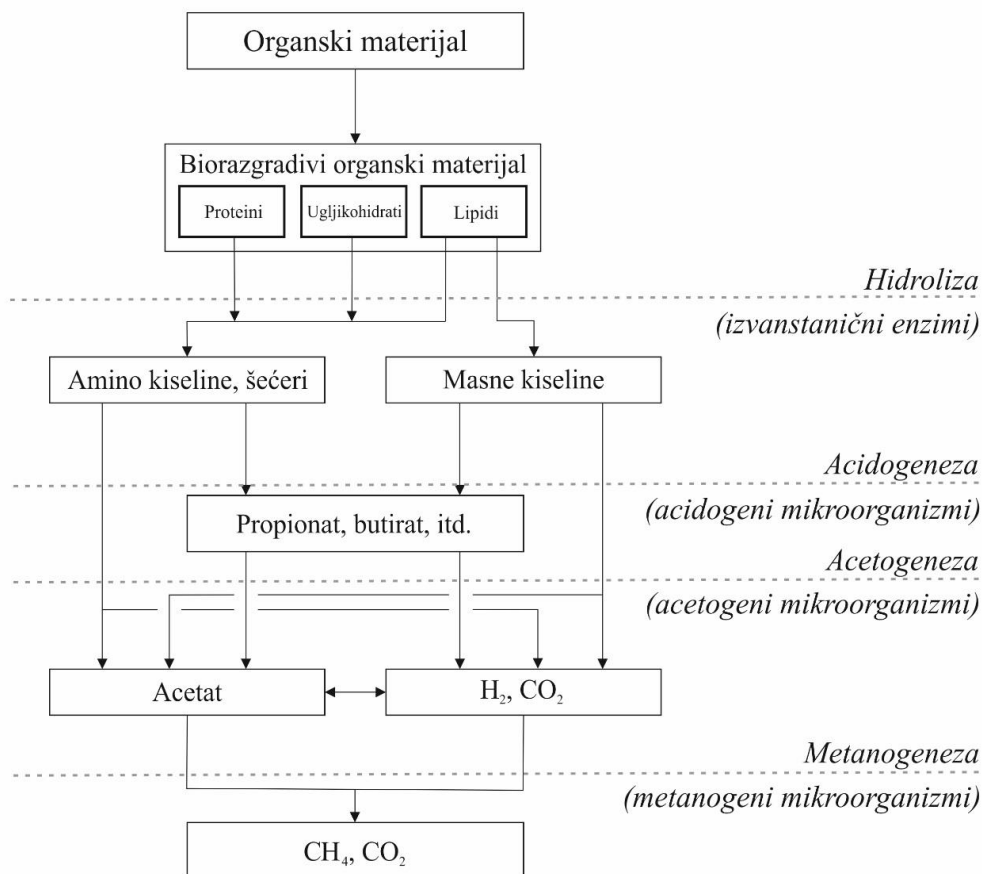
Anaerobna digestija je biokemijski proces u kojem se kompleksni organski spojevi razgrađuju djelovanjem različitih vrsta bakterija u anaerobnim uvjetima (bez prisustva kisika). Anaerobna razgradnja prirodan je proces koji se svakodnevno događa u prirodi, u morskom sedimentu, u crijevima biljojeda ili prilikom nastanka treseta. Sve vrste organskih materijala je moguće, pod određenim uvjetima, anaerobnom digestijom pretvoriti u bioplin. U slučajevima kada se za proces koristi homogena mješavina iz dvaju ili više različitih supstrata, kao na primjer gnojnica i organski otpad iz prehrambene industrije, to se naziva kodigestija.

