Proizvodnja bioplina iz miskantusa u ovisnosti o veličini čestica sirovine

Petrić, Vedrana

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:204:699423

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository Faculty of Agriculture University of Zagreb

Sveučilište u Zagrebu

Agronomski fakultet

PROIZVODNJA BIOPLINA IZ MISKANTUSA U OVISNOSTI O VELIČINI ČESTICA SIROVINE

DIPLOMSKI RAD

Vedrana Petrić

Zagreb, rujan, 2021.

Sveučilište u Zagrebu

Agronomski fakultet

Diplomski studij:

Agrobiznis i ruralni razvitak

PROIZVODNJA BIOPLINA IZ MISKANTUSA U OVISNOSTI O VELIČINI ČESTICA SIROVINE

DIPLOMSKI RAD

Vedrana Petrić

Mentor:

Doc. dr. sc. Vanja Jurišić

Zagreb, rujan, 2021.

Sveučilište u Zagrebu

Agronomski fakultet

IZJAVA STUDENTA

O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Ja, Vedrana Petrić, JMBAG 0178101460, rođen/a 30.08.1995. u Zagrebu, izjavljujem da sam samostalno izradila diplomski rad pod naslovom:

PROIZVODNJA BIOPLINA IZ MISKANTUSA U OVISNOSTI O VELIČINI ČESTICA SIROVINE

Svojim potpisom jamčim:

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

U Zagrebu, dana _____ _____

Potpis studenta / studentice

Sveučilište u Zagrebu

Agronomski fakultet

IZVJEŠĆE

O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA

Diplomski rad studentice Vedrana Petrić, JMBAG 0178101460, naslova

PROIZVODNJA BIOPLINA IZ MISKANTUSA U OVISNOSTI O VELIČINI ČESTICA SIROVINE

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____ , dana _____ .

Povjerenstvo:			potpisi:
1.	Doc. dr. sc. Vanja Jurišić	mentor	_____
2.	Izv. prof. dr. sc. Ana Matin	član	_____
3.	Doc. dr.sc. Nikola Bilandžija	član	_____

Zahvala

Ovime zahvaljujem Zavodu za poljoprivrednu tehnologiju, skladištenje i transport Agronomskog fakulteta koji je omogućio provođenje svih potrebnih analiza za ovo istraživanje.

Posebno se zahvaljujem svojoj mentorici, doc. dr. sc. Vanji Jurišić, na potpori, susretljivosti i vremenu uloženom kako bih što jasnije i kvalitetnije pripremila ovaj rad, te mag. ing. agr. Mislavu Konteku na pomoći prilikom provođenja eksperimenta, išćitavanju rezultata te savjetima pri izradi rada. Također se zahvaljujem svojoj obitelji, prijateljima, te kolegicama i kolegama koja su mi bila potpora tijekom studija.

Sadržaj

1. Uvod 1
2. Pregled literature 2
2.1. Obnovljivi izvori energije 2
2.2. Anaerobna digestija 4
2.2.1. Parametri aerobne digestije 6
2.2.3. Stabilnost procesa 7
2.2.4. Supstrati za anaerobnu digestiju 8
2.3. Bioplin 9
2.4. Biomasa 12
2.4.1. Poljoprivredna biomasa kao sirovina za proizvodnju biogoriva 14
2.5. Miskantus 17
2.5.1. Taksonomija miskantusa 18
2.5.2. Uzgojni ciljevi 19
2.5.3. Energetska svojstva miskantusa 20
2.5.4. Proizvodnja energije iz miskantusa 21
2.5.7. Utjecaj na okoliš 24
2.6. Silaža 25
2.6.1. Problematika kukuruzne silaže 26
2.6.2. Usporedba energetskog potencijala kukuruzne silaže i miskantusa 27
3. Materijali i metode 28
3.1. Materijali 28
3.2. Metode 29
3.2.1 Sadržaj vode 30
3.2.2 Sadržaj pepela 30
3.2.3. Ukupni ugljik, vodik, dušik i sumpor 31
3.2.4. Utvrđivanje količine bioplina i biometana 32
4. Rezultati i rasprava 33
4.1. Sadržaj vode 33

4.2. Sadržaj pepela 35
4.3. Ukupni ugljik, vodik, dušik i sumpor 36
4.4. Udio proizvedenog bioplina i biometana 38
6. Zaključak 41
7. Literatura 42

Sažetak

Diplomskog rada studenta/ice Vedrane Petrić, naslova

PROIZVODNJA BIOPLINA IZ MISKANTUSA U OVISNOSTI O VELIČINI ČESTICA SIROVINE

Većina bioplinskih postrojenja u EU koristi kukuruznu silažu kao kosupstrat u proizvodnji bioplina. Iako je proizvodnja bioplina iz kukuruzne silaže najučinkovitija i tehnički najnaprednija opcija, mogla bi rezultirati ozbiljnom konkurencijom između opskrbe energijom i hranom, što dugoročno nije poželjno. Iz tog razloga, energetski usjevi, poput miskantusa, predstavljaju idealno rješenje, što u gospodarskom, što u ekonomskom pogledu. U tom kontekstu, važno je utvrditi i razinu biorazgradivosti sirovine, ovisno o veličini ulazne čestice, budući da je za očekivati da ovaj parametar značajno utječe na dostupnost sirovine za proces digestije. Rezultati analiza su pokazali određene varijacije između parametara koji utječu na energetsku iskoristivost, odnosno sadržaj vode i pepela, sadržaj dobivenog bioplina i biometana u retencijskom periodu (danima). Dobiveni rezultati, potkrepljuju tvrdnju da veličina frakcija ulaznog supstrata utječe na proizvodnju bioplina i biometana. Uspoređujući s prethodno provedenim istraživanjima, može se zaključiti da , gledano s ekološkog i energetskog aspekta, miskantus može bitizamjena za kukuružnu silažu u procesu anaerobne digestije.

Ključne riječi: miskantus, veličina čestice, bioplin

Summary

Of the master's thesis - student Vedrana Petrić, entitled

BIOGAS PRODUCTION FROM MISCANTHUS IN DEPENDENCE OF THE PARTICLE SIZE OF RAW MATERIAL

Most biogas plants in the EU use corn silage as a co-substrate in biogas production. Although biogas production from corn silage is the most efficient and technically advanced option, it could result in serious competition between energy supply and food, which is not desirable in the long run. For this reason, energy crops, such as miscanthus, are an ideal solution, both economically and economically. In this context, it is important to determine the level of biodegradability of the raw material, depending on the size of the input particles, since it is expected that this parameter significantly affects the availability of raw materials for the digestion process. The results of the analysis showed certain variations between the parameters that affect the energy efficiency, ie the content of water and ash, the content of the obtained biogas and biomethane in the retention period (days). The obtained results support the claim that the size of the input substrate fraction affects the production of biogas and biomethane. Comparing with previous research, it can be concluded that, from an ecological and energy point of view, miscanthus can be a substitute for corn silage in the process of anaerobic digestion.

Key words: miscanthus, particle size, biogas

1. Uvod

Nalazimo se u vremenu gdje, zbog porasta populacije pa time i veće potrošnje energije, raspoložive rezerve primarnih (neobnovljivih) izvora energije, kao što su nafta, plin i ugljen, u budućnosti neće moći zadovoljiti sve potrebe za energijom. Zbog sve veće urbanizacije i dinamičnosti života ljudi, dolazi do kontinuiranog tehnološkog napretka, koji se sve više usmjerava k obnovljivim izvorima energije (OIE). Jednim dijelom zbog porasta svijesti o štetnosti fosilnih goriva za naš okoliš, koje se manifestiraju klimatskim promjenama i globalnim zatopljenjem te drugim dijelom zbog spoznaje da OIE predstavljaju gotovo jednako efikasne, neiscrpne i održive alternative u proizvodnji energije. U posljednja dva desetljeća, gospodarska i industrijska potražnja za biomasom raste. S obzirom na to da je Hrvatska od 2013. godine postala punopravna članica EU, time je preuzela obveze iz Direktive (2009/28/EC) Europske komisije (2009) koja nalaže promociju i uporabu energije iz obnovljivih izvora te definira cilj nazvan 20-20-20. Njome su sve članice EU obvezne povećati energetsku efikasnost, učinkovitost i uštedjeti 20 % energije, zatim ostvariti udio od 20 % energije iz obnovljivih izvora u ukupnoj potrošnji te smanjiti emisiju stakleničkih plinova za 20 % (Bilandžija, 2012). Europsko vijeće (EV) u listopadu 2014. godine je postavilo novi cilj od najmanje 27 % potrošnje energije iz obnovljivih izvora na razini EU-a, koji bi trebala dostići do 2030 (Rašić Bakarić i Kulišić, 2020) . Korištenje resursa biomase u energetske svrhe smanjit će ovisnost o fosilnim gorivima i pružiti način za ublažavanje klimatskih promjena. Poljoprivredni ostaci, uključujući stajski gnoj te energetski usjevi, važan su izvor biomase koji može poslužiti kao supstrat u anaerobnoj digestiji, što rezultira proizvodnjom obnovljive energije. Unutar EU, navedene sirovine bi mogle dostići proizvodnju od 1.545 milijuna tona godišnje, ako bi se godišnje proizvodilo 760 tona energetskih usjeva (Vindis i sur., 2014). Energetski usjevi, u koje se ubraja i miskantus, pripadaju sirovinama druge generacije (lignocelulozna biomasa), a takva je biomasa potencijalno visoko vrijedan izvor za proizvodnju obnovljive energije (Grubor i sur., 2021). Održiva proizvodnja bioplina iz energetskih usjeva ne smije se temeljiti na maksimalnim prinosima pojedinih usjeva, već na maksimalnom prinosu metana iz održivih i ekološki prihvatljivih plodoreda (Amon i sur., 2007). Danas je miskantus vodeća višegodišnja energetska trava u Europi zbog svog visokog potencijala za prinos suhe tvari i sposobnosti da raste pri različitim klimatskim uvjetima (Lewandowski i sur., 2018).

Većina današnjih bioplinskih postrojenja kao sirovinu za proizvodnju bioplina koriste pšenicu, kukuruz, uljanu repicu i ostale prehrambene usjeve. Osim navedenih, sve vrste poljoprivrednih ostataka, koji su zbog nekog razloga neprihvatljivi za prehranu ljudi i životinja (npr. propali usjevi uslijed vremenskih nepogoda), mogu biti korišteni kao sirovine za proizvodnju bioplina, kao i brojni životinjski nusproizvodi (Krička i sur., 2006). U najvećem broju bioplinskih postrojenja, glavni supstrat za proizvodnju bioplina je kukuruzna silaža. Međutim, kukuruzna silaža je prije svega visoko nutritivno hranjivo u stočarstvu, te će, ukoliko se ne djeluje preventivno, proizvodnja i tržište za hranu i energiju postati međusobno konkurentni, što će dovesti do fluktuacijama cijena kukuruzne silaže na tržištu i time potencijalno ugroziti stočarsku proizvodnju, posebno gospodarstva s manjom proizvodnjom.

Energetski usjevi predstavljaju optimalno rješenje, posebno miskantus, jer ne samo što konkuriraju po proizvodnji toplinske i električne energije, mogu se uzgajati na područjima koja nisu prigodna za većinu poljoprivrednih prehrambenih usjeva, tzv. marginalnim tlima.

2. Pregled literature

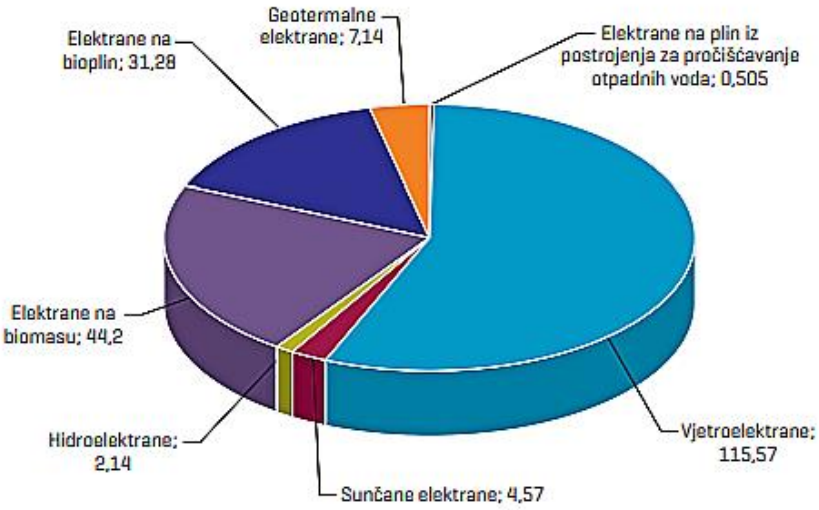
2.1. Obnovljivi izvori energije

Kontinuirano smanjenje rezervi primarnih izvora energije (nafte, plina i ugljena), sve učestalije i katastrofalnije klimatske promjene, geopolitički i vojni sukobi te stalno kolebanje cijena goriva, dovelo je do spoznaje da je nužan energetski prijelaz na nižu razinu ispuštanja stakleničkih plinova (Owusu i Asumadu-Sarkodie, 2016). Neobnovljive prirodne resurse nije moguće koristiti na održiv način i njihovu eksploataciju je nužno smanjiti. Izgaranjem tih goriva, fosilni spojevi ugljika prelaze, između ostalog, u CO_2, što doprinosi emisiji stakleničkih plinova i iscrpljenju neobnovljivih prirodnih izvora (McKendry, 2002). Zbog navedenih problema, korištenje obnovljivih izvora energije (energija voda, sunčeva energija, energija vjetra, geotermalna energija, biomasa, tekuća biogoriva i bioplin) predstavlja srž energetskih politika razvijenih zemalja (Sušnik i Benković, 2007). Obnovljivi izvori energije predstavljaju optimalno rješenje za dva ključna problema, energetsku opskrbu i klimatske promjene, ali s visokim početnim ulaganjima. Obnovljivi izvori energije se u hrvatskom Zakonu o energiji definiraju kao: „izvori energije koji su sačuvani u prirodi i obnavljaju se u cijelosti ili djelomično, posebno energija vodotoka, vjetra, neakumulirana sunčeva energija, biodizel, biomasa, bioplin, geotermalna energija, itd.„ (Zakon o energiji, NN 120/12). Pojam obnovljivosti, za pojedini izvor energije, podrazumijeva da je izvor obnovljiv ako se njegov prosječni dotok svake godine ponavlja bez smanjenja (za ljudsko poimanje vremena). Šljivac i Šimić (2009) naglašavaju da se, za razliku od neobnovljivih izvora, obnovljivi oblici energije ne mogu iscrpiti, ali je moguće u potpunosti iscrpiti njihove potencijale. Dio obnovljivih izvora energije nije moguće uskladištiti i transportirati u prirodnom obliku (vjetar, zračenje sunca), a dio jest (voda u vodotocima i akumulacijama, biomasa, bioetanol, biodizel, bioplin i dr.). Izvore energije koje nije moguće uskladištiti treba iskoristiti u trenutku kad se pojave ili ih pretvoriti u neki drugi oblik energije (Šljivac i Šimić, 2009).

Među navedenim obnovljivim izvorima, energija biomase doprinosi ukupnoj svjetskoj potrošnji energije sa oko 14 %. Zbog činjenice što su biomasa i njezini produkti, uz to što su obnovljivi, dovoljno slični fosilnim gorivima, omogućuje njihovu izravnu zamjenu u postojećoj infrastrukturi (Al Seadi i sur., 2008). Postoje jasne prednosti u odnosu na korištenje drugih obnovljivih izvora, poput sunčeve energije i energije vjetra, koji su ograničeni zbog nepostojane proizvodnje energije. Biomasa predstavlja jedini izvor energije koji se može koristiti u obliku plina, tekućine ili krute tvari, a može zamijeniti fosilno gorivo (Starčević i sur., 2021). Ukoliko se biomasa koristi kao gorivo, neto emisija ugljika u okoliš je neutralna jer biomasa apsorbira istu količinu ugljika u rastu kao i kad se potroši kao gorivo (Loha i sur., 2019).

Korištenjem biomase omogućava se zapošljavanje, otvaranjem novih i zadržavanje postojećih radnih mjesta, ostvarivanje dodatnog prihoda u poljoprivredi, šumarstvu i drvnoj industriji te povećanje lokalne i regionalne gospodarske aktivnosti (Sušnik i Benković, 2007). Iako Republika Hrvatska ima velik potencijal za proizvodnju energije iz biomase, njome pokriva samo mali dio potreba, točnije samo 7,35 % u 2017. godini za proizvodnju električne energije (Rašić Bakarić i Kulišić, 2020), time znatan dio prirodnog bogatstva ostaje neiskorišten. Sve članice Europske unije su u svojim strategijama energetskog razvitka stavile naglasak na značajno povećanje korištenja obnovljivih izvora te za implementaciju zakonodavnog okvira u kojem će ti planovi biti ostvareni (Sušnik i Benković, 2007). Uz dugoročnu stabilnost ili smanjivanje potražnje energije u Europi, povećanje udjela obnovljivih izvora energije pokreće izuzimanje neobnovljivih izvora (posebno fosilnih goriva) u opskrbi električnom energijom, proizvodnji topline i transportu, smanjujući tako emisije stakleničkih plinova u svim sektorima (Rašić Bakarić i Kulišić, 2020).

Obnovljivi izvori energije su stoga ključni faktor u postizanju prioriteta dekarbonizacije Europske unije i podupiranju prijelaza prema zelenijem, učinkovitim i konkurentnim gospodarstvu i društvu s niskim udjelom ugljika do 2050. godine (Starčević i sur., 2021). Europska unija je više od dva desetljeća na čelu globalne upotrebe obnovljivih izvora energije. Usvajanje dugoročnih ciljeva i podržavanje mjera politike rezultiralo je snažnim rastom potrošnje energije iz obnovljivih izvora u cijeloj regiji, s 9 % udjela u 2005. godini na 16,7 % u 2015. godini. Prema podacima za 2017. godinu, u Hrvatskoj je u strukturi proizvodnje električne energije iz obnovljivih izvora najveći udio od 77,3 % činila snaga vode koja uključuju i proizvodnju električne energije iz velikih hidroelektrana. Zatim slijedi energija vjetra s 14,5 % udjela te energija iz biomase sa 7,35 % kao treći pojedinačni najznačajniji izvor električne energije iz obnovljivih izvora (Rašić Bakarić i Kulišić, 2020). U studenom 2019. godine, Europski Parlament je proglasio „klimatsko izvanredno stanje“, tražeći od Komisije prilagodbu svih svojih prijedloga u skladu s ciljem od 1,5 °C za ograničenje globalnog zagrijavanja i osigura znatno smanjenje emisije stakleničkih plinova. Komisija je kao odgovor predstavila Europski zeleni plan, koji nastoji Europu učiniti klimatski neutralanim kontinentom do 2050. godine. Također, EU nastoji smanjiti emisije CO_2 za 55 % do 2030. godine te će putem Mehanizma pravedne tranzicije pružiti financijsku potporu i tehničku pomoć onim regijama koje će biti najviše pogođene prelaskom na održivo gospodarstvo. Projekti u EU koji koriste prirodni plin neće moći koristiti sredstva iz Mehanizma pravedne tranzicije, no bit će im raspoloživ određeni dio sredstava iz fonda za regionalni razvoj (Starčević i sur., 2021). Strategija niskougljičnog razvoja Republike Hrvatske do 2030. godine naglašava potrebu za poticanjem razvoja projekata za proizvodnju bioplina i projekata za prikupljanje biomase, nastale nakon rezidbe trajnih nasada i žetve ratarskih usjeva te proizvodnju agropeleta. Izbjegnute emisije uslijed korištenja biomase obračunavaju se u sektoru energetike. Isto vrijedi i za sadnju brzorastućih usjeva za proizvodnju biomase. Proizvodnja biogoriva ne smije biti nauštrb proizvodnje hrane, stoga će prihvatljiva biti ona biogoriva koja su certificirana s obzirom na kriterij održivosti (Rašić Bakarić i Kulišić, 2020). Na slici 2.1. prikazana je struktura proizvodnje električne energije iz OI, do listopada 2020.godine (u GWh) (HROTE, 2020).