Kodigestija je najčešći način proizvodnje bioplina čime se biranjem supstrata može postići optimalno vođenje procesa. Glavni proizvodi ovog procesa su bioplin i digestat. Bioplin je gorivi plin koji se primarno sastoji od metana i ugljikovog dioksida, te ostalih plinova u tragovima, vodik, amonijak i sumporovodik. Digestat je procesirani ostatak supstrata nastao tijekom proizvodnje bioplina. Tijekom proizvodnje bioplina nastaje vrlo malo topline u usporedbi s aerobnim razgradnjom (uz prisutnost kisika) ili kompostiranjem. Energija koja se nalazi u kemijskim vezama supstrata oslobađa se u obliku bioplina. Proces nastanka bioplina rezultat je niza povezanih procesnih koraka tijekom kojih se inicijalni supstrat razlaže na sve jednostavnije spojeve, sve do nastanka bioplina. U pojedinim fazama proizvodnje bioplina djeluju specifične grupe mikroorganizma. Pojednostavljeni dijagram anaerobne digestije prikazan je na **Slici 2.** s četiri glavne faze u procesu nastanka bioplina:

- hidroliza
- acidogeneza
- acetogeneza
- metanogeneza.

Proces proizvodnje bioplina anaerobnom digestijom može se prikazati sljedećom formulom:





Slika 2. Shematski prikaz procesa anaerobne razgradnje (Panjičko, 2015.)

Koraci u procesu dobivanja bioplina prikazani na slici se odvijaju paralelno u vremenu i prostoru spremnika za digestiju. Brzina ukupnog procesa razlaganja jednaka je najsporijoj reakciji u nizu (Osman, 2015.).

3.1 Hidroliza

Hidroliza je prva faza anaerobne digestije, proces u kojem se složeni organski materijali, uz pomoć enzima hidrolitičkih ili fermentativnih bakterija (lipaze, proteaze, celulaze), razlaže do jednostavnijih monomera i oligomera od kojih je izgrađen (Abassi i sur., 2012.). Kompleksni spojevi kao što su ugljikohidrati, proteini i lipidi u ovoj fazi se razgrađuju do šećera, aminokiselina, masnih kiselina i glicerola. Hidroliza može biti isključivo biološka (hidrolitički mikroorganizmi) ili kombinirana: biokemijska (izvanstanični enzimi), kemijska (kemijski katalizirane reakcije), te fizikalna (utjecaj toplinske energije i tlaka).

Proces hidrolize uključuje nekoliko podprocesa: sintezu enzima, difuziju, adsorpciju, reakciju i deaktivaciju enzima. Neki od hidrolitičkih mikroorganizama izlučuju više različitih enzima, što im omogućuje da razgrade različite vrste organskih spojeva iz supstrata. Ostali su specijalizirani za točno određene vrste spojeva (saharolitički za šećere, proteolitički za proteine). Neke od najvažnijih grupa enzima koji se pojavljuju tijekom hidrolize s pojedinim enzimima unutar svake grupe, prikazani su u **Tablici 3**.

Tablica 3. Važni hidrolitički enzimi, supstrati na koje djeluju i produkti razgradnje

Supstrat	Enzim	Produkt razgradnje
proteini	proteinaze	aminokiseline
celuloza	celulaze	celobioza, glukoza
celobioza	β -glukozidaza/celobiazaza	glukoza
hemiceluloza	hemicelulaze	glukoza, ksiloza, arabinoza
hemiceluloza, ksilan	ksilanaze	ksiloza
škrob	amilaze	glukoza
masti	lipaze	masne kiseline i glicerol
pektin	pektinaza	galaktoza, arabinoza

Ukupna brzina hidrolize ponajviše ovisi o prirodi supstrata, odnosno o veličini, obliku i površini čestica supstrata, koncentraciji biomase, proizvodnji enzima i adsorpciji. Razgradnju spojeva, kao što su celuloza i hemiceluloza mikroorganizmi obavljaju znatno sporije. Lignin je za mikroorganizme teško razgradiv te otežava razgradnju celuloze. Kod ovakvih supstrata, koriste se različite metode predobrade, kako bi se olakšala mikrobiološka hidroliza i proces anaerobne razgradnje za takav supstrat učinio primjenjivim. Prilikom anaerobne razgradnje kompleksnih supstrata, kao što je lignocelulozna biomasa, hidroliza se smatra ograničavajućim korakom.