Slika 2.1. Struktura proizvodnje električne energije iz OI, do listopada 2020.godine (u GWh)
Izvor: HROTE (2020).

2.2. Anaerobna digestija

Anaerobna digestija (AD) je biokemijski proces u kojem se kompleksni organski spojevi razgrađuju djelovanjem različitih vrsta bakterija u anaerobnim uvjetima (bez prisustva kisika) (Al Seadi i sur., 2008). Anaerobna razgradnja prirodan je proces koji se svakodnevno događa u prirodi, npr. u morskom sedimentu, u probavi preživača ili prilikom nastanka treseta. Tijekom tog procesa, organska tvar se postupno pretvara u jednostavnije i manje organske spojeve, dobivajući bioplin i digestat kao konačne proizvode. Rezultirajući digestat bogat je hranjivim tvarima i mikroelementima, stoga je pogodan za upotrebu u poljoprivrednim kontekstima (Esposito i sur., 2012). U slučajevima kada se za proces AD koristi homogena mješavina iz dvaju ili više različitih supstrata, kao na primjer gnojnica i organski otpad iz prehrambene industrije, postupak se naziva kodigestija – najčešći način proizvodnje bioplina (Al Seadi i sur., 2008).

Bioplin je gorivi plin koji se primarno sastoji od metana i ugljikovog dioksida. 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 (Al Seadi i sur., 2008). 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 mikroorganizama. Sve faze anaerobne digestije paralelno se provode unutar spremnika za digestiju – fermentatora (Starčević i sur. 2021). Brzina odvijanja reakcije definirana je složenošću molekule koja se razgrađuje; što je molekula složenija reakcija će se sporije odvijati.

To je bioliški proces koji se sastoji od četiri faze, a to su hidroliza, acidogeneza, acetogeneza i metanogeneza (Joshua i sur., 2014).

1. Hidroliza

Hidroliza je korak u kojem se polimerne makromolekule (ugljikohidrati, lipidi i proteini) depolimeriziraju u monosaharide, aminokiseline i dugolančane masne kiseline u prisutnosti hidrolitičkih ekso-enzima (celulaze, amilaze, proteaze i lipaze) izlučenih od strane mikroorganizama (Al Seadi i sur., 2008).

2. Acidogeneza

U drugoj fazi – acidogenezi nusprodukti hidrolize djelovanjem acidogenih bakterija prelaze u spojeve metanogenog sastava. Acidogeneza je najbrži korak u razgradnji složenih organskih supstrata koja se provodi u tekućoj fazi. Aminokiseline, masne kiseline i jednostavni šećeri razgrađuju se na acetate, vodik i ugljikov dioksid (~ 70 %) te hlapljive masne kiseline i alkohole (~ 30 %) (Al Seadi i sur., 2008).

3. Acetogeneza

Dok se unutar digestora odvija acetogeneza, proizvodi fermentacije koji se pod djelovanjem metanogenih bakterija direktno ne mogu razložiti na metan bivaju pretvoreni u metanogene spojeve (Joshua i sur., 2014). Hlapljive masne kiseline i alkoholi oksidiraju u acetat, vodik i ugljikov dioksid. Hlapljive masne kiseline koje imaju lance ugljika duže od dvije jedinice i alkohol s više od jedne molekule ugljika oksidiraju u acetate i vodik. Vodik nastao u acetogenezi može se smatrati neželjenim nusproizvodom budući da inhibira metaboličke aktivnosti acetogenih bakterija. S druge strane, služi kao reaktant u zadnjem koraku anaerobne razgradnje, metanogenezi (Al Seadi i sur., 2008).

4. Metanogeneza

Posljednja i najsporija sporija je faza u cjelokupnom procesu anaerobne digestije. Pod djelovanjem metanogenih bakterija, dolazi do raspada acetilne kiseline na jednostavnije komponente – metan i ugljikov dioksid. Oko 70 % metana nastaje raspadom acetata, dok preostalih 30 % nastaje reakcijom ugljikovog dioksida i vodika (Al Seadi i sur., 2008). Metanogeneza je izuzetno bitan korak jer se u tom procesu organskoj tvari značajno smanjuje kemijska i biokemijska potrošnja kisika, odnosno smanjuje se njezina opasnost za okoliš, a kao rezultat dobivaju se bioplin i digestat (Starčević i sur. 2021). Uspješnost i brzina odvijanja metanogeneze uvjetovana je radnim uvjetima koji vladaju u digestoru, poput temperature, pH vrijednosti supstrata, sirovinskog sastava te stupnja dopune digestora (Joshua i sur., 2014).

2.2.1. Parametri aerobne digestije

Kako bi se proces anaerobne digestije odvijao nesmetano potrebno je podesiti optimalne uvjete (Xie i sur., 2016). Sastav, veličina i vrsta substrata imaju izravan utjecaj na proizvodnju bioplina zato što supstrat sadrži izvor energije, hranjivih elemenata (C, P, N) i mikro nutrijenata te organskih komponenti nužnih za rast bakterija (Starčević i sur., 2021). Za razvoj bakterija potreban je određeni predtlak. Uzimajući to u obzir, optimalni predtlak je između 2,5 kPa i 4 kPa (25 - 40 mbar) (Kalambura i sur., 2011). Također, za kvalitetnu provedbu procesa potrebno je osigurati tražene omjere osnovnih elemenata: C:N = 10:1 do 30:1; N:P = 1 – 7:1; KPK:N:P = 420:7:1 do 1500:7:1 (Starčević i sur., 2021). Također, potrebno je voditi računa o količini ulaznog supstrata, jer preveliko povećanje unosa supstrata može rezultirati pojavom pjenjenja te nestabilnosti u procesu zbog većeg rizika od povećanja kiselosti (Li i sur., 2015). Pjena i lake čestice nastale iz supstrata stvaraju na površini plivajuću koru. Povrh toga, metanogene bakterije su slabo pokretljive, stoga ih je potrebno miješati, čime se ujedno se smanjuje i mogućnost stvaranja taloga (Kalambura i sur., 2011).

Vrijeme hidrauličke retencije utječe na kolonije bakterija i prinos bioplina (Al Seadi i sur., 2008). Optimalna vrijednost retencije ovisi o svojstvima supstrata i njegovom sastavu, uvjetima procesa te konfiguraciji reaktora (Anggarini i sur., 2015). Kako bi se izbjegla nestabilnost u procesu, tj. akumulacija hlapljivih masnih kiselina, vrijeme hidrauličke retencije u pravilu je duže od 30 dana (Starčević i sur., 2021).

Temperatura je jedan od najvažnijih čimbenika, jer je njena stabilnost ključna za kvalitetan i brz proces anaerobne digestije (Starčević i sur., 2021). U praksi, temperatura pri kojoj će se odvijati anaerobna digestija odabire se prema vrsti supstrata. Anaerobna digestija može se odvijati na tri različite temperaturne zone: psihrofilnu zonu (ispod 25 °C); mezofilna zona (25 – 45 °C) te termofilnu zonu (46 - 70 °C) (Starčević i sur., 2021). Najveći broj modernih postrojenja za bioplin radi na termofilnim temperaturama, zbog brojnih prednosti u odnosu na psihrofilnu i mezofilnu zonu. Međutim, iako je pri višim temperaturama razgradnja organskih kiselina puno brža, proces je nestabilniji (Starčević i sur., 2021). Isto tako, termofilna razgradnja zahtjeva dodatno dovođenje topline za održavanje viših temperatura (Van Lier i sur., 1997).

pH faktor substrata također je jedan od parametara koji ima signifikantan utjecaj na doprinos bioplina u procesu. Nastanak metana odvija se u području pH vrijednosti od 5.5 – 8.5, dok za acidogene bakterije pogoduju niže vrijednosti pH faktora (Starčević i sur., 2021). Optimalne vrijednosti pH faktora za mezofilnu reakciju kreću se u rasponu od 6.5 – 8, a do usporavanja toka procesa dolazi ako pH vrijednost padne ispod 6 odnosno poraste iznad 8.3 (Al Seadi i sur., 2008). U fazi hidrolize važan je omjer vode i organske materije. Ako je premalo vode tada se aktivnost metanogenih bakterija usporava, a ako je previše pojavljuje se problem razgradnje materije. Ovisno o vrsti organske materije, potrebna učestalost suhe organske materije u vodenoj otopini iznosi od 8 do 12 % (Kalambura i sur., 2011).

2.2.3. Stabilnost procesa

Korištenje neprikladnih ili neadekvatne količini supstrata može dovesti do smanjenja učinkovitosti anaerobne razgradnje, tj. manjeg prinosa bioplina i manjeg udjela metana (Starčević i sur., 2021). Xie i sur. (2016.) objašnjavaju da je takva pojava povezana s inhibicijom akumuliranih međuprodukata kao što su:

1. amonijak (NH_3)

2. kratkolančane (hlapljive) masne kiseline (HMK)

3. dugolančane masne kiseline (DMK).

Amonijak je važna hranjiva tvar koja služi kao prethodnik prehrambenim namirnicama i gnojivima, a obično se susreće kao plin, karakteristično odbojnog mirisa. Glavni izvor amonijaka u procesu AD su bjelančevine (Xie i sur., 2016). Previsoka koncentracija amonijaka, može potpuno zaustaviti proces digestije. Ovakav slučaj je karakterističan za anaerobnu digestiju gnojnice, radi visoke koncentracije amonijaka u urinu (Al Seadi i sur., 2008). Kako bi se spriječio inhibitorni učinak, koncentraciju amonijaka u smjesi supstrata treba održavati ispod 80 mg L^{-1}. Metanogene bakterije izuzetno su osjetljive na inhibiciju amonijakom (Starčević i sur., 2021). Koncentracija slobodnog amonijaka direktno je proporcionalna temperaturi te je stoga rizik inhibicije amonijakom veći kod termofilnih procesa nego kod mezofilnih. Razlog tome je što je za inhibiciju amonijakom odgovoran neionizirani oblik amonijaka. Slobodni amonijak (NH_3) je frakcija amonijaka koja inhibira proces anaerobne razgradnje (Al Seadi i sur., 2008). Povećanje pH vrijednosti i temperature dovesti će do povećanja inhibicije, budući da ovi parametri utječu na udio slobodnog amonijaka (Starčević i sur., 2021). Kada je proces zaustavljen uslijed povećanja koncentracije amonijaka, povećava se i koncentracija HMK što dovodi do smanjenja pH vrijednosti. To će djelomično umanjiti učinak amonijaka radi smanjenja koncentracije slobodnog amonijaka (smanjene pH vrijednosti) (Al Seadi i sur., 2008).

HMK su spojevi sa šest ili manje atoma ugljika (npr. acetat, propionat, butirat i laktat) koji nastaju kao međuspojevi tijekom faze acidogeneze (Al Seadi i sur., 2008). Stabilnost procesa AD i koncentracija nastalih međuspojeva su povezani. Nestabilnost procesa dovodi do akumulacije HMK unutar digestora, što može dovesti do pada pH vrijednosti (Xie i sur., 2016). Akumulacija HMK neće se uvijek odraziti padom pH vrijednosti, zbog puferske sposobnosti određenih supstrata (Starčević i sur., 2021). Na primjer, stajski gnoj ima višak alkalnih tvari, što znači da količina HMK mora biti iznad određene granice prije no što dođe do pada pH vrijednosti. U tim slučajevima koncentracija kiselina u digestoru može biti toliko visoka da je proces AD već u velikoj mjeri inhibiran. Kao i kod određivanja pH vrijednosti, koncentracija HMK ne može se preporučiti kao zaseban indikator procesa (Al Seadi i sur., 2008).

Nastanak dugolančanih masnih kiselina (DMK) je intenzivniji ako je supstrat bogatiji lipidima. Visoke koncentracije DMK rezultiraju u potiskivanju kolonije mikroorganizama što rezultira akumulacijom HMK i smanjenim prinosom metana. Nastale DMK mogu izazvati biokemijsku inhibiciju tako da potaknu razgradnju mikroorganizama ili fizikalnu inhibiciju zbog njihove adsorpcije na površinu mikroorganizama (Ma i sur., 2015).

2.2.4. Supstrati za anaerobnu digestiju

Pojam supstrat se u tehnologiji bioplina često koristi umjesto pojma sirovina, tj. tako se naziva sirovina koja je izvor organske tvari koja se razgrađuje u AD procesu (Krička i sur., 2009b). Svojstva supstrata imaju veliki utjecaj na stabilnost i učinkovitost cijelog procesa proizvodnje anaerobne digestije (Al Seadi i sur., 2008). Sastav supstrata je važan za količinu i kvalitetu formiranog plina, utječe i na kvalitetu digestata (fermentiranog ostatka), u smislu sadržaja hranjivih tvari za biljke i potencijalne kontaminacije digestata s metalima, organskim spojevima te patogenim organizmima (Schnurer i Jarvis, 2010). Odabirom odgovarajućeg supstrata utječemo na ishod procesa, odnosno postiže se maksimalna proizvodnja i izlaz energije te kvalitetu digestata kao budućeg gnojiva (Al Seadi i sur., 2008). U poljoprivrednim bioplinskim postrojenjima, koja rade isključivo po principu tekuće fermentacije (manje od 12 % suhe tvari), kao osnovni supstrat najčešće se koristi tekući stajnjak (Krička i sur., 2009a). Krička i sur. (2009a.) objašnjavaju da zbog svog sastava, tekući stajnjak stabilizira proces fermentacije i s aspekta kakvoće ujednačava odstupanja u fermentaciji. Kako bi se dobila što veća količina bioplina po 1 m^3 fermentora, osnovnom supstratu dodaju se drugi organski materijali kao kosupstrat. Najveći energetski potencijal imaju supstrati koji sadrže masti i ulja (Al Seadi i sur., 2008). Vrijednost supstrata ocjenjuje se prema potencijalu za proizvodnju metana, brzini razgradnje i potencijalnom riziku s obzirom na štetne tvari, odnosno prisutnost patogenih organizama (Krička i sur., 2009b). U ovisnosti o tijeku procesa, anaerobnom fermentacijom postiže se inaktiviranje patogenih mikroorganizama (Marić i Lončarić, 2014).

Danas se kao supstrati najčešće koriste (Al Seadi i sur., 2008):

• stajski gnoj, gnojnica i gnojovka – otpad s farmi

• energetski usjevi – silaža (kukuruz, sirak, tritikal, grašak te druge žitarice)

• razgradivi organski otpad i nusproizvodi iz poljoprivrede

• razgradivi organski otpad, nusproizvodi i otpadne vode iz prehrambene industrije

• otpadni muljevi iz kanalizacijskih sustava

• organski dio komunalnog otpada (ostaci biljnog i životinjskog porijekla)

U Hrvatskoj je na raspolaganju velika količina biorazgradivih ostataka iz poljoprivrede, šumarstva, prerade drva i prehrambene industrije koji se mogu iskoristiti kao vrijedna sirovina za proizvodnju bioplina ili biometana (Petravić Tominac i sur., 2020). Poljoprivredni ostaci, uključujući gnoj i energetske usjeve, predstavljaju važan izvor biomase koja može poslužiti kao supstrat u anaerobnoj probavi, rezultirajući proizvodnjom obnovljive energije. Unutar EU ove bi vrste biomase mogle dostići 1545 milijuna tona godišnje, ako bi se godišnje proizvodilo 760 tona energetskih usjeva (Vindis i sur., 2014). Kombinacija energetski „krutih" sirovina (usjevi i otpad iz prehrambene industrije) s gnojivom stoke je uobičajena praksa kako bi se maksimizirala proizvodnja bioplina i optimizirala razina hranjivih tvari pružanjem puferskog kapaciteta (Starčević i sur., 2021). Najčešći supstrati koji se dodaju stajskom gnoju i gnojnici su uljni ostaci iz prehrambene i ribarske industrije te proizvodnje stočne hrane, ostaci nastali prilikom proizvodnje alkoholnih pića, ostaci iz pivovara i prerade šećera, te trave, žitarice ili uljarice uzgojene kao energetski usjevi (Al Seadi i sur., 2008).

Prema Petravić Tominac i sur. (2020.) za proizvodnju bioplina se u Hrvatskoj najčešće koriste ove sirovine:

- 50–60 % korištenih sirovina je stajski gnoj, koji je uglavnom dobiven uzgojem krava, ali i svinja i peradi ili se radi o kombinacija gnoja koji potječe od raznih domaćih životinja;
- 25–35 % čini silaža kukuruza (ili trave);
- 5–25 % čine ostale dostupne biorazgradive sirovine (npr. otpad hrane, iskorišteni pivski kvasac, mulj otpadne vode, masti, vrtni otpad)

2.3. Bioplin

Bioplin je plin proizveden anaerobnom fermentacijom različitih oblika organskih materija i sastoji se uglavnom od metana CH_4 i ugljikovog dioksida CO_2. Bioplin se isporučuje za različite svrhe i tržišta uključujući transport, proizvodnju struje i topline. (Al Seadi i sur., 2008). Također, sastoji se i od manjih količina vodika, dušika, amonijaka, sumporovodika, ugljikovog dioksida, kisika i vodene pare (Krička i sur, 2009b). Prema Amon i sur. (2007.) glavni čimbenici u nastanku bioplina, odnosno metana su kemijski sastav supstrata i biorazgradivost. Također, kao bitan faktor u nastanku bioplina je veličina čestica ulaznog supstrata. Izumi i sur. (2010.) opisuju da predobrada supstrata usitnjavanjem utječe na kemijsku potrošnju kisika, prinos metana i na stvaranje hlapljivih masnih kiselina. Udio metana u bioplinu je najvažnija sastavnica, jer se predstavnje energiju, a njegov udio će varirati ovisno o sirovini koja se koristi za proizvodnju bioplina. Bioplin koji nastaje anaerobnom digestijom izdvaja se iz fermentora i daje na daljnju obradu (Al Seadi i sur., 2008). Funkcija i primjena bioplina je mnogobrojna, npr. na prevođenje iz toplinske u električnu energiju korištenjem kogeneracijskih jedinica s plinskim motorima s unutrašnjim izgaranjem pokretanim bioplinom kao gorivom u kogeneracijskim postrojenjima, gdje je jedna trećina proizvedene energije električna, te druge dvije trećine toplinska energija (Krička i sur., 2009b).

Ogrjevna vrijednost bioplina kreće se od 25 do 26 MJ $(m^3)^{-1}$, dok se udio metana u bioplinu obično je od 55-70 % (Krička i sur., 2009b). Bioplin ima nižu energetsku vrijednost od energetske vrijednosti zemnog plina koji je skoro 100 % metan. Proizvodnja je većinom usmjerena ka proizvodnji biogoriva, jer predstavlja najveći potencijal kao gorivo od svih goriva. Stoga nerijetko postoje daljnje faze pročišćivanja bioplina kako bi se postigao što veći udio metana. Bioplin koji nastaje u postrojenjima nije potpuno čist. On sadrži kapljice, prašinu, razne nečistoće i druge plinove u trgovima. Sva ta onečišćenja se moraju ukloniti ovisno o daljnjoj upotrebi plina. Čvrste čestice uklanjaju se iz bioplina kroz standardne sakupljače prašine, dok se komponente mulja i blata odvajaju u filterima. Pročišćeni bioplin (biometan) ima udio metana preko 95 % te se može injektirati u distribucijsku mrežu zemnog plina. Uklanjanje plinova u tragovima provodi se u nekoliko koraka (Krička i sur., 2009b):

- Grubo uklanjanje sumporovodika (H2S) u reaktoru ili separatorima
- Uklanjanje tragova sumporovodika,
- Odvajanje ugljikovog dioksida i ostalih komponenata bioplina,
- Uklanjanje vlage

Bioplin kao obnovljivi izvor energije može se proizvesti uglavnom od svih organskih materijala koji sadrže zadovoljavajući omjer ugljika i dušika (Vindis i sur., 2014). Proizvodnja bioplina iz ostataka dobivenih iz domaćinstava, ugostiteljskih objekata poljoprivrednih dobara i stočarskih farmi predstavlja optimalni način rješavanja i tretiranja biootpada, budući da se procesom anaerobne digestije supstrati organskog podrijetla pretvaraju u obnovljivu energiju i ekološki prihvatljivo gorivo za poljoprivredu (Al Seadi i sur., 2008). Da bi se bioplin koristio kao pogonsko gorivo mora se pročistiti na razinu 97-98 % udjela metana. Isto tako rafinirani bioplin (metan) se može miješati s prirodnim plinom i distribuirati postojećom plinskom mrežom.

Prednosti koje nudi ovaj način zbrinjavanja i prerade otpada su brojni, od kojih se može nabrojati najvažnije (Starčević i sur, 2021):

• dobivanje bioplina kao energenta

• otpad je razgrađen i transformiran u masu s visokom hranidbenom vrijednošću što je čini idealnim gnojivom za ratarske usjeve i oporavak tla

• tijekom procesa u digestoru eliminira se približno 99 % patogenih bakterija

• redukcija neugodnih mirisa koji su posljedica oksidacije netretiranog otpada do 90 %

• izuzetan ekološki značaj – reducira se oslobađanje metana u atmosferu kao posljedica trunjenja.

Smatra se da je približno 10 % globalnog zatopljenja uzrokovano upravo oslobađanjem metana u atmosferu. Za usporedbu, 30 bioplinskih postrojenja prosječne veličine u mogućnosti su pohraniti 4.800 m^3 godišnje i spriječiti njegovu emisiju unutar atmosfere (Starčević i sur., 2021). U većini se zemalja EU bioplin danas pretežno koristi za proizvodnju struje i topline u toplanama. Prilikom čišćenja bioplina, koji prolazi kroz različite procese, posebno je važno ukloniti većinu neželjenih nečistoća i povećati udio metana. Bioplin očišćen do razine gdje se može zamijeniti prirodnim plinom poznat je kao biometan (Vindis i sur., 2014). Bioplin pročišćen u biometan i skladišten u plinskoj mreži može se primijeniti kao idealno biogorivo za vozila na plin. S količinom bioplina od jednog hektara obnovljivih sirovina, jedan automobil može voziti 70.000 km (Krička i sur., 2006). Pravi primjer za organizaciju i poticaj proizvodnje električne energije iz bioplina je Njemačka, u kojoj distributivni operateri moraju i dužni su spojiti na mrežu postrojenja koja proizvode električnu energiju iz bioplina (Starčević i sur., 2021). Danas, bioplinska postrojenja već značajno doprinose miješanju energije, ali se u budućnosti očekuje njihova ključna uloga u sustavima opskrbe energijom. To će vjerojatno dovesti do stabilne ili čak povećane potražnje za biomasom kao supstratom za proizvodnju biometana (Mangold i sur,, 2019).

2.4. Biomasa

Biomasa predstavlja najstariji izvor energije čovjeku poznat i skupni je naziv za brojne ostatke biljnog i životinjskog podrijetla (Starčević i sur., 2021). Prema članku 3. Zakona o energiji (NN 68/2011, 177/2004, 152/2008 i 127/2010 biomasa se definira kao biorazgradivi dio proizvoda, otpada i ostataka proizvedenih u poljoprivredi (uključujući tvari biljnoga i životinjskog podrijetla), u šumarstvu i srodnim industrijama, kao i biorazgradivi dio industrijskoga i komunalnog otpada Jedini je obnovljivi izvor energije kojeg se može koristiti za proizvodnju toplinske, električne energije i tekućih goriva, gotovo neograničeno. Biomasa i njezini produkti, kao obnovljiv izvor energije se nakon obrade mogu zamijeniti fosilnim gorivima kao izravna zamjena (Krička i sur., 2016.). Starčević i sur. (2021.) naglašavaju da najveća prednost biomase leži u činjenici da ona predstavlja nepresušan izvor energije koji nema prevelikog negativnog utjecaja na okoliš zato što ne oslobađa višak CO_2 u okoliš, tj. njezina obnovljivost. Energija biomase zapravo je energija Sunčevog zračenja pretvorena u kemijsku energiju koja je sadržana u biljkama, te je upravo zbog toga biomasa CO_2 neutralna tj. da se izgaranjem iste u okoliš ne oslobađa dodatna količina ugljikovog dioksida. Biljka tijekom svoga života za svoj rast i razvoj postupkom fotosinteze veže CO_2 iz okoliša, te velika većina tog ugljikovog dioksida, u obliku složenih ugljičnih spojeva - ugljikohidrata, ostaje trajno zarobljena u samom drvetu. Prilikom izgaranja drveta, zarobljeni ugljik veže se s kisikom, oslobađajući toplinu, te nastaje novi kemijski spojugljični dioksid. Zaključno, količina nastalog CO_2 pri izgaranju biomase jednaka je količini apsorbiranog CO_2 te nastaje kružni tok kojim se sve tvari iznova koriste (Starčević i sur., 2021).

Nadalje, biomasa se dijeli i na dva osnovna načina – prema porijeklu i prema konačnom pojavnom obliku. Prema porijeklu biomasa može biti šumska ili drvna, nedrvna te biomasa životinjskog porijekla, a prema konačnom pojavnom obliku kruta biomasa, bioplin te kapljevita biogoriva. Takvi konačni pojavni oblici nastaju različitim metodama obrade i pretvorbe iz prvobitne sirovine (Labudović, 2012). Biomasa trenutno predstavlja četvrti najveći izbor energije nakon fosilnih goriva odnosno nafte, ugljena i plina s udjelom od 14 % proizvodnje ukupne potrebe za energijom godišnje s mogućnošću povećanja u skoroj budućnosti (Garcia i sur. 2012).

Najveći nedostatak biomase kao energenta je što njena proizvodnja zahtijeva velike površine, čime se riskira konverzija prirodnih staništa u poljoprivredne površine, što bi imalo negativan utjecaj na bioraznolikost flore i faune (Labudović, 2012). Također, kod određenih tipova biomase, postoji problem u periodičnosti nastajanja. Biomasa je složena heterogena smjesa kompleksnih strukturnih organskih komponenti, poput lignina, celuloze i hemiceluloze (Lewandowski i sur., 2018). Udio tih organskih komponenti u biomasi je ključan faktor koji određuje na koji način će se pristupiti obradi iste, te za koju vrstu goriva će se primjenjivati. Kod pojedinih tipova biomase koje imaju nepovoljan kemijski sastav, s naglaskom na lignin, taj sastav može negativno utjecati na njezinu energetsku iskoristivost, jer se teško razgrađuje za razliku od celuloze i hemiceluloze (Krička i sur,. 2017).

Kvaliteta biomase je presudna za upotrebljivost, a često je povezana sa sadržajem različitih mikro i makroelemenata. Na elementarni sastav biomase obično utječu genetski predodređena svojstva te okolišni uvjeti, poput karakteristike tla (plodnost, pH), mjere za uzgoj biljaka (gnojidba) i vremenske značajke (oborine). Znanje o sadržaju različitih elemenata u biomasi može biti korisno u odabiru metode pretvaranja biomase u energiju (Krička i sur,. 2017). Uz navedeno, treba voditi računa o udaljenosti izvora supstrata do energetskog pogona, jer može doći do zahtijevanja veće količine energije za transport nego li je energetski sadržaj same biomase (Garcia i sur., 2012). Može se koristiti u različitim agregacijskim stanjima, odnosno kao kruto (briketirana i peletirana biomasa), tekuće (bioetanol i biodizel) i plinovito gorivo (bioplin).

Gledano iz socijalno-gospodarske perspektive, korištenje biomase omogućava zapošljavanje, odnosno otvaranje novih i zadržavanje postojećih radnih mjesta uz povećanje lokalne i regionalne gospodarske aktivnosti i ostvarivanje dodatnog prihoda u šumarstvu, drvnoj industriji te poljoprivredi kroz prodaju biomase kao goriva (Starčević i sur., 2021). Uzgoj biljaka za proizvodnju bioplina u kombinaciji s vođenjem bioplinskog postrojenja čini tehnologiju proizvodnje bioplina ekonomski privlačnom za poljoprivrednike radi ostvarivanja dodatnog prihoda. Osim toga, poljoprivrednici dobivaju novu i važnu ulogu u društvu kao proizvođači energije i obrađivači otpada (Al Seadi i sur., 2008). Većina biogoriva ograničava emisiju stakleničkih plinova za više od 30 % u odnosu na benzin. Biomasa je dovoljno slična fosilnim gorivima da je moguća izravna zamjena (Francescato i sur., 2008). Prema Labudoviću (2012.) biomasa se dijeli na dva načina:

1. Prema podrijetlu:

a) šumska ili drvna biomasa

• ostaci ili otpaci iz šumarstva i drvoprerađivačke industrije

• proizvodi ciljanog uzgoja (brzorastuće drveće, tzv. energetski nasadi).

b) ne drvna biomasa

• proizvodi ciljanog uzgoja (brzorastuće alge i trave)

• ostaci i otpaci iz poljoprivrede.

c) biomasa životinjskog podrijetla:

• životinjski otpaci i ostaci.

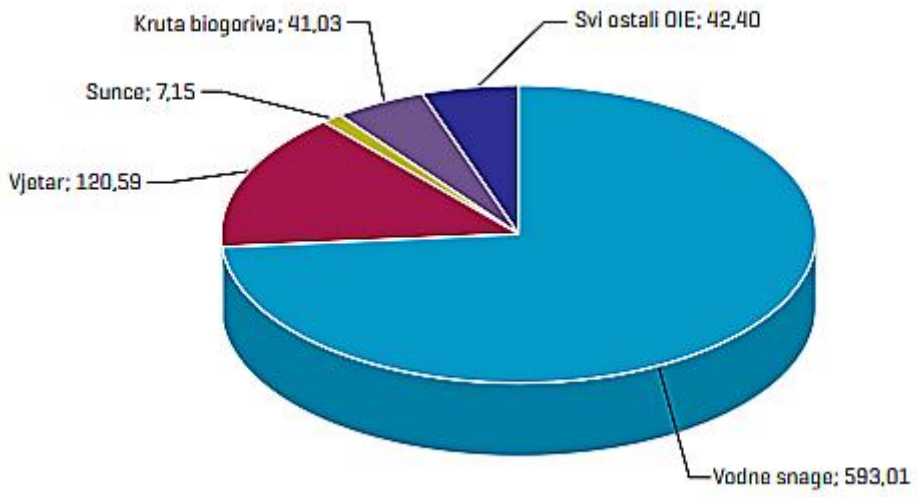
2. Prema konačnom pojavnom obliku:

• kruta biomasa

• tekuća biogoriva

• bioplin.

Biomasa ima važnu ulogu u tranziciji na niskougljično gospodarstvo, posebice u proizvodnji naprednih biogoriva. Poboljšanje tehnologija pretvorbe biomase se kreće u smjeru poboljšanja učinkovitosti konverzije biomase te prihvaćanja heterogenosti biomase. Postoje razne procjene potencijala i uloge biomase u globalnoj energetskoj politici u budućnosti, no, u svim se scenarijima predviđa njezin porast i bitno važnija uloga (Krička i sur., 2009b). Na Slici 2.4. prikazana je struktura proizvodnje električne energije iz obnovljivih izvora u Hrvatskoj u 2019. godini (Eurostat, 2019).



Slika 2.4. Struktura proizvedene električne energije iz obnovljivih izvora u Hrvatskoj, 2019. (u ktoe[3])
Izvor: Eurostat, SHARES 2019 Summary Results, Short Assessment of Renewable Energy Sources

2.4.1. Poljoprivredna biomasa kao sirovina za proizvodnju biogoriva

Osamdesetih godina prošloga stoljeća u poljoprivrednoj proizvodnji Europe pojavljuje se višak žitarica, poglavito pšenice (Krička i sur., 2007). Naime, zbog većih prihoda dobivenih od pšenice i kukuruza, ove usjeve nadišle su uljarice te se smatralo da je rješenje nastalih viškova u izvozu. Međutim, sve zemlje koje su proizvodile žitarice imale su sličan razvoj, a uz to cijena na svjetskom tržištu više nije bila poljoprivredno orijentirana, nego je bila rezultat političkog djelovanja (Krička i sur., 2007). Istovremeno, nakon opsežnih energetskih istraživanja ustanovilo se da će, u ne tako dalekoj budućnosti, izvori fosilnih goriva biti iscrpljeni te će se morati pronaći novi izvori energije jer posljedice gubitka opskrbe energijom gotovo su nezamislive (Janušić i sur., 2008). Stoga je svjetska zajednica devedesetih godina prošlog stoljeća počela raspravljati kako ublažiti štete uzrokovane fosilnim gorivima, tada se pojavio pojam „alternativna goriva“. Među njima zasigurno su najinteresantnija biogoriva koja danas predstavljaju jedan od najvrednijih oblika obnovljivih izvora energije zbog brojnih mogućnosti korištenja (Krička i sur., 2006).

Poljoprivredna ili lignocelulozna biomasa proizvodi se u milijardama tona širom svijeta svake godine. Posjeduje sastav, strukturu i svojstva koja ih čine pogodnim za upotrebu u raznim uobičajenim i modernim primjenama (Siti Alwani i sur., 2014). Poljoprivredna lignocelulozna biomasa ima veliki energetski potencijal jer se dobiva iz ostataka primarne poljoprivredne proizvodnje, kao i iz nusproizvoda prehrambene industrije (Krička i sur., 2012.). Zbog svoje biorazgradivosti, niske cijene i male gustoće može postati glavni izvor proizvodnje različitih industrijskih proizvoda (vlakna, kemikalije, itd.) te uvelike utjecati na medicinsku, farmaceutsku, nanotehnološku industriju, kao i na proizvodnju biogoriva. Zbog svoje široke primjene, poljoprivredna biomasa pomaže u smanjenju onečišćenja okoliša te pruža priliku za razvoj obnovljivih i održivih materijala koji će se koristiti u raznim naprednim primjenama u budućnosti (Siti Alwani i sur., 2014). Poljoprivredna lignocelulozna biomasa ima veliki energetski potencijal jer se dobiva iz ostataka primarne poljoprivredne proizvodnje, kao i iz nusproizvoda prehrambene industrije (Krička i sur., 2012). Tu spadaju poljoprivredni ostaci (žetveni ostaci), drvni ostaci nastali tijekom održavanja višegodišnjih nasada, jednogodišnji i višegodišnji energetski usjevi, šumski otpad i otpad drvne industrije, otpad koji nastaje u prehrambenoj industriji, komunalni otpad, mulj iz kolektora otpadnih voda i silaža (Petravić Tominac i sur., 2020). Korištenje poljoprivredne biomase za proizvodnju energije ima višestruke prednosti, kako u sektoru energetike, tako i u sektoru poljoprivrede i zaštite okoliša. Neke od tih prednosti su:

• smanjenje ovisnosti o fosilnim gorivima

• veći broj mogućih izvora energije• veća sigurnost opskrbe energijom

• konkurentnost i održivost• smanjenje emisija stakleničkih plinova

Prema Zakonu o biogorivima za prijevoz (NN 65/09, 145/10, 26/11), pojam biogoriva definiran je kao „tekuće ili plinovito gorivo za pogon motornih vozila i brodova za potrebe prijevoza, proizvedeno iz biomase“. Europska Unija je u Strategiji o biogorivima (2006) podijelila biogoriva na generacije sukladno vrsti sirovine uporabljene za njihovu proizvodnju, o čemu ovisi i sama tehnologija proizvodnje. Prva generacija biogoriva proizvodi se fermentacijom šećera iz kukuruza, pšenice, raži ili krumpira odnosno šećera iz šećerne trske ili repe. Osnovne sirovine su često žitarice i sjemenje poput pšenice. Babović i sur. (2011.) naglašavaju da je proizvodnja biogoriva prve generacije opterećena sljedećim čimbenicima:

a) kompeticija s prehrambenom industrijom;

b) visoki troškovi proizvodnje i prerade u odnosnu na konačnu cijenu, te u odnosu na naftne proizvode. Uz to često zahtijevaju državnu subvenciju;

c) vrlo različite procjene neto smanjenja stakleničkih plinova nakon promjena korištenja zemljišta.

Pritiskom navedenih čimbenika, pobuđen je interes za biogorivima druge generacije. Za razliku od prve generacije, goriva druge i treće generacije znatno bi mogla reducirati emisiju CO_2 jer ne koriste izvore hrane kao temelj proizvodnje (otpadna biomasa, stabljike od pšenice, drvo, kukuruz, poljoprivredni i šumski otpad), imaju značajan energetski potencijal, jer predstavljaju ostatke primarne poljoprivredne proizvodnje te se mogu uzgajati na marginalnim tlima (Krička i sur., 2007). Početna sirovina za proizvodnju biogoriva druge generacije raznovrsnija je u odnosu na prethodnu – biomasa, biootpad, šumski otpad, otpad iz industrije. Treća generacija biogoriva još uvijek je u povojima i nije komercijalno dostupna. Kao zamjena za fosilna goriva i obnovljiv izvor energija imaju pozitivnu stranu poput smanjenje ovisnosti države o uvozu fosilnih goriva, povoljnog utjecaja na okoliš te mogućnost provođenja strategije održivog razvoja (Starčević i sur., 2020).