Samo su acetat i vodik koji nastaju u procesu hidrolize metanogeni i mogu se izravno konvertirati do metana. Ostale molekule moraju proći slijedeću fazu anaerobne razgradnje, odnosno acidogenezu, kako bi bili dostupni metanogenim mikroorganizmima (Panjičko, 2015.).

3.2 Acidogeneza

Tijekom acidogeneze se uz pomoć acidogenih mikroorganizama vodotopljive supstance, uključujući i produkte hidrolize (osim acetata i vodika), transformiraju u kratkolančane organske kiseline i njihove soli, alkohole, aldehide, ugljikov dioksid i vodik. Ova faza procesa anaerobne razgradnje naziva se još i fermentacija. Acidogeneza može teći u dva pravca, uslijed djelovanja različitih vrsta mikroorganizama. Osnovnim pravcem nastaju acetati, ugljikov dioksid i vodik, koji se izravno mogu koristiti tijekom metanogeneze za proizvodnju metana. Drugim pravcem nastaju hlapive masne kiseline (i njihove soli, kao što su propionati i butirati), alkoholi (metanol i etanol), aldehidi i slično. Najznačajniji produkti acidogeneze s mješovitim kulturama mikroorganizama su hlapive masne kiseline. Acidogeni ne mogu razgrađivati spojeve koji su nastali razgradnjom masti i aromatskih struktura tijekom hidrolize. Stoga se ovi spojevi razgrađuju tijekom acetogeneze pri čemu nastaju amonijak (iz proteina) i sumporovodik, koji daju intenzivni i neugodni miris (Panjičko, 2015.).

Acidogeneza je u većini slučajeva i najbrža faza procesa anaerobne razgradnje. Tijekom razgradnje i količina nastalih produkata acidogeneze ovisi o koncentraciji supstrata, vrstama prisutnih bakterija, koncentraciji otopljenog vodika, te o primijenjenim procesnim uvjetima, temperaturi i pH vrijednosti. Pri vrlo niskim pH vrijednostima ($\text{pH} < 4$) može doći do prekida svih procesa, pri manjim ($\text{pH} < 5$) nastaje više etanola, a pri većim pH vrijednostima se proizvodi više hlapivih masnih kiselina (Hublin, 2012.; Panjičko, 2015.).

3.3 Acetogeneza

Sve tvari koje su proizvedene ili su zaostale u prve dvije faze procesa anaerobne razgradnje, a ne mogu ih izravno upotrijebiti metanogeni, moraju proći fazu acetogeneze. Među njima najznačajnije su hlapive masne kiseline (i njihove soli) s više od dva ugljikova atoma i alkoholi s više od jednog atoma ugljika, neke aminokiseline i aromati. Acetogeneza je ustvari proces anaerobne oksidacije supstanci do acetata, vodika i ugljikovog dioksida. Acetat je najznačajniji međuprodukt u procesu anaerobne razgradnje, a oko 25 % ga nastaje tijekom acetogeneze, te se iz toga zaključuje, da je acetogeneza u stvari faza procesa kojom se povećava učinkovitost proizvodnje metana anaerobnom razgradnjom.

Acetogeneza je bitan korak, koji zahtjeva zajedničko djelovanje mikroorganizama koji obavljaju oksidaciju i onih koji proizvode metan u sljedećoj fazi. Fenomen njihovog zajedničkog djelovanja naziva se sintropija i usko je povezan s koncentracijom (parcijalnim tlakom) plinovitog vodika. Tijekom anaerobne oksidacije, vodikovi ioni (protoni) su krajnji akceptori elektrona, pri čemu nastaje plinoviti vodik. Ova reakcija, termodinamički je održiva, samo ako se parcijalni tlak vodika održava na niskoj razini, odnosno ako vodik istovremeno troši metanogeni za proizvodnju metana. U protivnom dolazi do povećanja parcijalnog tlaka vodika i zaustavljanja acetogeneze. Akumulacija acetata može imati inhibitorni učinak na procesnu fazu acetogeneze, tako da se zaključno može utvrditi da je za pravilno odvijanje procesa acetogeneze važno djelovanje i hidrogenotrofnih i acetoklasnih metanogena. U fazi acetogeneze značajan utjecaj ima temperatura procesa, te se smatra da je ova faza brža na većim temperaturama (Panjičko, 2015.).