Prema Bilandžiji i sur. (2014.) poljoprivredna biomasa dijeli se na:

- Biomasu ratarske proizvodnje (sijeno, slama, stabljike, kukuruzovina, oklasak, ljuske ratarskih usjeva),
- Biomasu voćarsko-vinogradske proizvodnje (orezani ostaci trajnih nasada),
- Biomasu iz prerade i dorade poljoprivrednih sirovina u prehrambenoj industriji (komina grožđa, komina masline, komina uljarica, koštica voća, ljuske lupinastog voća),
- Biomasu iz povrćarstva i ukrasne hortikulture (ostatak iz vrtova i parkova),
- Biomasu stočarske proizvodnje (gnoj, gnojnica, klaonički otpad, otpad u ribarstvu, mesno koštano brašno),
- Poljoprivrednu biomasu usjeva za proizvodnju energije na zasebno oformljenim nasadima (*Miscanthus sp.*, sudanska trava)

Međutim, zbog niskih potreba za uzgojem za proizvodnju biomase i značajnog prinosa biomase po hektaru, višegodišnji energetski usjevi sve se više istražuju (Krička i sur., 2017). Očekuje se da će trajnice biti ekološki benignije od jednogodišnjih usjeva zbog svojih niskih troškova održavanja i prednosti za okoliš (Kiesel i sur., 2017). Rizik ispiranja hranjivih tvari i erozije tla, na primjer, minimiziran je kao posljedica neometanog tla koje je prekriveno vegetacijom tijekom cijele godine. Osim toga, pokazano je da se organski ugljik u tlu povećava pod trajnicama (Blanco-Canqui, 2010). Višegodišnji travnati energetski usjevi imaju mogućnost rasta u promjenjivim okruženjima, uključujući i marginalne zemlje, čime se minimizira konkurencija prehrambenim usjevima pri neizravnim promjenama u korištenju zemljišta. Jedno od najvažnijih obilježja održivosti višegodišnjih energetskih trava je lignocelulozna struktura staničnih zidova koja doprinosi prirodnoj otpornosti na štetočine i bolesti (Scordia i Cosentino, 2019). Lewandowski i sur. (2018.) naveli su nekoliko energetskih višegodišnjih trava (*Phalaris arundinacea, Miscanthus spp., Panicum virgatum i Arundo donax* L.), među kojima su vrste miskantus roda najviše istražene u Europi te imaju najveći energetski potencijal. Višegodišnji usjevi poput miskantusa trenutno se ispituje njihova prikladnost za proizvodnju bioplina (Mayer i sur., 2014).

2.5. Miskantus

Miskantus je višegodišnja, visoko produktivna C4 trava. Obećavajući je neprehrambeni usjev, koji daje visokokvalitetni lignocelulozni materijal za proizvodnju energije i vlakana. Kod nas je poznat i kao kineska trska, a često se pogrešno naziva i kineski šaš, no to je druga vrsta, čiji je srodnik. Tolerantna je na široki raspon pH, ali je optimalna između pH 5,5 i 7,5. Karakteriziraju ga relativno visoki prinosi, nizak udio vlage u žetvi, visoka učinkovitost upotrebe vode i dušika te naizgled niska osjetljivost štetočina i bolesti (Fowler i sur., 2003). Izvorno potječe iz japanskih nizina i s pacifičkih otoka, a u Europi je prvi put predstavljen 1935. godine, zahvaljujući danskom kolekcionaru biljaka, Axelu Olsenu (Lewandowski i sur., 2018). Široko je rasprostranjena u tropskim i suptropskim područjima, a može rasti na različitim tipovima tla kao što su kisela, dobro drenirana, alkalna i tla s nedostatkom hranjivih sastojaka (Praveen i Pandey, 2020). Zbog svoje visoke energetske vrijednosti prenesena je u područja u kojima je razvijena industrija. Početkom 1990-ih je privukao veliku pozornost kao potencijalna biomasa, prije svega zbog visoke produktivnosti, čak i u hladnijim uvjetima (Anderson i sur., 2011).

Danas je miskantus vodeća višegodišnja energetska trava u Europi zbog visokog potencijala prinosa suhe tvari i njegove sposobnosti da raste u širokom rasponu klimatskih uvjeta (Lewandowski i sur., 2018). Trenutno se provode brojna istraživanja na mnogobrojnim hibridima kako bi se procijenio pravi potencijal uzgoja na tlima slabije kvalitete ili/i u manje pogodnim klimatskim uvjetima za proizvodnju prehrambenih usjeva, sa svrhom proizvodnje kvalitetne biomase za brojne upotrebe. U posljednjih nekoliko godina, interes za obnovljive izvore energije, tj. biogoriva druge generacije u koje ubrajamo i travu *Miscanthus x giganteus* u stalnom je porastu. To je prije svega zbog činjenice da je prirodni hibrid, što daje visoke prinose zelene mase po hektaru na tlima koja nisu pogodna za uzgoj prehrambenih usjeva, te niskih uzgojnih zahtjeva. Poboljšava plodnost tla, smanjuje eroziju, pozitivno utječe na biološku raznolikost, otporna je na bolesti i štetočine, a zahtjevi za gnojidbom su mali (El-Bassam, 2010).

Za potpuno uspostavljanje plantaža pod miskantusom i postizanje maksimalne stope prinosa potrebno je 3 do 6 godina. Godišnji prinos koji se dobiva iznosi 20-25 tona po hektaru zemljišta. Prinosi žetve dostižu maksimum nakon 3 do 5 godina (Anderson i sur., 2011). Vrlo je tolerantan na niske temperature te može razviti listove na temperaturama nižim od 10 °C, dok korijenje može prezimiti na temperaturama nižim od -20 °C. Žetva se provodi jednom godišnje kada je nadzemna biomasa fiziološki mrtva. Najčešće je to kasna zima ili proljeće. U to vrijeme mineralni sastav je izmijenjen i reduciran zbog translokacije i remobilizacije u rizome novogodišnjih izdanaka (Erickson i sur., 2008).

Prema Andersonu i sur. (2011.) idealne biljke za proizvodnju biomase su:

- višegodišnje biljke

- pohranjuju ugljik u tlu

- imaju visoku učinkovitost korištenja vode

- nisu invazivne

- nisku potrebu za gnojidbom

Jedina trava koja posjeduje sve ove karakteristike, kao i velike prinose biomase je *Miscanthus* x *giganteus* (Slika 2.5).



Slika 2.5. *Miscanthus x giganteus*
(Izvor: Kontek, 2016.)

2.5.1. Taksonomija miskantusa

Miskantus pripada porodici *Andropogoneae*, gdje spadaju kukuruz, sirak, šećerna trska, i dr. Njegova fenološka, morfološka i molekularna karakterizacija ukazuje na to da je usko povezana sa šećernom trskom i sirkom (Lewandowski i sur., 2018). Rod miskantus sadrži više od deset vrsta, od kojih je *M. sinensis* najrasprostranjenija vrsta, ponajviše u istočnoj Aziji, uključujući Kinu, Japan i Korejski poluotok. Također, *M. sinensis* je poznat kao jedan od roditeljskih biljaka za *M.* x *giganteus*, koji je nastao rezultatom prirodne hibridizacije između *M. sisnensis* i *M. sacchariflorus* te se trenutno u mnogim zemljama uzgaja i provode na njemu

brojna istraživanja (Mangold i sur., 2019). Dok *M. sinensis* i *M. sacchariflorus* dvodomne biljke (imaju i antere i stigmu), većina genotipova miskantusa je jednodomna. Time se osigurava da sva sjemena proizvode rezultate i stoga je pogodan za "hibridni" uzgoj (Lewandowski i sur., 2018).

2.5.2. Uzgojni ciljevi

Miskantus kao biljka nije zahtjevna po pitanju uzgoja. Za svoj rast ne traži posebne agrotehničke mjere kao ni agroekološke uvjete. Zemljište koje mu naviše odgovara je humusna ilovača koje je dobro opskrbljena vodom, poželjnim pH 5-8 (Anderson i sur., 2011). Produktivan je 15-20 godina (Erickson i sur., 2008). Nije prikladan za uzgoj na teškim i gustim zemljištima. Korov s razgranatim korijenjem ne smije imati dominantnu ulogu (Anderson i sur., 2011.). Tlo je potrebno orati na dubinu 20-30 cm, te drljanje prije sjetve smanjuje kompetenciju korova. Sadni materijal je osjetljiv na niske temperature stoga je sjetvu potrebno izvršiti na temperaturama većim od -3 °C (Erickson i sur., 2008). U sjetvenoj godini, zbog slabe kompetencije s korovima, tlo je potrebno tretirati herbicidima ili korove mehanički ukloniti (Lewandowski i sur., 2018). Tijekom cijelog životnog razdoblja biljke prihrana je vrlo skromna. U trećoj godini su biljke visoke 3 m, kada se i postižu prvi puni prinosi. Maksimalni prinosi se dostižu u 6. i 7. godini, a nakon toga se prinosi održavaju na konstantnom nivou (Anderson i sur., 2011).

Prema Anderson i sur. (2011) korištenje biotehnologije za povećanje produktivnosti biljaka koristi se kao sredstvo za postizanje tri cilja:

- poboljšanje prinosa namjenskih sirovina za energiju biomase

- poboljšanje prinosa usjeva s osnovnom hranom

- povećana podzemna sekvestracija ugljika kako bi se nadoknadile sve veće emisije ugljika

Lewandowski i sur. (2018.) su u svojim nedavnim istraživanjima identificirali su nove hibride koji mogu nadmašiti *M. giganteus*, posebno u nepovoljnim uvjetima uzgoja poput hladnoće, saliniteta ili suše. Energetska iskoristivost miskantusa je veća od bilo kojih drugih poljoprivrednih usjeva uključujući vrbu, pšenicu i uljanu repicu. Također je jeftiniji, daje veće prinose i potencijalno je rješenje za proizvodnju dostatnih količina biogoriva i biokemikalija nad fosilnim gorivima (Babović i sur., 2011). Energetski prinos po hektaru usjeva, koji ovisi o pretvorbi energije, i prinos suhe tvari glavni su kriteriji za procjenu učinkovitosti usjeva za proizvodnju bioenergije. Uzgoj nastoji maksimizirati prinos neto energije, poboljšanjem učinkovitosti korištenja resursa usjeva i biomase uz zadržavanje kvalitete za različite mogućnosti korištenja i održavanje visokog prinosa biomase (Lewandowski i sur., 2018).

Gledano po kemijskom sastavu, visoki sadržaj lignina poželjan je ako se miskantus želi koristiti za izgaranje. Međutim, ako se želi koristiti za anaerobnu digestiju i proizvodnju etanola, tj. fermentaciju, onda je pak poželjno da je udio lignina što niži (Lewandowski i sur., 2018). Osim njegove direktne primjene u proizvodnji energije i biogoriva, miskantus se može koristiti za dobivanje širokog spektra proizvoda kao što su: građevinski materijal i vlaknaste ploče, papir, geotekstil, produkti fermentacije, itd. Također ima značajnu ulogu prilikom poboljšanja strukture tla i može se primjenjivati u procesu fitoremedijacije, proizvodnji komposta i gnojiva (Babović i sur., 2011).

2.5.3. Energetska svojstva miskantusa

Mnogi faktori utječu na energetski potencijal svake biomase koji određuju u koji će se oblik energije pretvarati. Bitni faktori koji utječu su udio minerala, kemijski sastav, sadržaj pepela, vlage i hlapljivih tvari, udio fenola, ogrjevne vrijednosti, i dr. Svi navedeni faktori u direktnoj su ovisnosti o vrsti i genotipu biomase, klimatskim uvjetima, kvaliteti tla, gnojidbi te vremenu žetve. Jedna od glavnih karakteristika koje određuju energetski potencijal je elementarni sastav biomase. Kod miskantusa udio ugljika se kreće 47,1 do 49,7 %, udio vodika od 5,38 do 5,92 %, te od 41,4 do 44,6 % kisika, njihova količina dovodi do promjene varijacije tri glavne lignocelulozne komponente (Brosse i sur., 2012). Energetski sastav i građa stanične stijenke biomase primarni su pokazatelji kvalitativne vrijednosti biomase tijekom energetskog iskorištenja izgaranjem. Lignin, celuloza i hemiceluloza su glavne komponente u lignoceluloznoj sirovini miskantusa. Lignin je kompleksan polimer koji osigurava krutost strukture, cjelovitost i onemogućuje oticanje lignoceluloze. Najčešće je najmanje zastupljen s udjelom od 20 % do 35 %. Veći udio lignina poželjan je u slučaju kada se miskantus želi izgarati. Celuloza čini glavni resurs za većinu biomaterijala i proizvodnju biogoriva, i najzastupljenija s udjelom od 40 % do 50 %, dok hemiceluloza predstavlja matričnu supstancu koja se sastoji od različitih polisaharida (Janušić i sur., 2008). Mnoga istraživanja su pokazala da kasnijom žetvom se postiže veći udio minerala kod miskantusa, a time iako je prinos manji, goriva vrijednost se povećava. Povrh toga iz ekonomskog aspekta, troškovi sušenja su niži, jer je sadržaj vlage u biomasi ispod 30 % (Bilandžija i sur., 2013). Prema Bilandžiji (2014.) za *M. x giganteus* postoji propis za donju ogrjevnu vrijednost 17,00-20,00 MJ kg^{-1} i za vrijednost pepela 1,00-6,00 %. Jakšić (2019.) uspoređuje propisane i analizirane vrijednosti, te je uočila da su istraživani uzorci različitih vrsta miskantusa u potpunosti sukladni propisanoj normi.

McKendry (2002.) navodi da su osnovni načini pretvorbe biomase biokemijski (alkoholna fermentacija i anaerobna digestija), mehanička ekstrakcija s esterifikacijom te termokemijski (piroliza, izgaranje, uplinjavanje, likvefakcija). Dok se u biokemijskoj konverziji može koristiti samo holoceluloza (celuloza + hemiceluloza), u termokemijskoj pretvorbi se lignin može pretvoriti u biogorivo. Iz tog razloga, termokemijski način pretvorbe se obično primjenjuje za prerada drva ili drvnih sirovina, dok se biokemijske pretvorbe više koriste za poljoprivredne ostatke, kao što su pšenica i kukuruzna slama, koji imaju niži sadržaj lignina (Lewandowski i sur., 2018).

Upotrebom različitih tehnologija zbijanja proizvedena biomasa dorađuje se u čvrsta biogoriva (brikete, pelete), a nakon procesa briketiranja/peletiranja može se učinkovitije koristiti za proizvodnju obnovljive energije (Bilandžija, 2012). Metodom briketiranja ili peletiranja bolje se iskorištava čvrsto gorivo u sitnim praškastim oblicima te im daje pogodniji oblik omogućujući jeftiniji transport i kvalitetnije korištenje. Može se i koristiti u „rinfuznom" stanju (bale). Također se može primijeniti u neenergetske svrhe (proizvodnja papira, građevinskog materijala, malča, plastike, prostirka za domaće životinje), kao i za poboljšanja strukture tla, smanjenje erozije, fitoakumulacije (Bilandžija, 2014).

2.5.4. Proizvodnja energije iz miskantusa

Miskantus se najčešće koristi kao sirovina za neposredno izgaranje za proizvodnju toplinske i električne energije putem kogeneracijskih sustava ili u pećima na kruta goriva za proizvodnju toplinske energije, što u konačnici minimizira negativan utjecaj na okoliš prilikom procesa dobivanja energije (Lewandowski i sur., 2018). Korištenjem različitih tehnologija zbijanja, biomasa miskantusa pretvara se u kruta biogoriva u obliku briketa, peleta, bala i tada se može koristiti za proizvodnju električne energije i proizvodnju topline (Bilandžija, 2014). Da bi se proizveli peleti i briketi, usjev se sije, a zatim se biomasa prerađuje izravno u polju ili se transportira u postrojenja za preradu gdje se visoko komprimira u pelete ili brikete (Babović i sur., 2011). Trenutno se miskantus uvjerljivo najviše koristi za grijanje, u dva oblika: Miskantus kuglice i Miskantus briketi, a sve se više koristi i kao zamjena drveta neposredno s njiva. Visoke vrijednosti silicija i klora, koje su u prošlosti kod konvencionalnih peći pravile probleme zbog naslage pepela se sve više izbacuju, odnosno proizvođači peći su bolje riješili taj problem (Baxter i sur., 2013). Period žetve jedan je od značajnih uvjeta koji utječe na prirodu taljenja pepela miskantusa (Lewandowski i sur., 2018).

Lewandowski i sur. (2018.) smatraju na temelju svog istraživanja, ožujak kao optimalno vrijeme za žetvu u umjerenim područjima za uzgoj biomase miskantusa s niskim sadržajem kalija, klorida, pepela i vlage. Bilandžija i sur. (2013.) naglašavaju da ako sušenje nije moguće, žetva se ne smije provesti ako je sadržaj vlage iznad 15 do 17 %, kako bi materijal bio adekvatno skladišten. Zbog svoje kemijske strukture, lignocelulozna biomasa prirodno ne podliježe enzimskoj hidrolizi, neophodan je predtretman kako bi se pospješila njena podložnost enzimskim procesima i omogućilo dobivanje fermentabilnih šećera (Kumar i sur., 2009). Proizvodnja bioetanola iz biomase jedan je od načina za smanjenje potrošnje nafte i zagađenja životne sredine. Bioetanol druge generacije koji može biti proizveden iz različitih lignoceluloznih materijala, kao što su poljoprivredni ostaci, šumski produkti i namjenski usjevi, ima potencijal da bude zamjena za benzin ili se može koristiti kao dodatak benzinu (Babović i sur., 2011). Tijekom posljednjih godina razvijen je veliki broj fizičkih, kemijskih i enzimskih predtretmana. Postupak predtretmana je i dalje jedan od najskupljih koraka, zbog čega je i proizvodnja bioetanola iz lignocelulozne biomase tehnološki zahtjevnija i znatno skuplja (Kumar i sur., 2009).

U posljednje vrijeme istražuje se mogućnost upotrebe biomase miskantusa za proizvodnju bioetanola, zbog činjenice da se može uzgajati na nisko kvalitetnim, čak zagađenim područjima te ima vrlo visok sadržaj celuloze (Babović i sur., 2011). Lewandowski i sur. (2003.) u svom istraživanju spominju da je poželjan je niži udio celuloze za proces neposrednog izgaranja, a što viši u proizvodnji lignocelulozno bioetanola. Međutim, u provedenim analizama se utvrdilo da su sadržaj lignina i veze između lignina i celuloze presudni čimbenici koji omogućuju razgradnju biomase miskantusa. Danas je njegovo korištenje u krutom obliku još uvijek ekonomski najprihvatljivije zbog visokih troškova predtretmana u proizvodnji bioetanola druge generacije (Bilandžija, 2012). Babović i sur. (2011.) zaključuju kako bi se dugoročno moglo utjecati na veću proizvodnju biomase i njezine veće konverzije u biogoriva, samo uzgojem i odabirom genotipa s nižim udjelom lignina. Kumar i sur. (2009.) napominju da su nužne promjene kako bi se mogla lignocelulozna biomasa konvertirati u bioetanol, a ističe između ostalog optimizaciju procesa hidrolize hemiceluloze, povećanje reaktivnosti celuloze, izbjegavanje raspadanja i rekondenzacije lignina te uniformiranje procesa kako bi mogli biti primijenjeni na više nivoa studija (pilot, demonstrativnom ili komercijalnom). Pretpostavlja se da bi u budućnosti energetski usjevi, kroz proizvodnju bioetanola, mogli u potpunosti zamijeniti potrošnju fosilnih izvora energije (Bilandžija, 2012).

S druge strane kogeneracijska postrojenja, za kombiniranu proizvodnju električne i toplinske energije, zahtijevaju velike, šire primjene (Lewandowski i sur., 2018). Toplinska energija koja ostane neiskorištena u konvencionalnoj elektrani (ili se ispušta u okoliš uz negativne utjecaje) koristi se za potrebe u raznim proizvodnim procesima ili, što je češći slučaj, za grijanje pojedinačnih građevina ili čak cijelih naselja. Na isplativost kogeneracijskog postrojenja, najveći će utjecaj imati cijena sirovine, čiji troškovi mogu iznositi do 80 % ukupnih pogonskih troškova, te cijena električne energije. Predstavljaju jedan od načina maksimalnog iskorištavanja primarne energije (energija sadržana u sirovim gorivima koja nije bila podvrgnuta nikakvom ljudskom projektiranom procesu pretvorbe). Smatra se najisplativijim za korištenje bioplina kao goriva, te je njihova prednost visok stupanj iskoristivosti te ekološka i ekonomska prihvatljivost njihove upotrebe (Krička i sur., 2009b).). Kogeneracija je propisana u Pravilniku o korištenju obnovljivih izvora energije i kogeneracije, gdje se navodi da visokoučinkovita kogeneracija određena je kao kogeneracijsko postrojenje koje osigurava uštedu primarne energije od najmanje 10 % u usporedbi s referentnom odvojenom proizvodnjom električne i toplinske energije, odnosno koje osigurava bilo kakvu uštedu primarne energije u slučaju kogeneracijskog postrojenja čija instalirana električna priključna snaga ne premašuje 1 MW te zadovoljava uvjete učinkovitosti i/ili korištenja topline (Starčević i sur., 2021).

Iako se za proizvodnju bioplina najčešće koristi biomasa jednogodišnjih usjeva, višegodišnji usjevi poput miskantusa se trenutno ispituju zbog njihove prikladnosti za proizvodnju bioplina. Očekuje se da će takvi usjevi biti ekološki povoljniji od jednogodišnjih usjeva zbog malih unosnih zahtjeva i korisnog okolišnog profila. Kada bi se usjevi, kao što je miskantus, upotrebljavali u postrojenjima za bioplin s ciljem da se proizvodnja bioplina učini ekološki optimalnom, potrebno je prevladati nekoliko izazova (Mangold i sur., 2019). Jedan od izazova je prepoznavanje optimalnog vremena žetve,

omogućavajući visok prinos po površini i opskrbu odgovarajućom kvalitetom biomase, uz održavanje dugoročne produktivnosti usjeva. Posebno je izazovno za vrijeme proljeća kada je žetva nepovoljna za anaerobnu digestiju biomase miskantusa, dok gubici biomase tijekom zime smanjuju prinos bioplina. Uz to, sadržaj lignina raste tijekom jeseni i zime i dovodi do slabije kvalitete biomase za anaerobnu digestiju. Upravo iz tog razloga, miskantus bi trebao biti ubran još kada je zelen prije zime (listopad), čime se dobiva veći prinos i kvaliteta biomase, ali riskira se prinos u sljedećoj godini. Rana žetva bi zahtijevala genotipe s poboljšanom tolerancijom na raniju žetvu, ali takvi još nisu identificirani (Lewandowski i sur., 2018).

Novi genotipovi također nude potencijal za stvaranje biomase s manjim udjelom lignina, premda bi oni također zahtijevali vrlo visok prinos biomase, što je i dalje najvažniji čimbenik koji utječe na prinos neto energije. *Miscanthus x giganteus* se smatra genotipom s najvećim prinosom i jedinom komercijalno dostupnom vrstom miskantusa, stoga se preporučuje da se za iskorištavanje bioplina sakuplja već u listopadu. Primjena biomase miskantusa za proizvodnju bioplina ima nekoliko izazova koji se moraju prevladati prije nego što se miskantus može smatrati glavnim usjevom za proizvodnju bioplina (Lewandowski i sur., 2018). Žetva u proljeće nepovoljna za anaerobnu digestiju biomase miskantusa, a gubici biomase tijekom zime smanjuju prinos bioplina. Uz to zbog lignifikacije, koja se povećava kako vegetacijski period raste, sadržaj lignina se povećava u odnosu na jesen i zimu, a lignin negativno korelira sa specifičnim prinosom bioplina. Zbog navedenog, miskantus bi trebao biti ubran još kad je zelen prije zime (Caslin i sur., 2010). Istu stvar savjetuju Mangold i sur. (2019.) na temelju njihovog istraživanja vezanog uz proizvodnju bioplina iz siliranog miskantusa. Zaključili su da berba sredinom listopada ne samo da poboljšava kvalitetu silaže, što rezultira visokim prinosima metana na hektaru, već također pruža dovoljno vremena za izmještanje hranjivih tvari za ponovni rast sljedeće godine. Pomoću aditiva može biti moguće smanjiti gubitke suhe tvari i dodatno poboljšati prinos metana na hektaru. Ovi rezultati mogu pomoći u promicanju praktične primjene miskantusa kao usjeva bioplina i tako doprinijeti da proizvodnja bioplina postane ekološki prihvatljivija. Lewandowski i sur. (2018.) napominju da bi ranija žetva bi zahtijevala genotipove koji su tolerantni za zeleni rez, ali takvi još nisu identificirani. Mogući čimbenici koji utječu na ovaj proces su cvjetanje i aktivno starenje. Novi genotipovi također nude potencijal za stvaranje manje lignificirane biomase. Međutim, takvi bi genotipovi također zahtijevali vrlo visok prinos biomase, jer je to i dalje najvažniji čimbenik koji utječe na prinos neto energije. U Europi, *M. giganteus* spada među genotipove s najviše prinosa i još uvijek je jedina komercijalno dostupna sorta. Zbog toga se preporučuje da se za iskorištavanje bioplina žanje u listopadu. Za održavanje dugoročne produktivnosti usjeva, hranjive tvari iskorištene dobivenom biomasom treba zamijeniti primjenom digestata ili gnojiva. Zbog svoje višegodišnje prirode, visokog prinosa i poboljšanih metoda poslovanja, miskantus je obećavajući usjev za dobivanje velikih količina biomase, niske cijene, za anaerobnu digestiju (Lewandowski i sur., 2018).

2.5.7. Utjecaj na okoliš

Odnosi između okoliša i energetskih usjeva su različiti, ali i složeni (El- Bassam, 2010). Miskantus dolazi iz područja istočne Azije, i kao takav predstavlja rizik nekontroliranog širenja. Postoje dva relevantna razloga za brigu po pitanju ugrožavanja nativne bioraznolikosti, a oni su vezani uz razmnožavanje puzavim rizomima i sjemenom. U više genotipova *M. sacchariflorus* uočeni su puzavi rizomi, stoga bi ih trebalo isključiti iz komercijalizacije (Bilandžija, 2014). Zbog toga Lewandowski i sur. (2018.) naglašavaju da je nužno izabrati genotipove koji ne stvaraju plodno sjeme ili se ne mogu širiti putem sjemena zbog klimatskih uvjeta određenog područja.

Bilandžija i sur. (2014.) analiziraju *Miscanthus x giganteus*, koja je sterilna vrsta, stoga ne postoji mogućnost nekontroliranog širenja. Budući da miskantus pokazuje nisku osjetljivost na štetočine i bolesti, ima niske zahtjeve za pesticidima, čime se smanjuje rizik od onečišćenja podzemnih voda, i organizama u tlu (El- Bassam, 2010). Lewandowski i sur. (2018.) u svom istraživanju spominju da se uzgajanjem miskantusa može pridonijeti količini humusa u tlu tijekom godina, zbog toga što je višegodišnja biljka. Rezultati njihovog istraživanja pokazuju i nisku razinu ispiranja nitrata u usporedbi s drugim usjevima, što je povoljno u smislu zaštite površinskih i podzemnih voda, te zaključuje kako je ekološki više prihvatljiviji usjev od drugih u smislu erozije tla, biološke raznolikosti tla, korištenju resursa i ispiranju hranjivih tvari. Miskantus je jedna od takvih biljaka koja osim sanacije tla i okoliša predstavlja i energetski usjev (Praveen i Pandey, 2015).

Lewandowski i sur. (2018.) istraživanjem miskantusa na tlima kontaminiranim teškim metalima pokazali su da može pomoći u sprječavanju onečišćenja podzemnih voda putem fitostabilizacije teških metala. Fitoremedijacija je ekonomsko-ekološka prihvatljiva "zelena tehnologija" koja se primjenjuje za uklanjanje toksičnih i alarmantnih vrsta onečišćenih tvari te njihovih mješavina iz različitih tipova tla, a miskantus to čini nakupljanjem onečišćenih i toksičnih tvari nalazi u zoni korijena, dok je nadzemni dio biljke siguran za uporabu. (Praveen i Pandey, 2015). El- Bassam (2010.) nadalje naglašava da je 20 t miskantusa ekvivalentno 12 t kamenog ugljena, dok je 30 t ekvivalentno 12.000 L ulja. Kao što je u radu već spomenuto, kumulativna CO_2 neutralnost biomase predstavlja jednu od glavnih prednosti nad ostalim izvorima. Međutim, ovisno u koji se oblik energije pretvara biomasa, tj. metodi transformacije u određeni oblik energije, ovisi količina emisije stakleničkih plinova.

2.6. Silaža

Silaža predstavlja usitnjenu masu pojedinih vrsta biljaka, bogatu hranjivim tvarima. Vrste silaže: travna silaža – sjenaža, silaža zelenih žitarica i kukuruzna silaža. Najčešće se pravi kukuruzna silaža. Iz svježe usitnjene mase koja se nalazi u silosu trebamo gaženjem istisnuti što je više moguće zraka, zatim silos prekriti odgovarajućom folijom za silažu. Na takav način se sprečava kvarenje koje nastaje u prirodi zbog djelovanja bakterija uz prisutnost zraka. Ako je sabijenost biljne mase lošija, tada započinje kvarenje. Za pravljenje silaže najčešće se koriste crne folije, jer imaju visoku stabilnost prema UV zrakama i vremenskim prilikama. Osim obnovljivih lignoceluloznih sirovina, silaža različitih biljaka predstavlja najčešću sirovinu za proizvodnju bioplina. Veliki broj postrojenja u Republici Hrvatskoj kombiniraju gnojovku i silažu kao kosupstrate. Uglavnom se radi o kukuruznoj silaži, koja je vrsta stočne hrane, ali u Hrvatskoj istodobno predstavlja značajnu sirovinu za proizvodnju bioplina (Petravić Tominac i sur., 2020). Mihić i sur. (2012.) napominje da se tijekom procesa siliranja odvija anaerobna bakterijska razgradnja šećera koji se prevode u mliječnu kiselinu.

Siliranje je prikladno za skladištenje biomase s velikim udjelom vlage i omogućava dugotrajno čuvanje uz minimalne gubitke suhe tvari. Sa stajališta proizvodnje biogoriva, nedostatak ovakvog načina čuvanja biomase je to što ne dolazi do smanjenja udjela vlage (Mihić i sur., 2012). Kvaliteta silaže može se mjeriti različitim parametrima, npr. silažne kiseline i pH vrijednost. Dvije kiseline, mliječna kiselina i maslačna kiselina, često se koriste za klasifikaciju kvalitete silaže, jer visoka razina mliječne i niska razina maslačne kiseline ukazuju na dobru kvalitetu iste (Galler, 2011). Tijekom procesa siliranja nastaje silažni sok. To je otpadna voda koja nastaje prilikom procesa siliranja, koja predstavlja potencijalnu opasnost za okoliš ukoliko se ne zbrinjava jer negativno utječe na kvalitetu površinskih i podzemnih voda. Prema Faulkneru (2013.) sadrži velike koncentracije dušika i fosfora i ima velike vrijednosti biološke potrebe za kisikom (BPK, engl. *biochemical oxygen demand*, BOD). Volumen proizvedenog silažnog soka ovisi o udjelu vlage u materijalu koji se silira i vrlo je malen kada je udio vlage 70 % ili manji (Faulkner, 2013). U Tablici 2.6.1. prikazani su kemijski sastavi različitih sirovina i pripadajući prinos bioplina, odnosno udio suhe tvari (s. tv.), udio organske suhe tvari (organska s. tv.) te prinos.

Tablica 2.6.1. Kemijski sastav različitih sirovina i prinos bioplina (Šantek, 2019).

SIROVINA	**S. tv. (%)**	**Organska s.tv. (%)**	**Prinos (L kg^{-1} organske s.tv)**
Silaža kukuruznog zrna	30	94	700
Silaža cijelog kukuruza	30	90	600
Silirana trava	30	89	550
Lišće repe	15-18	78-80	400-500
Zeleni otkos	12	90	600

2.6.1. Problematika kukuruzne silaže

Kukuruz kao usjev za proizvodnju biogoriva koristi se za proizvodnju 70 % proizvedenog bioplina (Theuerl i sur., 2019). Kukuruz se obično sadi kao monokultura, a njegov uzgoj karakteriziraju visoki uzgojni zahtjevi (tj. gnojiva i/ili dobra svojstva plodnosti tla). Bioraznolikost na površinama s kukuruzom kao monokulturom vrlo je niska i često se nazivaju „travnate pustinje" (Tavakoli-Hashjini i sur., 2020). Monokultura ne dopušta reprodukciju drugih vrsta jer se uzgaja samo jedna vrsta, a korov se suzbija upotrebom herbicida prije i nakon nicanja. U tom smislu, ekološki učinci kukuruza kao usjeva za proizvodnju biogoriva još uvijek su kontroverzna tema (Aguilar i sur., 2015). Intenziviranje kukuruza kao monokulture je poznato kao posljedica erozije tla, onečišćenja podzemnih voda i gubitka biološke raznolikosti, utječući na sve organizme koji žive u poljoprivrednim staništima. U Njemačkoj se u gotovo svim regijama pod intenzivnom poljoprivrednom praksom može očekivati visoko onečišćenje podzemnih voda nitratima (Tavakoli-Hashjini i sur., 2020).

Dušična gnojiva doprinose različitim ekološkim problemima, poput onečišćenja podzemnih voda i onečišćenja zraka. Nadalje, emisije dušikovog oksida (N_2O), koje se također smatraju stakleničkim plinovima, doprinose klimatskim promjenama (Tavakoli-Hashjini i sur., 2020). U tom pravcu Strategija Europske unije (EU) o bioraznolikosti do 2030. uključuje posebne ciljeve za obnovu, na primjer , oštećeni ekosustavi kako bi se smanjili rizici od kemijskih pesticida ili umanjilo smanjenje ptica i insekata na poljoprivrednom zemljištu (Europska Komisija, 2020).

Prema Farnworth i Melchett (2015.) procjene u Ujedinjenom Kraljevstvu govore da je tijekom oluja i obilnih oborina u zimi 2013./14. godine svaki blok oštećenog zemljišta od 10 hektara pod strništem kukuruza proizveo ekvivalent od 15 olimpijskih bazena (više od 375 milijuna litara) dodatnog otjecanja. U istraživanju objavljenom 2014. godine pokazalo je da je 75 % kasno požnjevenih mjesta kukuruza pokazalo visoku ili ozbiljnu razinu degradacije tla. Ukupni financijski troškovi godišnjih poplava u Ujedinjenom Kraljevstvu procjenjuju se na oko 1,1 milijardu funti; trošak za javnost kojem će kukuruz dati sve veći doprinos. Moguće je uzgajati kukuruz prema standardima bolje prakse koji smanjuju rizike po tlo i okoliš. Dužnost je vlasti svake države uvesti jasne mjere politike koje potiču više poljoprivrednika da se upoznaju s najboljom praksom.

Kukuruz i drugi usjevi koji neposredno sudjeluju u prehrambenom lancu, poput pšenice, šećerne trske i uljane repice, smatraju se sirovinom za prvu generaciju biogoriva. Problem u vezi s korištenjem ovih usjeva za proizvodnju biogoriva jestčinjenica da su to usjevi koji izravno stvaraju negativne učinke na sigurnost hrane (Naylor i sur., 2007). Osim toga, njihova proizvodnja konkurira proizvodnji hrane jer zahtijevaju obradivo zemljište (Tavakoli-Hashjini i sur., 2020). Dok proizvodnja biogoriva privlači veliku pozornost kao obnovljivi izvor energije, svjetsko se stanovništvo rapidno povećava pa posljedično raste i potražnja za hranom (McLeod, 2012).

Kako bi se ublažili negativni utjecaji na okoliš i konkurenciju u proizvodnji hrane, jedno od rješenja koje su predložili mnogi istraživači je korištenje marginalnih tala za proizvodnju sirovina za energiju (Feng i sur., 2018). Tako bi se plodne obradive površine još mogle koristiti za proizvodnju hrane. Druga generacija biogoriva potječe od nejestivih biljnih ostataka, poput miskantusa i divljeg prosa, koji sadrže celulozu, hemicelulozu i lignin (Westensee i sur., 2018).

2.6.2. Usporedba energetskog potencijala kukuruzne silaže i miskantusa

Tavakoli Hashijini i sur. (2020.) su u istraživanju procjene energetskog potencijala silažnog kukuruza za proizvodnju bioplina u Brandenburgu, utvrdili prosječni prinos silažnog kukuruza od 29 t ha^{-1} god. (35 % suhe tvari). Za izračun energije proizvedene po hektaru kukuruzne silaže primjenjuje se faktor konverzije (Jones i Walsh, 2001). Tavakoli Hashijini i sur. (2020.) su zaključili, uzmajući u obzir prinos i faktor konverzije, da primarna energija silažnog kukuruza (energija sadržana u „sirovim“ gorivima, odnosno potencijalna energija koja nije bila podvrgnuta procesu pretvorbe) iznosi 28.589 kWh ha^{-1}, što bi moglo proizvesti 10.863 kWh ha^{-1} električne energije u njemačkoj pokrajini Brandenburg.

Tavakoli i Hashijini i sur. (2020.) dobili su vrijednost od 13,5 t s.tv. ha^{-1} god za miskantus. Jones i Walsh (2001.) su pak procijenili u svom istraživanju za Njemačku, prinos od 19 t s.tv. ha^{-1} god. Razlozi za toliku razliku su najvjerojatnije povezani uz s agroklimatskim uvjetima istraživanog perioda, veličinom istraživanog područja, vrsti tla, veličini ulaznog supstrata, i dr. Prema Cannell (2003.), iz 1 t s.tv. biomase miskantusa može se proizvesti oko 2.055 kWh (18,5 GJ) energije. Tavakoli i Hashijini i sur. (2020.) su utvrdili da potencijalna energija po hektaru uzgojenog miskantusa u njemačkoj pokrajini Brandenburg iznosi 69.363 kWh ha^{-1} (250 GJ ha^{-1}). Babović i sur. (2011.) naglašavaju da *Miscanthus x giganteus* daje više biomase od bilo kojeg drugog usjeva s izuzetkom šećerne trske, ali se za razliku od nje može uzgajati na širem prostoru. U usporedbi s kukuruzom, ima učinkovitiji prinos biomase i etanola. Prosječno se po 1 hauzgojenog kukuruzaproizvede 19 t s.tv. biomase..

S druge strane, po 1 ha površine uzgojenog*Miscanthus x giganteus* može se proizvesti od 20-35 t s.tv. biomase. Tavakoli-Hashjini i sur. (2020.) procjenjuju da bi površina potrebna za postizanje energetskog cilja iznosila 568.672 ha za kukuruz i 232.000 ha za miskantus. Rezultati sugeriraju da bi površina potrebna za postizanje ciljeva obnovljive energije iz biomase u njemačkoj pokrajin Brandenburg do 2030. godine pod silažnim kukuruzom bila oko 2,5 puta veća od procijenjene površine za miskantus (Tavakoli-Hashjini i sur., 2020). Na temelju ovih istraživanja vidljivo je u kolikoj je mjeri stvarni potencijal miskantusa kao zamjena za kukuruznu silažu.