3.4 Metanogeneza

Metanogeneza je četvrta i posljednja faza procesa anaerobne razgradnje u kojoj nastaje bioplin.

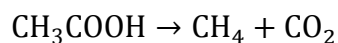
Tijekom ove faze dolazi do nastanka metana iz jednostavnih supstrata koji su nastali u predhodnim reakcijama, uz pomoć metanogenih bakterija. Većina metanogenih bakterija može proizvesti metan iz vodika i ugljikova dioksida. Razlikuju se od mikroorganizama u ostalim fazama anaerobne razgradnje, jer u svom sastavu imaju i archea mikroorganizme. Archea su zasebna skupina mikroorganizama, koji su se razvili paralelno s bakterijama (prokarioti) i gljivicama (eukarioti). Neki metanogeni koriste samo jedan supstrat, dok su neki prilagodljivi i koriste više supstrata za proizvodnju metana.

Tri su vrste komponenata koje mogu biti supstrati u procesnoj fazi metanogeneze:

- acetatni tip: CH_3COO^-
- CO_2 tip: CO_2 , HCOO^- , CO
- metilni tip: CH_3OH , CH_3NH_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$, $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$, CH_3SH , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$.

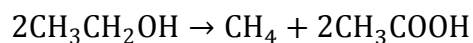
Obzirom na to, postoje i tri vrste metanogeneze:

- acetoklasna metanogeneza:



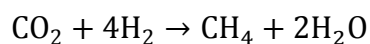
octena kiselina $\rightarrow$ metan + ugljikov dioksid

- hidrogenotrofna metanogeneza:



etanol + ugljikov dioksid $\rightarrow$ metan + octena kiselina

- metilotrofna metanogeneza:



ugljikov dioksid + vodik $\rightarrow$ metan + voda

Osim reakcija koje obavljaju metanogeni, važnu ulogu u proizvodnji metana obavljaju i homoacetogeni. Oni mogu provoditi homoacetogenezu (sintetizirati acetat iz H_2 i CO_2) ili oksidirati acetat (do vodika i CO_2), ovisno o vanjskoj koncentraciji vodika.

Pri standardnim temperaturama, metanogeneza vodika termodinamički je povoljniji proces od homoacetogeneze, a metanogeneza acetata od procesa njihove oksidacije. Pri manjim temperaturama (psihrofilni uvjeti $T < 15^\circ\text{C}$) metanogeneza vodika značajno usporava, i funkciju uklanjanja vodika preuzima homoacetogeneza. Ostatak nerazgrađivih organskih molekula i mineralnog materijala, kojeg mikroorganizmi nisu mogli iskoristiti te preostali uginuli mikroorganizmi čine čvrsti ostatak anaerobne razgradnje tzv. digestat (Panjičko, 2015.).

4. PARAMETRI ANAEROBNE DIGESTIJE

Parametri koji se primjenjuju prije i tijekom proizvodnje bioplina anaerobnom digestijom, imaju izrazito velik utjecaj na prinos i kvalitetu dobivenog bioplina, stoga je odabir odgovarajućih parametara procesa od velikog značaja za sam tijek i isplativost provedenog procesa anaerobne digestije. Najvažniji parametri koji utječu na izvedbu procesa, su predobrada sirovine s ciljem postizanja odgovarajuće sirovine, miješanje, vrsta i sastav supstrata, temperatura i pH proces te tip bioreaktora (Ostojić, 2014.).