3. Materijali i metode

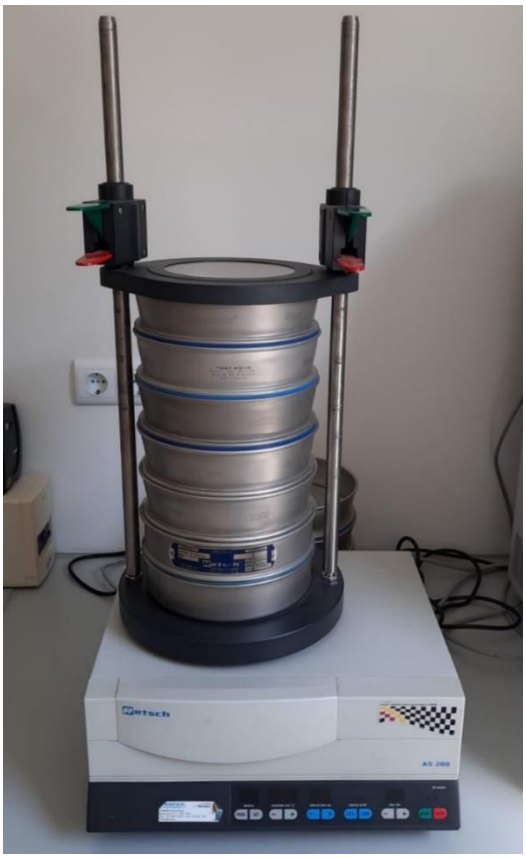
3.1. Materijali

U istraživanju se koristila biomasa miskantusa (hibrid Miscanthus x giganteus) požetog u jesenskom roku žetve (žetva 16. studenog 2020.), s uzgojne parcele H2020 projekta GRACE na Pokušalištu Šašinovec. Uzorak je nakon žetve osušen prirodnim putem te usitnjen na laboratorijskom mlinu (IKA Analysentechnik GmbH, Njemačka) prikazan na Slici 3.1.



Slika 3.1.1. Laboratorijski mlin

Nakon toga, uzorci su se frakcionirali na laboratorijskoj sitotresilici (Slika 3.1.2.) (Retsch) na tri frakcije miskantusa, i to (i) 1,25 mm, (ii) 500 µm te (iii) <500 µm koje su bile uzete za daljnji proces.



Slika 3.1.2. Laboratorijska sitotresilica

3.2. Metode

Istraživanje je provedeno u veljači 2021. godine. Sve su analize provedene u Laboratoriju za istraživanje biomase i energetsku iskoristivost u poljoprivredi Zavoda za poljoprivrednu tehnologiju, skladištenje i transport Agronomskog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu.

3.2.1 Sadržaj vode

Analiza je za sve uzorke provedena u tri ponavljanja, vaganjem oko 30 g uzorka za svaku frakciju. Prije određivanja sadržaja vode svi su uzorci osušeni u sušnici (Slika 3.2.1.) na temperaturi od 105 °C tijekom 4 sata, odnosno osušeni su do konstantne mase. Sadržaj vode u uzorcima određen je utvrđivanjem razlike između mase uzorka prije i poslije sušenja sukladno standardnoj metodi HRN EN 18134-2:2015.



Slika 3.2.1. Laboratorijski sušionik

3.2.2 Sadržaj pepela

Pepeo je anorganski dio goriva koji ostaje nakon potpunog izgaranja. Sadržaj pepela u uzorcima određen je utvrđivanjem razlike između mase uzorka prije i poslije izgaranja u mufolnoj peći (Slika 3.2.2.) (Nabertherm Controller B170, Njemačka) na temperaturi od 550 °C tijekom 5 sati i 30 minuta, odnosno do konstantne mase, sukladno standardnoj metodi HRN EN ISO 18122:2015. Analiza je provedena u tri ponavljanja za svaki uzorak, vaganjem oko 0,5 grama uzorka u porculanski lončić koji se potom stavio u mufolnu peć.



Slika 3.2.2. Mufolna peć

3.2.3. Ukupni ugljik, vodik, dušik i sumpor

Analiza je za svaki uzorak provedena u tri ponavljanja. Određivanje ukupnog elementarnog sastava, tj. ugljika, vodika, dušika i sumpora, provedeno je metodom suhog spaljivanja na Vario, Macro CHNS analizatoru (Slika 3.2.3.) (Elementar Analysensysteme GmbH, Njemačka) prema protokolima za ugljik, vodik i dušik (HRN EN 16948:2015) te sumpor (HRN ISO 16994:2015).

Sadržaj kisika izračunava se računski:

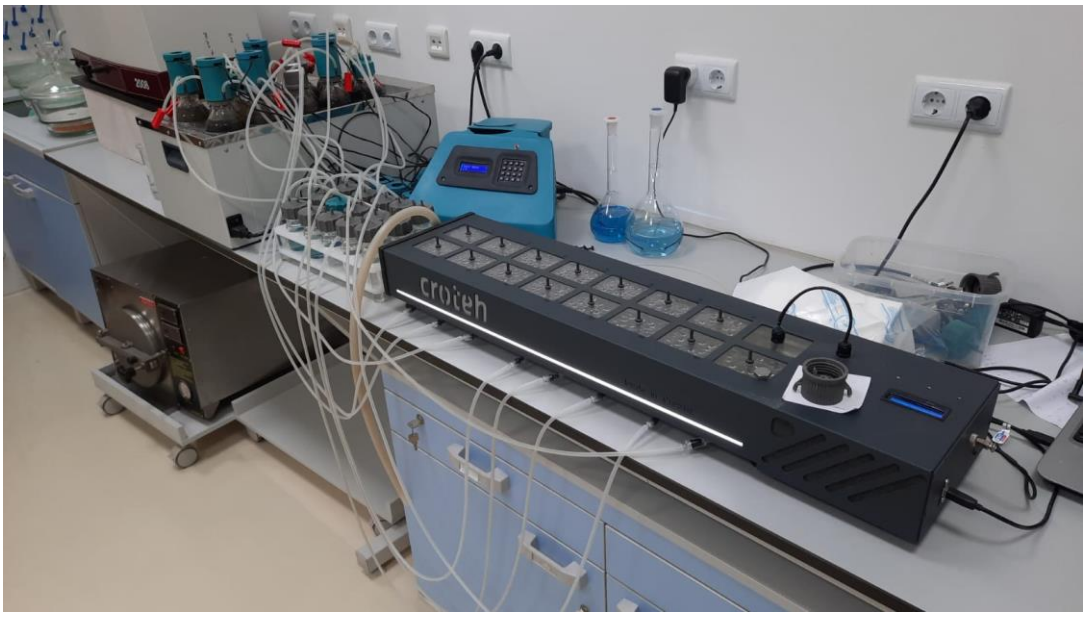
Kisik (%) = 100 - C (%) - H (%) - N (%) - S (%).



Slika 3.2.3. Vario, Macro CHNS analizator

3.2.4. Utvrđivanje količine bioplina i biometana

Anaerobna digestija provedena je u bioreakatoru (Slika 3.2.4.) (CROTEH) tijekom 25 dana pri temperaturi od 35 °C. Pokus je izveden u 3 ponavljanja, pri čemu se koristio čisti inokulum te je praćena produkcija bioplina i biometana (mL). U konačnici su uspoređeni dobiveni rezultati te je utvrđena optimalna veličina čestica.



Slika 3.2.4. CROTEH bioreaktor

4. Rezultati i rasprava

4.1. Sadržaj vode

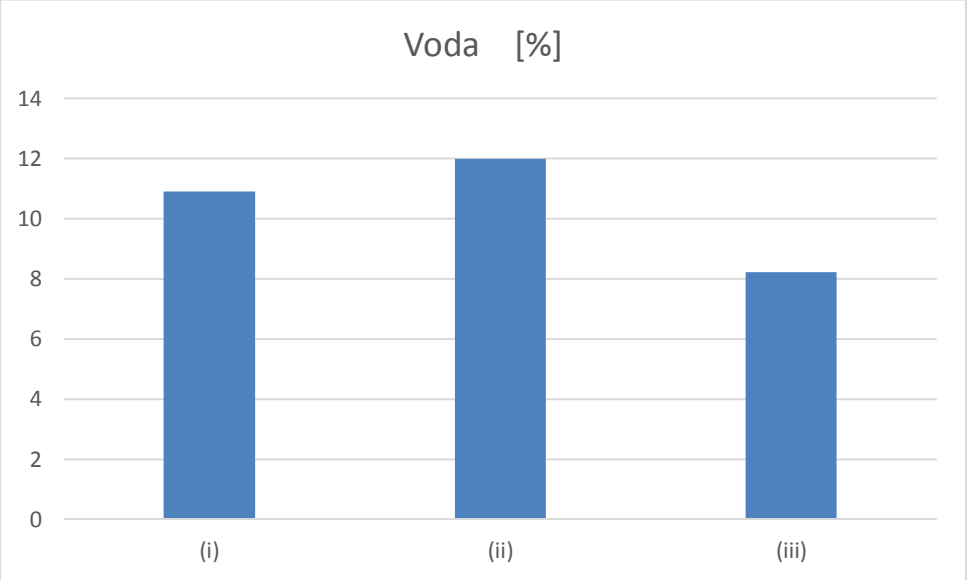
Prema Lalak i sur. (2016.), sadržaj vode jedan je od najvažnijih parametara kada se govori o svojstvima pojedine biomase. O njenom sadržaju ovisi kojom će se metodom sirovina prevesti do energije, odnosno goriva, a njezin udio prvenstveno ovisi o agroklimatskim prilikama lokacije uzgoja. U svim fazama anaerobne digestije, a naročito u fazi hidrolize, vrlo je važan sadržaj vode supstrata podvrgnutog anaerobnoj digestiji. Ako je vode premalo tada se usporava rad metanogenih bakterija, a ako je vode previše javlja se problem razgradnje organske tvari. Prosječni udio vlage miskantusa neposredno nakon žetve (x) iznosio je 57,62 %. Pošto se žetva radila u jesen, sadržaj vode je bio značajno viši nego što bi bio u sirovini u kasnijoj, zimskoj žetvi. Slične rezultate su dobili Bilandžija i sur. (2018.) gdje je udio vlage miskantusa požetog u jesen (y1) bio 53,28 %, dok je kod proljetne žetve (y2) iznosio 19,13 %. S druge strane Robson i sur. (2011.) su napravili istraživanje za više sorti miskantusa, između ostalog i za *Miscanthus x giganteus*, u periodu od 2007. do 2009. godine (z1,z2,z3), a žetva je bila odrađena tijekom zime. Rezultati spomenutih istraživanja uspoređeni i prikazani u tablici 4.1. U Grafu 4.1. prikazane su srednje vrijednosti sadržaja vode u istraživanim frakcijama miskantusa. Najveći udio vlage izmjeren je u frakciji (ii) od 12 %, zatim u frakciji (i) 10,9 %, te u frakciji (iii) 8,2 %. Vassilev i sur. (2010.) spominju vrijednosti sadržaja vode u biomasi trave *Miscanthus x giganteus* od 11,4 %. Slične rezultate navode Krička i sur. (2017.) u svome istraživanju za srednju vrijednost sadržaja vode od 12,49 %.

Lalak i sur. (2016.) dobivaju rezultate sadržaja vode za kinesku šećernu trsku od 7,9 % te za pšenicu u rasponu od 6,2 do 7,5 %. Strojin (2020.) dobiva za sadržaj vode u istraživanim sac x sin hibridima miskantusa prosjek od 12,14 %, dok je Jakšić (2019.) u 5 analiziranih sac x sin hibrida miskantusa dobila prosjek od 11,03 %. Krička i sur. (2017.) navode srednju vrijednost sadržaja vode usjeva *Arundo donax* L. od 9,01 %. Aritmetička sredina sve tri usjeva iznosila je 8.36 %. Uspoređujući dobivene podatke s prethodno provedenim istraživanjima možemo zaključiti da miskantus ima nešto veći sadržaj vode od drugih važnih sirovina korištenih za biomasu. Na razlike u dobivenim vrijednostima uvelike utječu razlike u sorti i usjevima, vrijeme žetve i sušenja, klimatski uvjeti te veličina frakcija korištene biomase.

Tablica 4.1. Usporedba udjela vlage u svežoj masi miskantusa požetog u različitim sezonama

Uzorak	Voda (%)
x	57,62 ± 1,83
y1	53,28 ± 9,01
y2	19,13 ± 10,14
z1	23,6 ± 0,7
z2	35,0 ± 1,3
z3	36,0 ± 1,1

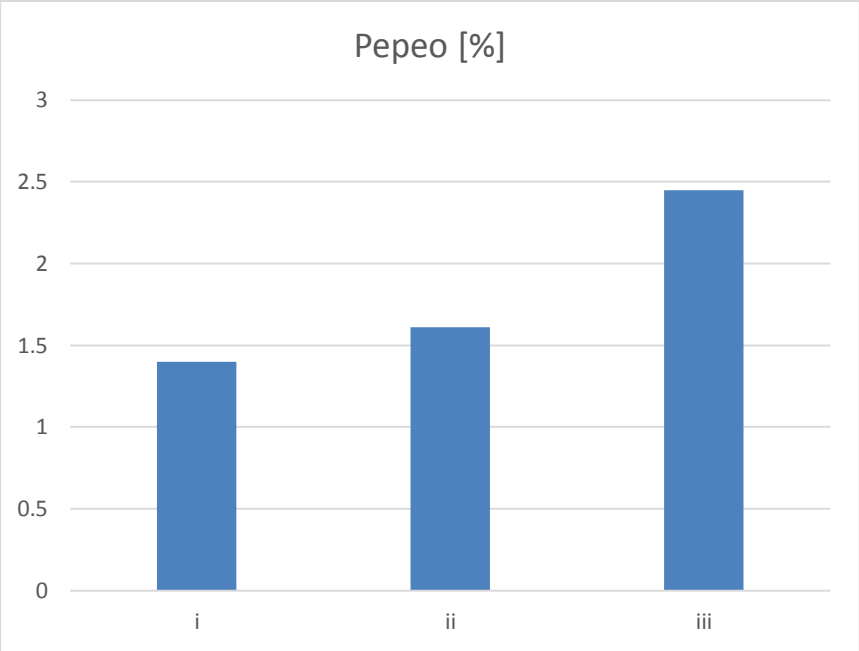
x- miskantus požet 16.11.2020. (jesen); y1- miskantus požet u jesen (Bilandžija i sur., 2018); y2- miskantus požet u proljeće (Bilandžija i sur., 2018); z1- miskantus požet u zimu (2007.) (Robson i sur., 2011.); z2- miskantus požet u zimu (2008.) (Robson i sur., 2011.); z3- miskantus požet u zimu (2009.) (Robson i sur., 2011.)



Graf 4.1. Prosječni udio vode po frakcijama

4.2. Sadržaj pepela

Prosjek udjela pepela iznosio je 1,4 % za frakciju (i), malo veći udio pepela je bio zamijećen u frakciji (ii) gdje je prosjek bio 1,61 %, i kod frakcije (iii) je bio izmjeren najveći prosjek od 2,45 %. Francescato i sur. (2008.) navode da se sadržaj pepela u poljoprivrednoj biomasi kreće od 2 % do 25 %. U istraživanju Grubor i sur. (2021.) u ispitivanim usjevima kretao se oko 2 % za miskantus i 4 % za stabljiku kukuruza. Kontek (2016.) dobiva za udio pepela u analiziranom uzorku biomase usjeva *Arundo donax* L. 3.56 %, *Sida hermaphrodita* sadržavala je udio pepela u iznosu od 4.52 %, dok za *Miscanthus x giganteus* u analizi iznosio 1.330 %. Jakšić (2019.) u svom istraživanju dobiva u 5 analiziranih sac x sin hibrida prosjek za udio pepela od 5,13 %, a Strojin (2020.) u 5 analiziranih sac x sin hibrida miskantusa dobiva prosjek od 5,11 %.



Graf 4.2. Prikaz prosječnog udjela pepela u frakcijama

4.3. Ukupni ugljik, vodik, dušik i sumpor

Ugljik je jedan od osnovnih elemenata i glavni pokazatelj kvalitete goriva. Sadržaj ugljika u biomasi je poželjno svojstvo jer povećava energetsku kvalitetu biomase (Brown, 2011). Ugljik u anaerobnoj digestiji služi kao izvor energije za mikroorganizme, stoga je njegova količina poželjna dokle god je optimalan C/N omjer. Prosječni udio u frakciji (i) iznosio je 48,87 %, za (ii) 44,51 % te za (iii) 52,46 %. Za usporedbu, Kramar (2018.) prikazuje nešto više vrijednosti kod posliježetvenih ostataka od 53,03 % za kukuruz i 42,02 % za pšenicu. Sadržaj ugljika bio je oko 47 % za miskantus, dok su se za stabljiku kukuruza kretale oko 46 % (Grubor i sur. 2021). Strojin (2020.) dobiva nešto više vrijednosti za prosječni udio ugljika kod 5 istraživanih sac x sin hibrida od 49,21 %, dok Jakšić (2019.) u svom istraživanju dobiva prosjek od 49,45 %.

Udio vodika u biomasi je približno 6 % (Jenkis, 1998). Kramar (2018.) za posliježetvene ostatke dobiva vrijednosti od 5,81 % za kukuruz i 6,36 % za pšenicu. U provedenom istraživanju, udio vodika iznosio je za frakciju (i) 5,86 %, za (ii) 5,44 %, te za (iii) 6,07 %. Slične vrijednosti su su dobili Grubor i sur (2021.) za miskantus, 6 % i za stabljiku kukuruza, 6 % (Grubor i sur. 2021). Jakšić (2019.) u svom istraživanju dobiva prosjek od 3,19 %, dok kod Strojin (2020.) prosjek od 5 istraživanih sac x sin hibrida iznosi 3,92 %.

Kisik kao element je nepoželjan, zato što djeluje negativno na anaerobne bakterije. Prosječni udio kisika u istraživanim frakcijama iznosio je u prosjeku za (i) 44,25 %, za (ii) 48,60 % te za (iii) 40,71 %. Slične vrijednosti posliježetvenih ostataka od 40,09 % za kukuruz i 50,05 % za pšenicu prikazuje Kramar (2018). Jakšić (2019.) dobiva prosjek 45,31 % za istraživane hibride, a sličnu vrijednost dobiva i Strojin (2020.), prosječno 45,71 % u svojem istraživanju sac x sin hibrida.

Sumpor je od svih prethodno navedenih elemenata, najmanje zastupljen u sastavu biomase. Količine sumpora u biomasi su najčešće niže od 0,2 % ali u nekim slučajevima ga može biti od 0,5 % do 0,7 % (Demirbas, 2004). Ukoliko je sadržaj sumpora u biomasi povećan, predstavljavrlo nepoželjan element s aspekta zagađenja okoliša. U istraživanim frakcijama, sumpor je bio prisutan u vrijednostima od (i) 0,0215 %, (ii) 0,0235 % te (iii) 0,14 %. Nešto više vrijednosti posliježetvenih ostataka od 0,18 % za kukuruz i 0,25 % za pšenicu prikazuje Kramar (2018.). Kod Jakšić (2019.) prosječni udio istraživanih hibrida iznosi 0,11 %, a i Strojin (2020.) prijavljuje u svom istraživanju prosječnu vrijednost od 0,11 %.

Uz sumpor, vrijedi još spomenuti i dušik, kao nepoželjan element (Matin i sur., 2013). Ako je u optimalnom omjeru s ugljikom, poželjan je budući da djeluje pozitivno na razvoj anaerobnih bakterija. Ako ga je previše, višak se pretvara u amonijak, koji kao što je ranije spomenuto, djeluje inhibirajuće. Ukoliko ga je premalo, neće se moći razgraditi organski dio te će i samim time proizvodnja bioplina biti manja. Osim s energetskog aspekta, njegov najmanji mogući udio važan je i s ekološkog aspekta, jer njegovo izgaranje dovodi do stvaranja dušikovih oksida (NO_x) (Vassilev i sur., 2010.). Grubor i sur. (2021.) utvrđuju da u ispitivanim usjevima sadržaj dušika iznosio oko 0,5 % za miskantus, dok je za stabljiku kukuruza bio 0,9 %. Udio dušika u pojedinim frakcijama u ovom istraživanju iznosio je kod (i) 0,9995 %, za (ii) 1,43 %, te za (iii) 0,627 %. Slične vrijednosti posliježetvenih ostataka od 0,90 % za kukuruz i 1,33 % za pšenicu prikazuje Kramar (2018). Kod Jakšić (2019.), udio dušika kretao se u prosjeku 1,2 %, a kod Strojin (2020.) prosjek u analiziranim hibridima miskantusa iznosi 1,05 %.

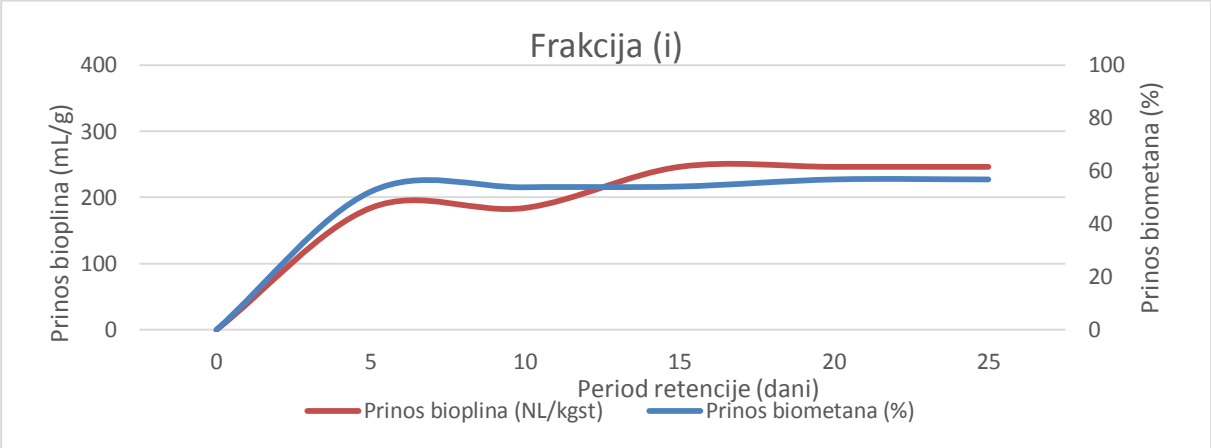
Tablica 4.3. Prosječni udio pojedinih elemenata u pojedinim frakcijama sa standardnim devijacijama (sve vrijednosti izražene su u postotnom udjelu u suhoj tvari)

Frakcija	**C (%)**	**H (%)**	**N (%)**	**S (%)**	**O (%)**
(i)	48,87 ±1,44	5,86 ±0,149	1,00 ±0,07	0,02 ±0,01	44,25 ±1,52
(ii)	44,51 ±4,37	5,43 ±0,354	1,43 ±0,41	0,02 ±0,01	48,60 ±4,30
(iii)	52,46 ±2,07	6,06 ±0,166	0,63 ±0,21	0,14 ±0,12	40,71 ±2,07

4.4. Udio proizvedenog bioplina i biometana

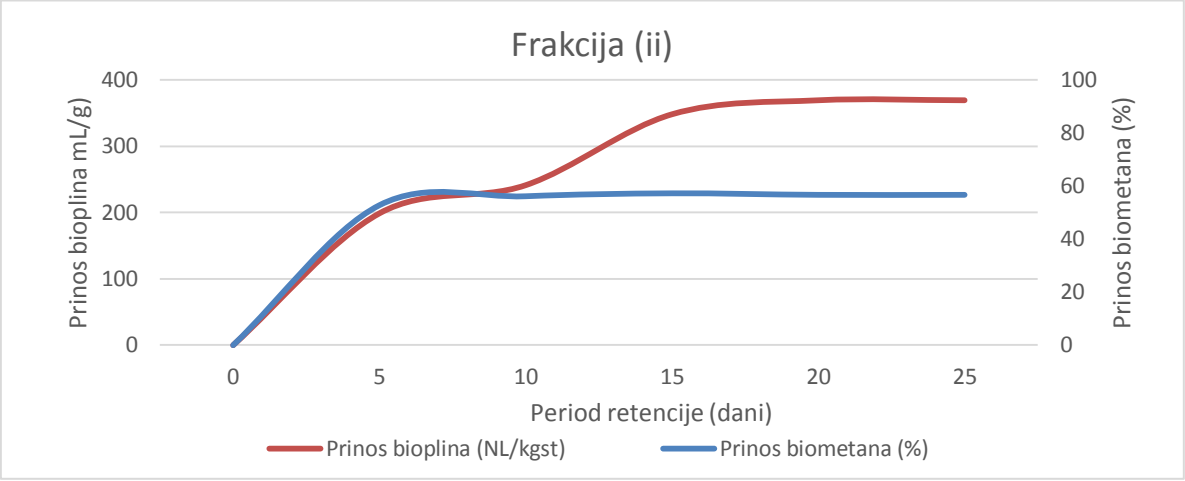
Udio proizvedenog bioplina ovisi o brojnim čimbenicima, poput veličine i vrsti supstrata, vremenu berbe, klimatskim uvjetima, sastavu lignina, hemiceluloze i celuloze, C/N omjeru, temperaturi radnog procesa, periodu hidrauličke retencije. Ogrjevna je vrijednost izravno proporcionalna količini metana, a zbog ugljičnog dioksida manja je količina zraka potrebnog za izgaranje. Ogrjevna vrijednost bioplina kreće se od 25 do 26 MJ $(m^3)^{-1}$ (Krička i sur., 2009b). Biometan je najvažnija komponenta bioplina jer ima najveću gustoću energije među komponentama bioplina. Stoga je poželjan što viši sadržaj metana u bioplinu. Prema Krička i sur. (2009b), energetska vrijednost 1 m^3 bioplina ovisi o udjelu metana, prosječno je ekvivalentna 0.6 L nafte ili oko 6.36 kW h^{-1}.

Period hidrauličke retencije u ovom istraživanju bio je 50 dana, u mezofilnim termičkim uvjetima. Međutim za svrhu rada bitne karakteristike su već vidljive do 25. dana, nakon kojeg je uslijedio period stagnacije u proizvodnji bioplina i biometana. Grafu 4.4.1. prikazana je krivulja proizvodnje bioplina i biometana za frakciju (i) 1,25 mm. Unutar prvih 5 dana količina bioplina iznosila je 184,15 mL g^{-1}, nakon čega je stagnirala do 15. dana, kada postiže svoj maksimum od 246,2 mL g^{-1}. Udio biometana proizvedenog unutar prvih 5 dana iznosio je 52,19 %. U narednih 15 dana prosječni rast iznosio je 1,53 %, dok nije dosegao svoj maksimum 20. dan koji je iznosio 56,79 %.



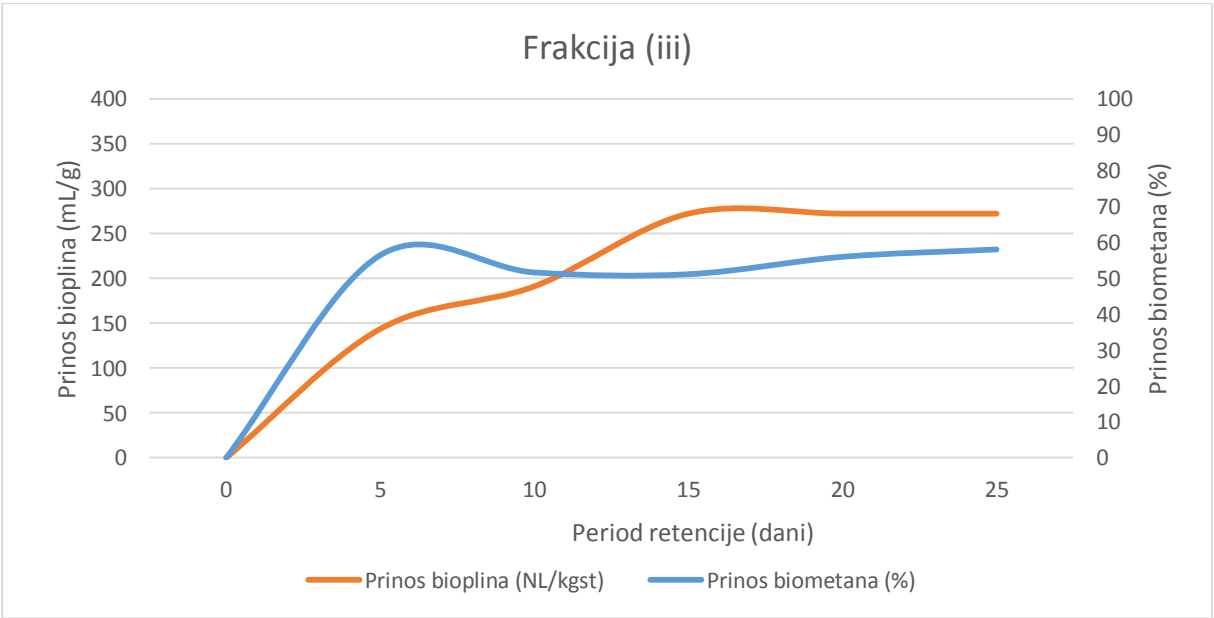
Graf 4.4.1. Krivulja proizvodnje bioplina i biometana po danima za frakciju (i) 1,25 mm

U Grafu 4.4.2. vidljivi su rezultati proizvedenog bioplina i biometana za frakciju (ii). Od početka retencijskog perioda očigledan je kontinurani rast u proizvodnji bioplina. U prvih 5 dana prinos bioplina iznosio je 198,66 mL g^{-1}. Narednih 10 dana prinos bioplina naglo je porastao do 347,98 mL g^{-1}. Nakon toga, uslijedio je usporeni rast, dok nije dosegao maksimum 20. dan u iznosu od 369,06 mL g^{-1}. To je ujedno i najveći dobiveni udio među istraživanim frakcijama, dok je najveći udio biometana dobiven 15. dan i iznosio je 57,21 %.



Graf 4.4.2. Krivulje proizvodnje bioplina i biometana po danima za frakciju (ii) 500 µm

U Grafu 4.4.3. od frakcije (iii) u prvih 5 dana prinos bioplina iznosio je 143,62 mL g^{-1} te je kontinuirano rastao (u prosjeku za 65 mL g^{-1}), sve dok nije dosegao vrhunac proizvodnje 15. dan u vrijednosti od 272,15 mL g^{-1}. S druge strane, udio biometana u prvih 5 dana iznosio je 56,46 %, nakon čega je usijedio period smanjenja (u prosjeku od 2,94%) do 20.dana, kada ponovno kreće rast. Najveći udio biometana postignut 25. dan u vrijednosti od 58,06 %, što je i najveći udio biometana među frakcijama.



Graf 4.4.3. Krivulje proizvodnje bioplina i biometana po danima za frakciju (iii) <500 µm

Prinos u našoj žetvi iznosio je 10,6 t s. tv. ha^{-1} u jesenskoj žetvi, što znači da je prinos bioplina kod frakcije (i) iznosio 2609,72 m^3 ha^{-1}, a udio biometana iznosio je 1482,06 m^3 ha^{-1}. Kod frakcije (ii) prinos bioplina bio je 3912,04 m^3 ha^{-1}, dok je prinos biometana bio 2238,08 m^3 ha^{-1}. U frakciji (iii) prinos bioplina iznosio je 2884,79 m^3 ha^{-1}, od čeka je prinos biomenata bio 1674,91 m^3 ha^{-1}.

Uspoređujući dobivene rezultatime s onima kod Kiesel (2020.), kod kojeg je u istraživanju usjeva *Miscanthus x giganteus*, prosječni prinos suhe tvari miskantusa u zimskoj žetvi (18,7 t ha^{-1}) bio je oko 28 % manji od prinosa kasne zelene berbe u listopadu (26,0 t ha^{-1}), što je znatno veći od onoga u našem istraživanju. Nadalje, dobiven prinos metana specifičan za supstratse smanjivao s kasnijim datumima berbe i dosegao najniže vrijednosti tijekom zimske berbe (u prosjeku 233 mL g^{-1}, odnosno 4357,1 m^3 ha^{-1}). To je posljedica učinka progresivne lignizacije, preseljenja lako razgradivih ugljikohidrata u rizome i gubitka brže razgradivog lišća tijekom zime (Kiesel, 2020). Za komercijalnu primjenu, biomasu je potrebno konzervirati siliranjem, (Kiesel i Lewandowski, 2016).

S druge strane Rukavina (2019.) u svojem istraživanju uspoređuje proizvodnju bioplina između svježe goveđe gnojovke 500 g - kontrolna skupina K, te smjese 475 g svježe goveđe gnojovke + 25 g svježe biomase miskantusa - eksperimentalna skupina M. Količina dobivenog bioplina za kontrolnu grupu iznosila je 16,18 mL g^{-1} dok je za eksperimentalnu iznosila (146 mL g^{-1} ili 18017,69 m^3 ha^{-1}), što je niže od svih vrijednosti naših frakcija. Slične rezultate dobivaju Al Seadi i sur. (2008.) u svom istraživanju. Ukupna količina biopilna kod kukuruzne silaže iznosila je 202 mL g^{-1}, u odnosu na miskantus kod kojeg količina bila 146,04 mL g^{-1}. Metan je u kukuruznoj silaži bio zastupljen s 52 % dok je u miskantusu bio s 51,67 %. Prema Angelidaki i Ahring (2000.) maceracija gnoja radi smanjenja veličine lignocelulozних vlakana povećava potencijal proizvodnje bioplina za 16 % s veličinom čestica od 2 mm, a 20 % povećanje potencijala bioplina primijećeno je s veličinom čestica od 0,35 m te nije pronađena značajna razlika s veličinama vlakana od 5–20 mm. Nges i sur. (2016.) u svom istraživanju spominju predtretmane za poboljšanja probavljivosti ili krajnjeg prinosa, te da su važni zbog povećanja stupnja proizvodnje bioplina u sirovini *M. lutarioriparius*. Autori su zaključili da je smanjenje veličine biomase dovelo do značajnog poboljšanja u prinosu metana i stopi proizvodnje metana te da predtretmani mogu pospješiti učinkovitost anaerobne digestije do 71 % teoretskog prinosa metana M. lutarioriparius.

Von Cossel i sur. (2019.) su u terenskom ispitivanju u jugozapadnoj Njemačkoj, testirali su dva postupka osnivanja miskantusa na bazi rizoma (*Miscanthus x giganteus*): jedini usjev (REF) te „miskantus pod kukuruzom“ (MUM) na prinos metana po hektaru (MYH) miskantusa za razdoblje osnivanja (četiri godine). Zaključili su da je sveukupno, MUM nadmašio REF zbog visokog MYH kukuruza u 2016. godini (7211 m^3 ha^{-1}). Srednji prinos metana specifičnog za supstrat miskantusa bio je sličan u svim tretmanima (281,2 i 276,2 mL g^{-1}). Neznačajne razlike u MYH primjećene su 2018. godine (1624 i 1957 m^3 ha^{-1}). Uspoređujući sa prethodno spomenutim rezultatima drugih istraživanja, naši rezultati su najsličniji onima Von Cossel i sur. (2019.).

6. Zaključak

U ovom istraživanju, provedene su laboratorijske analize sastava kao i bioplinski potencijal3 frakcije biljke *Miscanthus x giganteus*, i to (i) 1,25 mm, (ii) 500 μm te <500 μm.

Dobiveni rezultati za pojedine frakcije su:

- Prosječne vrijednosti za frakciju (i) bile su: sadržaj vode od 10,9 %, pepela od 1,4 %
- Prosječne vrijednosti za sadržaj ukupnog ugljika kod frakcije (i) od 48,87 %, vodika 5,86 %, dušika 0,9995 %, sumpora 0,0215 % i kisika 44,25 %.
- Prosječne vrijednosti za frakciju (ii) bile su: sadržaj vode od 12 %, pepela od 1,61 %
- Prosječne vrijednosti za sadržaj ukupnog ugljika kod frakcije (ii) od 44,51 %, vodika 5,44 %, dušika 1,43 %, sumpora 0,0235 % i kisika 48,60 %.
- Prosječne vrijednosti za frakciju (iii) bile su: sadržaj vode od 8,22 %, pepela od 2,45 %
- Prosječne vrijednosti za sadržaj ukupnog ugljika kod frakcije (iii) od 52,46 %, vodika 6,07 %, dušika 0,627 %, sumpora 0,14 % i kisika 40,71 %.

Cilj ovog rada bio je utvrditi biorazgradivost i proizvodnju biometana energetskog usjeva miskantus u procesu anaerobne digestije u ovisnosti o veličini čestice sirovine, usporediti dobivene rezultate s dostupnim podacima te utvrditi optimalnu veličinu čestica za postizanje maksimalne biorazgradivosti:

- Najveću proizvodnju bioplina ostvarila je frakcija (ii) s prinosom od 369,06 mL g^{-1} nakon 20 dana, potom frakcija (iii) koja je najviši prinos postigla nakon 15 dana i iznosio je 272,15 mL g^{-1} dok je najmanju proizvodnju bioplina ostvarila frakcija (i) s prinosom od 246,2 mL g^{-1} nakon 15 dana
- Najveći prinos biometana ostvarila je frakcija (iii) od 58,06 % nakon 25 dana, iza nje je uslijedila frakcija (ii) sa 57,21 % nakon 15 dana, te frakcija (i) s 56,79 % nakon 20 dana.

Iz dobivenih rezultata može seo zaključiti da veličina čestica ulaznog supstrata za proizvodnju bioplina utječe na udio dobivenog bioplina, kao i na udio dobivenog biometana, što je u neposrednojkorelaciji sa stupnjem biorazgradivosti supstrata budući smanjenjem veličine čestice lakše dolazi do pucanja kemijskih veza, odnosno razgradnje složenih kemijskih struktura (lignina, celuloze i hemiceluloze). Dobiveni rezultati pokazuju da je miskantus opravdano predstavlja alternativu prehrambenim usjevima za proizvodnju bioplina, što iz energetske, što iz ekološke perspektive.