4.1 Predobrada sirovine

Predobrada sirovine se primjenjuje u svrhu razgradnje lignoceluloznog materijala od kojeg se sirovina sastoji. Glavna tri sastojka lignoceluloznog materijala su celuloza, hemiceluloza i lignin, a svaki predobrada ima različit utjecaj na svaki od ova tri sastojka. Predobrada se općenito može podijeliti na: mehaničku, toplinsku, kemijsku, toplinsko-kemijsku i biološku obradu.

Jedan od često korištenih mehaničkih tretmana je ultrazvučna predobrada, koja stvara mehaničke sile smicanja kavitacijom nastalih mjehurićate tako dovodi do razaranja lignoceluloznog materijala. Toplinska predobrada povoljno utječe na povećanje prinosa bioplina zahvaljujući toplinskoj hidrolizi koju izaziva. Kemijska predobrada se dijele na kiselu i alkalnu. Kiselim predobradama je cilj razgraditi hemicelulozu, te tako celulozu učiniti dostupnijom. Toplinsko-kemijska predobrada koristi kombinaciju topline i kemikalija za smanjivanje veličine čestica i topljivosti. Utjecaj predobrade uvelike ovisi o sastavu biomase i procesnim uvjetima. Biološka predobrada predstavlja izlaganje sirovine djelovanju mikroorganizama, a najčešće se koriste gljive (Ostojić, 2014).

4.2 Miješanje

Miješanjem reakcijske smjese u bioreaktoru postiže se lakša dostupnost hranjivih tvari bakterijama, oslobađanje nastalih mjehurića plina, te sprječavanje taloženja materijala veće gustoće u bioreaktoru i nakupljanja inhibitornih tvari u reaktoru. Miješanje se ne provodi uvijek kontinuirano, često se prekida i može biti aktivno nekoliko puta na dan ili nekoliko

puta na sat, što je određeno tipom reaktora, tipom korištenog miješala i ukupnom količinom suhe tvari u sirovini (Burton i Turner, 2003.).

Potrebno je održavati optimalnu brzinu miješanja radi bolje dostupnosti supstrata mikroorganizma. Miješanje visokog intenziteta može uzrokovati velik stres za mikroorganizme, zbog čega dolazi do smanjenja mikrobne populacije, što negativno utječe na proizvodnju metana. S druge strane, miješanje premalog intenziteta može uzrokovati neadekvatan prijenos tvari, kao što je stvaranje sloja vodika oko mikroorganizama, koji se inače miješanjem razbija. Pravilan odabir parametara miješanja je složen postupak, koji ovisi o vrsti i sastavu supstrata te ostalim procesnim parametrima kao što su udio suhe tvari i vrsta reaktora (Panjičko, 2015.).

4.3 Vrsta i sastav supstrata

Za rast i pravilnu funkciju mikroorganizama u procesu anaerobne razgradnje, ključna je dostupnost supstrata. Dostupnost supstrata omogućuje pravilan rad metabolizma mikroorganizama, tj. proizvodnju energije za rast (katabolizam) i izgradnju novih stanica (anabolizam). Supstrat se sastoji od hranjivih tvari, koje za provedbu učinkovitog i stabilnog procesa anaerobne razgradnje, moraju biti u točno određenim koncentracijama i omjerima. Hranjive tvari neophodne za odvijanje procesa moguće je podijeliti na makro- i mikro-nutrijente. Među makro-nutrijente spadaju ugljik, dušik, fosfor, sumpor i kalij. Mikro-nutrijenti su kobalt, bakar, željezo, molibden, nikal, selen, volfram i cink.

U slučaju da se tijekom procesa anaerobne razgradnje pojavi nedostatak bilo koje esencijalne komponente, proces se zaustavlja. Sastav supstrata utječe i na postavljanje uvjeta provođenja procesa anaerobne razgradnje (pH-vrijednost) i mogućnost njegove inhibicije. Vrsta i sastav supstrata imaju izravan utjecaj na brzinu razgradnje organskih tvari, odnosno prinos bioplina, te na stabilnost procesa. Različite komponente supstrata, razgrađuju se u različitom brzinom (Panjičko, 2015.).

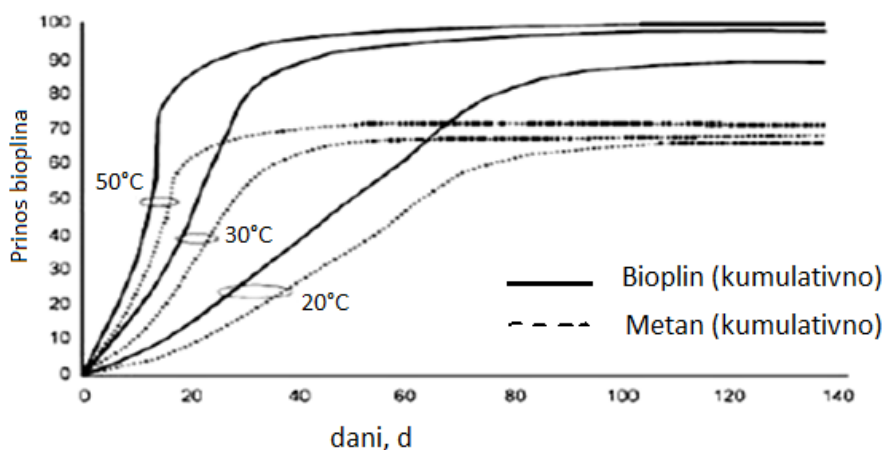
4.4 Temperatura

Sam postupak anaerobne digestije može se odvijati na različitim temperaturama. Temperature se klasificiraju u tri temperaturne zone: psihofilnu temperaturnu zonu (ispod 25 °C), mezofilnu zonu (25 – 45 °C) i termofilnu zonu (45 – 70 °C). Duljina trajanja postupka anaerobne digestije u direktnoj je vezi s temperaturom na kojoj se postupak odvija (Tablica 4.).

Tablica 4. Temperature i duljina trajanja procesa

Temperaturna zona	Procesne temperature	Minimalno vrijeme trajanja procesa
Psihofilna	< 25 °C	70 – 80 dana
Mezofilna	25 – 45 °C	30 – -40 dana
Termofilna	45 – 70 °C	15 – 20 dana

Stabilnost temperature je ključna za anaerobnu digestiju. Radna temperatura se odabire prema vrsti supstrata, a neophodna temperatura se održava putem podnih ili zidnih sustava grijanja unutar digestora. Na **Slici 3.** prikazana je stopa relativnog prinosa bioplina ovisno o temperaturi i vremenu retencije (Osman, 2015.).



Slika 3. Relativan prinos bioplina u ovisnosti o temperaturi i vremenu retencije

4.5 pH vrijednost

Kiselost odnosno bazičnost mješavine supstrata izražava se pH vrijednošću. pH vrijednost supstrata utječe na rast i razvoj metanogenih mikroorganizama i kvalitetu odvijanja pojedinih spojeva važnih za uspješnost procesa anaerobne digestije (amonijak, sulfidi i organske kiseline). Nastanak metana odvija se u relativno uskom području pH vrijednosti od otprilike pH 5,5 do 8,5 dok su za acidogene bakterije u mnogim slučajevima optimalne niže vrijednosti pH-a. Optimalne pH vrijednosti za mezofilnu digestiju su u rasponu od 6,5 do 8, a do inhibicije procesa dolazi ako pH vrijednost padne ispod 6 ili poraste iznad 8,3. Topivost ugljikovog dioksida u vodi opada s povećanjem temperature pa je pH vrijednost u termofilnim digestorima veća nego u mezofilnim digestorima, budući da otopljeni ugljikov dioksid u reakciji s vodom stvara ugljikovu kiselinu. Amonijak koji nastaje razgradnjom proteina iz organskih tvari ili zbog sadržaja amonijaka unesenog supstratom može uzrokovati povećanje pH vrijednosti, dok akumuliranje hlapivih masnih kiselina u supstratu snižava pH vrijednost. Unutar anaerobnih reakcija pH vrijednost se kontrolira sustavom bikarbonatnih pufera, stoga pH vrijednost unutar fermentatora ovisi o parcijalnom tlaku ugljikovog dioksida i sadržaju bazičnih i kiselih spojeva u tekućoj fazi supstrata. U slučaju promjene koncentracije bilo kiselih ili lužnatih spojeva, bikarbonatni puferi sprječavaju promjenu pH vrijednosti do određene razine. Kada se kapacitet puferskog sustava iscrpi, dolazi do naglih promjena pH vrijednosti, što dovodi do potpune inhibicije procesa digestije. Iz ovog razloga pH vrijednost nije moguće koristiti kao jedini indikator za praćenje procesa, već se on uvijek promatra u korelaciji s drugim parametrima (Osman, 2015.).

4.6 Tip bioreaktora

Dizajn reaktora ima velik utjecaj na izvedbu reaktora. Prilikom dizajniranja reaktora za anaerobnu digestiju potrebno je poštivati osnovne zahtjeve: osiguranje anaerobnih uvjeta, mogućnost visoko-kontinuiranog i održivog stupnja organskog punjenja, kratko hidraulično vrijeme zadržavanja, kako bi se minimizirao volumen reaktora i osigurali optimalni uvjeti za rast mikroorganizama i što veći prinos metana. Prilikom odabira oblika reaktora mora se u obzir uzeti građevinska praktičnost, ali i mogućnost miješanja i gubici topline (Ward i sur., 2008.). Danas se koristi više vrsta reaktora za digestiju, a koji će se odabrati ovisi u prvom

redu o kemijskom sastavu digestiranog materijala, kinetici razgradnje supstrata i biomase, te obliku biokatalizatora (Hublin, 2013).

Tri su osnovne vrste procesa: šaržni, jednostupanjski s kontinuiranim punjenjem i višestupanjski s kontinuiranim punjenjem (Ward i sur., 2008), među kojima postoji više podjela s obzirom na način rada sustava. Glavna razlika između šaržnih i kontinuiranih sustava je što se u šaržnim, procesi izjednačavanja, obrade ili taloženja odvijaju u vremenskom, a ne prostornom slijedu. Osim toga, sustavi sa kotlasnim reaktorima mogu biti projektirani za širok spektar početnih koncentracija supstrata, dok kontinuirani sustavi zahtijevaju stalan protok sirovine za obradu (Panjičko, 2015.).

Optimizacija rada reaktora se provodi s obzirom na prijenos tvari i topline, potrošnju energije, te prinos i kvalitetu produkata, dok je optimalna vrsta bioreaktora u industrijskoj proizvodnji određena ekonomskim i ekološkim uvjetima procesa (Hublin, 2013.).

5. PREDNOSTI ANAEROBNE DIGESTIJE

Proizvodnja bioplina anaerobnom digestijom nudi značajne prednosti iznad drugih oblika tretmana otpada, uključujući:

- nastajanje manje količine mulja iz biomase u usporedbi s aerobnim tehnologijama tretmana
- učinkovitije uklanjanje patogena, što se naročito odnosi na procese u višestupanjskim reaktorima, te ako je tretman pastemizacije uključen u proces (Sahlstrom, 2003.)
- ispušta se minimalna količina mirisa, jer se 99 % hlapljivih sastojaka oksidativno razgradi tijekom izgaranja (Simate i sur., 2011.)
- visok stupanj podudarnosti s mnogim nacionalnim strategijama za otpad koje se provode u svrhu smanjivanja odlaganja biorazgradivog otpada
- proizvedeni digestat se može koristiti kao poboljšano gnojivo, zbog svoje dostupnosti biljkama i reologije (Pain i Hepherd, 1985.).

6. LITERATURA

- Abassi T, Tauseef SM, Abbasi SA: Anaerobic digestion of global warming control and energy generation - An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16:3228-3242, 2012.
- Al Seadi T, Rutz D, Prassl H, Köttner M, Finsterwalder T, Volk S, Janssen R: *Biogas Handbook*, University of Southern Denmark, Esbjerg, 2008.
- Burton CH, Turner C: *Manure management: Treatment strategies for sustainable agriculture*. 2nd Ed., Silsoe Research Institute, Wrest Park, Silsoe, Bedford, UK, 2003.
- Feng Y., Wang X., Logan B.E., Lee H.: Brewery wastewater treatment using aircathode microbial fuel cells. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 78, 873-880, 2008.
- Fukuda M, Kanauchi O, Araki Y, Andoh A, Mitsuyama K, Takagi K, Toyonaga A, Sata M, Fujiyama Y, Fukuoka M, Matsumoto Y, Bamba T: Prebiotic treatment of experimental colitis with germinated barley foodstuff: a comparison with probiotic or antibiotic treatment. *International Journal of Molecular Medicine*, 9:65-70, 2002.
- Hublin A: Razvoj procesa i modeliranje anaerobne razgradnje sirutke. *Doktorska disertacija*. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2012.
- Kanauchi O, Mitsuyama K, Araki Y: Development of a functional germinated barley foodstuff from brewers' spent grain for the treatment of ulcerative colitis. *Journal of American Society of Brewing Chemists*, 59:59-62, 2001.
- Marić V: *Tehnologija piva*, Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, 2009.
- Miličević V: Anaerobna digestija pivskog tropa. *Diplomski rad*. Agronomski i prehrambeno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Mostaru, Mostar, 2014.
- Mussatto SI, Dragone G, Roberto IC: Brewers' spent grain: generation, characteristics and potential applications. *Journal of Cereal Science*, 43:1-14, 2006.
- Mussatto SI, Roberto IC: Acid hydrolysis and fermentation of brewers' spent grain to produce xylitol. *Journal of Science of Food and Agriculture*, 85:2453-2460, 2005.
- Olajire A.A.: The brewing industry and environmental challenges. *Journal of Cleaner Production*, 1-21, 2012.

- Osman Z: Projekt bioplinskog postrojenja. *Diplomski rad*. Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- Ostojić I: Analiza udjela ugljika i dušika kod nus produkata pivarske industrije tijekom anaerobne digestije. *Diplomski rad*. Agronomski i prehrambeno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Mostaru, Mostar, 2014.
- Panjičko M: Razvoj procesa proizvodnje bioplina anaerobnom digestijom pivske komine kod monosupstrata. *Doktorska disertacija*. Fakultet za kemijsko inženjerstvo i tehnologiju Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2015.
- Pain BF, Hephherd RQ: Anaerobic digestion of livestock wastes. In *Anaerobic Digestion of Farm Waste*. National Institute for Research in Dairying, Reading, England, 1985.
- Pejin JD, Radosavljević MS, Grujić OS, Mojivić LjV, Kocić-Tanackov SD, Nikolić SB, Djukić-Vuković AP: Mogućnosti primjene pivskog tropa u biotehnologiji. *Hemijska industrija*, 67:277–291, 2013.
- Reinold MR: *Manual pra'tico de cervejaria*. Aden Editora e Comunicacoes Ltda, Sao Paulo, 214-215, 1997.
- Sahlstrom L: A review of survival of pathogenic bacteria in organic waste used in biogas plants. *Bioresource Technology*, 87:161-166, 2003.
- Santos M, Jimenez JJ, Bartolome B, Gomez-Cordoves C, del Nozel MJ: Variability of brewers spent grain within a brewery. *Food Chemistry*, 80:17-21, 2003.
- Simate GS, Cluett J, Iyuke SE, Musapatika ET, Ndlovu S, Walubita LF, Alvarez AE: The treatment of brewery wastewater for reuse: State of the art. *Desalination*, 273:235-247, 2011.
- Šakić N: *Tehnologija proizvodnje piva*. Privredna/Gospodarska komora Federacije Bosne i Hercegovine, Sarajevo, BiH, 2008.
- Ward AJ, Hobbs PJ, Holliman PJ, Jones DL: Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresource Technology*, 99:7928-7940, 2008.