7. Literatura

1. Aguilar, J., Gramig, G.G., Hendrickson, J.R., Archer, D.W., Forcella, F., Liebig, M.A. (2015). Crop Species Diversity Changes in the United States: 1978–2012. PLoS ONE, 10, e0136580
2. Al Seadi, T., Rutz, D., Prassl, H., Köttner, M., Finsterwalder, T., Volk, S., Rainer, J. (2008). Priručnik za bioplin. Biogas for Eastern Europe. Nacionalni dodatak EIHP.
3. Amon, T., Amon, B., Kryvoruchko, V., Machmüller, A., Hopfner-Sixt, K., Bodiroza, V., Hrbek, R., Friedel, J., Pötsch, E., Wagentristl, H., Schreiner, M., Zollitsch, W. (2007). Methane production through anaerobic digestion of various energy crops grown in sustainable crop rotations. Bioresour. Technol. 98, 3204–3212.
4. Anderson, E., Arundale, R., Maughan, M., Oladeinde, A., Wycislo, A., Voigt, T. (2011). Growth and agronomy of Miscanthus x giganteus for biomass production, Biofuels, 2:1, 71-87.
5. Angelidaki, I., Ahring, B.K. (2000). Methods for increasing the biogas potential from the recalcitrant organic matter contained in manure. Water Science and Technology 41, 189–194.
6. Anggarini, S., Hidayat, N., Sunyoto, N. M. S., Wulandari, P. S. (2015). Optimization of Hydraulic Retention Time (HRT) and Inoculums Addition in Wastewater Treatment Using Anaerobic Digestion System, Agric. Agric. Sci. Procedia., 3 95–101.
7. Babović, V.N., Dražić, G.D., Đorđević, M.A. (2011). Mogućnosti korišćenja biomase poreklom od brzorastuće trske Miscanthus x giganteus. Pregledni rad. Fakultet za primenjenu ekologiju "Futura", Univerzitet Singidunum, Beograd.
8. Baxter, X.C., Darvell, L.I., Jones, J.M., Barraclough, T., Yates, N.E., Shield, I. (2013). Miscanthus combustion properties and variations with Miscanthus agronomy. Fuel. 117: 851–869.
9. Bilandžija, N. (2014). Perspektiva i potencijal korištenja kulture Miscanthus x giganteus u Republici Hrvatskoj. Inženjerstvo okoliša. 2: 81-87
10. Bilandžija, N. (2012). Proizvodnja biogoriva iz energetske kulture Miscanthus x giganteus. Gospodarski list, 10: 21
11. Bilandžija, N., Jurišić, V., Leto, J., Matin, A., Voda, N. (2013). Energetske karakteristike trave Miscanthus x giganteus kao CO2-neutralnog goriva. Zbornik radova 48. hrvatskog i 8. međunarodnog simpozija agronoma: 55-59.
12. Bilandžija, N., Krička, T., Voća, N., Jurišić, V., Matin, A., Leto J., Kuže J. (2014). Biomasa trave Miscanthus x giganteus kao CO2 neutralni energent u procesu suspaljivanja; Zbornik radova - Zaštita okoliša i održivo gospodarenje resursima, 177-187.
13. Bilandžija, N., Voća, N., Leto, J., Jurišić, V., Grubor, M., Matin, A., Geršić, A., Krička T. (2018). Yield and biomass composition of Miscanthus x giganteus in the mountain area of Croatia. Transactions of FAMENA, 42 (SI-1), 51-60.
14. Blanco-Canqui, H. (2010). Energy Crops and Their Implications on Soil and Environment. Agronomy Journal, 102, 403.

15. Brosse, N., Dufour, A., Meng, X., Sun, Q., Ragauskas, A. (2012). Miscanthus: a fastgrowing crop for biofuels and chemicals production. Biofuels, Bioproducts and Biorefining. 6(5): 580–598.
16. Brown, R. C. (2011). Thermocemichal Processing of Biomass: Conversion Into Fuels, Chemicals and Power. Faculty of Bioscience Engineering, Ghent University, Ghent, Belgium.
17. Cannell, M.G.R. (2003). Carbon sequestration and biomass energy offset: Theoretical, potential and achievable capacities globally, in Europe and the UK. Biomass Bioenergy 24, 97–116.
18. Caslin, B., Finnan, J., McCracken A., (2010). Miscanthus best practice guidelines, Agrifood and Biosciences Institute, Belfast, Ireland. 43-46.
19. Demirbas, A. (2004). Combustion characteristics of different biomass fuels. Progress in energy and combustion science, 30(2), 219-230
20. El-Bassam, N. (2010). Handbook of Bioenergy crops. A complete Reference to Species, Development and Applications. Earthscan, London Washington, DC:240-251.
21. Erickson, J., Rainbolt, C., Newman, Y., Sollenberger, L., Helsel, Z. (2008). Production of Miscanthus x giganteus for Biofuel. Production of Biofuel Crops in Florida. Agronomy Department, IFAS, University of Florida.
22. Esposito, G., Frunzo, L., Liotta, F., Panico, A., Pirozzi F. (2012). Bio-methane potential tests to measure the biogas production from the digestion and co-digestion of complex organic substrates. Open Environmental Engineering Journal 5: 1–8
23. Europska Komisija (2020). EU Biodiversity Strategy for 2030. Dostupno: https://ec.europa.eu/environment/nature/biodiversity/strategy/index_en.htm (Pristupljeno 9.07.2021.).
24. Eurostat (2020). SHARES 2019 summary results: Short assessment of renewable energy sources. Preuzeto s: https://ec.europa.eu/eurostat/web/energy/data/shares
25. Farnworth, G., Melchett, P. (2015). Runaway Maize, Subsidised soil destruction. Soil Association Scotland. Edinburgh
26. Faulkner, J.W. (2013). Managing Silage Leachate. Fact sheet. WVU Extension Service Agriculture and Natural Resources
27. Feng, Q., Chaubey, I., Cibin, R., Engel, B., Sudheer, K.P., Volenec, J., Omani, N. (2018). Perennial biomass production from marginal land in the Upper Mississippi River Basin. Land Degrad Dev. 29, 1748–1755.
28. Francescato, V., Antonini, E., Zuccoli Bergomi, L., Metschina, C., Schnedl, C., Krajnc, N., Stranieri, S. (2008). Priručnik o gorivima iz drvne biomase. Regionalna energetska agencija Sjeverozapadne Hrvatske, (eds.) V. Šegon, Zagreb, Hrvatska, 1-84
29. Galler, J. (2011). Silagebereitung von A bis Z Grundlagen – Siliersysteme – Kenngrößen. Landwirtschaftskammer. Salzburg.
30. García R., Pizarro C., Lavín A. G., Bueno J. L. (2012). Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. Bioresource technology, 103(1), 249-258
31. Hrvatski operator tržišta energije (HROTE) (2020). Povlašteni proizvođači s kojima je HROTE sklopio ugovor o otkupu električne energije, a čija su postrojenja u sustavu poticanja (stanje na dan 30. studenoga 2020.).

Preuzeto s:
https://files.hrote.hr/files/PDF/Sklopljeni%20ugovori/PP_HR_30_11_2020.pdf
32. Izumi, K., Okishio, Y., Nagao, N., Niwa, C., Yamamoto, S., Toda, T. (2010). Effects of particle size on anaerobic digestion of food waste, Int. Biodeterior. Biodegradation, 64 601–608.
33. Jakšić, K. (2019). Usporedba teorijskih i empirijskih ogrjevnih vrijednosti miskantusa. Diplomski rad. Agronomski fakultet. Sveučilište u Zagrebu.
34. Janušić, V., Ćurić, D., Krička, T., Voča, N., Martin, A. (2008). Predtretmani u proizvodnji bioetanola iz lignocelulozne biomase. Poljoprivreda, 14(1): 53.-58
35. Jones, M.B.,Walsh, M. (2001). Miscanthus for Energy and Fibre; James & James: London, UK.
36. Joshua, O. S., Ejura, G. J., Bako, I. C., Gbaja, I. S., Yusuf, Y. I. (2014). Fundamental Principles of Biogas Produst. IJSER, svez. II, br. 8, pp. 47-50.
37. Kalambura, S., Krička T., Kalambura, D. (2011). Gospodarenje otpadom. Veleučilište Velika Gorica, Velika Gorica
38. Kiesel, A, Wagner, M, Lewandowski, I. (2017). Environmental Performance of Miscanthus, Switchgrass and Maize. Can C4 Perennials Increase the Sustainability of Biogas Production? Sustainability, 9, 5.
39. Kiesel, A. (2020). The potential of miscanthus as biogas feedstock. Dissertation. Institute of Crop Science. Department of Biobased Products and Energy Crops. University of Hohenheim, Germany
40. Kiesel, A., Lewandowski, I. (2016). Miscanthus as biogas substrate - cutting tolerance and potential for anaerobic digestion. GCB Bioenergy, 9, 153–167.
41. Kontek, M (2016). Pirolitička svojstva važnijih poljoprivrednih energetskih kultura. Diplomski rad. Agronomski fakultet, Sveučilište u Zagrebu
42. Kramar, B. (2018). Iskoristivost posliježetvenih ostataka kukuruza i pšenice za energetske svrhe. Diplomski rad. Agronomski fakultet, Zagreb
43. Krička, T., Voća, N., Jukić, Ž., Janušić, V., A. Matin, A. (2006). Iskustva u proizvodnji i iskorištavanju obnovljivih izvora energije u Europskoj uniji. Krmiva 48, Zagreb, pp. 49-54.
44. Krička, T., Bilandžija, N., Jurišić, V., Voća, N., Matin, A. (2012). Energy analysis of main residual biomass in Croatia. African Journal of Agricultural Research. 7(48): 6383- 6388
45. Krička, T., Matin, A., Bilandžija, N., Jurišić, V., Antonović, A., Voća, N., Grubor, M. (2017). Biomass valorisation of Arundo donax L., Miscanthus × giganteus and Sida hermaphrodita for biofuel production. International Agrophysics. 31: 575–581.
46. Krička, T., Tomić, F., Voća, N., Jukić, Ž., Janušić, V., Matin, A. (2007). Proizvodnja obnovljivih izvora energije u EU. Zbornik radova znanstvenog skupa Poljoprivreda i šumarstvo kao proizvođači obnovljivih izvora energije, Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, 9-16.
47. Krička, T., Voća, N., Jurišić, V., Matin, A. Brlek Savić, T., Bilandžija, N. (2009a). Proizvodnja bioplina i fermentiranog ostatka iz svinjske gnojovke. Krmiva 51, Zagreb, 1; 19-24

48. Krička, T., Voća, N., Jurišić V. (2009b) Pojmovnik bioplina: priručnik. Udžbenik sveučilišta u Zagrebu. Biga d.o.o., Zagreb.
49. Kumar, S., Singh, S.P., Mishra, I. M., Adhikari, D. K. (2009.) Recent Advances in Production of Bioethanol from lignocellulosic Biomass, Chemical & Engineering Technology, 32, 4, 517-526.
50. Labudović, B. (2012). Osnove primjene biomase. Energetika marketing. Zagreb
51. Lewandowski, I., Clifton-Brown, J. C, Andersson, B., Basch, G., Christian, D. G., Jergensen, U., Jones, M. B., Riche, A. B., Schwarz, K. U., Tayebi, K., Teixeira, F. (2003). Environment and harvest time affects the combustion qualities of Miscanthus genotypes. Agronomy Journal, vol 95: 1274-1280
52. Lewandowski, I., Clifton-Brown, J., Kiesel, A., Hastings, A., Iqbal, Y. (2018). Mischantus. Perennial Grasses for Bioenergy and Bioproducts, pp. 35-59.
53. Li, D., Liu, S., Mi, L., Li, Z., Yuan, Y., Yan, Z. (2015). Effects of feedstock ratio and organic loading rate on the anaerobic mesophilic co-digestion of rice straw and cow manure, Bioresour. Technol., 189, 319–326.
54. Loha, C., Karmakar, M.K., Chattopadhyay, H., Majumdar, G. (2019). Renewable Biomass: A Candidate for Mitigating Global Warming. U: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering (Hashmi, S., ur.), Elsevier Inc., Amsterdam, str. 1-13.
55. Ma, J., Zhao, Q. B., Laurens, L. M., Jarvis, E. E., Nagle, N. J., Chen, S. (2015). Mechanism, kinetics and microbiology of inhibition caused by long-chain fatty acids in anaerobic digestion of algal biomass. Biotechnol. Biofuels, 8.
56. Mangold, A., Lewandowski, I., Hartung, J., Kiesel, A. (2019). Miscanthus for biogas production: Influence of harvest date and ensiling on digestibility and methane hectare yield. GCB Bioenergy 11 (1)
57. Marić, S., Lončarić, Z. (ur.) (2014) Zbornik radova 49. hrvatskog i 9. međunarodnog simpozija agronoma. Osijek, Poljoprivredni fakultet u Osijeku.
58. Matin A., Krička T., Jurišić V., Bilandžija N., Voća N., Mrkšić J. (2013). Energetska iskoristivost ljuske oraha i lješnjaka. 48th Croatian and 8th International Symposium on 37 Agriculture, Dubrovnik, 836-840.
59. Mayer, F., Gerin, P. A., Noo, A. (2014). Assessment of energy crops alternative to maize for biogas production in the Greater Region. Bioresource technology, 166, 358–367.
60. McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. Bioresource Technology 83, 37-46.
61. McLeod, A. (2012). World livestock 2011; Food and Agriculture Organization of the United Nations: Rome, Italy.
62. Mihić, Đ., Jovičić, D., Kralik, D., Majkovčan, I., Zorko, A. (2012). Proizvodnja bioplina kodigestijom pšenične silaže i goveđe gnojovke. Krmiva : časopis o hranidbi životinja, proizvodnji i tehnologiji krme. 53(5); 187-192.
63. Naylor, R. L., Liska, A. J., Burke, M. B., Falcon, W. P., Gaskell, J. C., Rozelle, S. D., Cassman, K. G. (2007). The Ripple Effect: Biofuels, Food Security, and the Environment. Environment. Sci. Policy Sustain. Dev. 49, 30–43.

64. Nges, I. A., Li, C., Wang, B., Xiao, L., Yi, Z., Liu, J. (2016). Physio-chemical pretreatments for improved methane potential of Miscanthus lutarioriparius. Fuel, 166, 29–35.
65. Owusu, P. A., Asumadu-Sarkodie, S. (2016). A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation. Cogent Engineering, 3(1).
66. Perret, R. (2011). Solar Thermochemical Hydrogen Production Research (STCH). Thermochemical Cycle Selection and Investment Priority. Sandia National Laboratories. Albuquerque, New Mexico 87185 and Livermore, California 94550.
67. Petravić-Tominac, V., Nastav, N., Buljubašić, M., Šantek, B. (2020). Current state of biogas production in Croatia. Energy, Sustainability and Society. 10: 8.
68. Praveen, A., Pandey, V. C. (2020). Miscanthus – a perennial energy grass in phytoremediation. U: Phytoremediation Potential of Perennial Grasses (Pandey, V.C., Singh, D.P., ur.), Elsevier Inc., Hazaribag, str. 79-95
69. Rašić Bakarić, I., Kulišić, B. (2020). Sektorske analize. Energetika: obnovljivi izvori energije. Ekonomski institut, Zagreb, br. 73, god. 8.
70. Robson, P., Mos, M., Clifton-Brown, J., Donnison, I. (2011). Phenotypic Variation in Senescence in Miscanthus Towards Optimising Biomass Quality and Quantity. BioEnergy Research, 5(1), 95–105.
71. Rukavina, J. (2019). Mogućnost proizvodnje bioplina iz miskantusa (Miscanthus x giganteus). Diplomski rad. Fakultet agrobiotehničkih znanosti, Sveučilište Josip Juraj Strossmayer u Osijeku.
72. Sage, R. F., Sage, T. L., Kocacinar, F. (2012). Photorespiration and the evolution of C4 photosynthesis. Annual Review of Plant Biology 63, 19-47.
73. Schnurer, A., Jarvis, A. (2010). Microbiological handbook for biogas plants. Swedish Waste Management U 2009.
74. Scordia, D., Cosentino, S.L. (2019). Perennial Energy Grasses: Resilient Crops in a Changing European Agriculture. Agriculture. 9(8): 169.
75. Siti Alwani, M., Abdul Khalil, H. P. S., Asniza, M., Suhaily, S.S., Nur Amiranajwa, A. S., Jawaid, M. (2014). Agricultural Biomass Raw Materials: The Current State and Future Potentialities. U: Biomass and Bioenergy: Processing and Properties (In Hakeem, K.R., Jawaid, M., Rashid, U., ur.), Springer, Cham, str. 77-100
76. Starčević, V., Opačak, I., Marušić, V. (2021). Primjena procesa anaerobne digestije u dobivanju bioplina. U: Banovac, E. i Pudić, D. (ur.)Zbornik radova 36. međunarodnog znanstveno-stručnog skupa stručnjaka za plin.
77. Steffen, R., Szolar, O., Braun, R. (1998). Feedstocks for Anaerobic Digestion. Institute of Agrobiotehnology Tulin. University of Agricultural Sciences Vienna.
78. Strategija niskougljičnog razvoja Republike Hrvatske do 2030. s pogledom na 2050. godinu (2021). Ministarstvo gospodarstva i održivog razvoja. Republika Hrvatska
79. Strojin, S. (2020). Utjecaj sadržaja vode i vodika na ogrjevnu vrijednost trave miskantus. Diplomski rad. Agronomski fakultet. Sveučilište u Zagrebu.
80. Sučić, H., Zorić, D. (2007). Hrvatska banka za obnovu i razvitak- financiranje projekata obnovljivih izvora energije. Zbornik radova, Obnovljivi izvori energije u Republici Hrvatskoj, Osijek, Republika Hrvatska

81. Sušnik, H., Benković, Z. (2007). Energetska strategija Republike Hrvatske u kontekstu održivog razvitka šumarstva i poljoprivrede. Zbornik radova, Obnovljivi izvori energije u Republici Hrvatskoj, Osijek, Republika Hrvatska.
82. Šantek, B. (2019). Proizvodnja bioplina iz obnovljivih sirovina (nerecenzirana predavanja)
Dostupno:
http://www.pbf.unizg.hr/zavodi/zavod_za_biokemijsko_inzenjerstvo/laboratorij_za_bi_im_i_tsp/proizvodnja_bioplina_iz_obnovljivih_sirovina
(Pristupljeno 20.07.2021.)
83. Šljivac, D., Šimić, J. (2009). Obnovljivi izvori energije, najvažnije vrste potencijali i tehnologija, Fakultet elektrotehnike i računalstva Zagreb, vlast. nakld. (1-23).
84. Tavakoli-Hashjini, E., Piorr, A., Müller, K., Vicente-Vicente, J. L. (2020). Potential Bioenergy Production from Miscanthus x giganteus in Brandenburg: Producing Bioenergy and Fostering Other Ecosystem Services while Ensuring Food Self-Sufficiency in the Berlin-Brandenburg Region. Sustainability 12, 7731.
85. Theuerl, S., Herrmann, C., Heiermann, M., Grundmann, P., Landwehr, N., Kreidenweis, U., Prochnow, A. (2019). The Future Agricultural Biogas Plant in Germany: A Vision. Energies, 12, 396.
86. Titei, V. (2019). The quality of silage from Festuca arundinacea and Miscanthus giganteus as feedstock for biomethane production in Republic of Moldova. Journal of Plant Development. Vol. 26, 181-188.
87. Van Lier, J. B., Rebac, S., Lettinga, G. (1997). High-rate anaerobic wastewater treatment under psychrophilic and thermophilic conditions, Water Sci. Technol., 35, 199–206.
88. Vindis, P, Stajnko, D., Lakota, M. (2014). Options for Reduction of Maize Silage in Biogas Plant Draženci. In DAAAM International Scientific Book. Chapter 9. pp. 121-130
89. Von Cossel, M., Mangold, A., Iqbal, Y., Lewandowski, I. (2019). Methane Yield Potential of Miscanthus (Miscanthus × giganteus (Greef et Deuter)) Established under Maize (Zea mays L.). Energies, 12. 468.
90. Westensee, D.K., Rumbold, K., Harding, K.G., Sheridan, C.M., van Dyk, L.D., Simate, G.S., Postma, F. (2018). The availability of second generation feedstocks for the treatment of acid mine drainage and to improve South Africa0s bio-based economy. Sci. Total Environ. 637–638, 132–136.
91. Xie, S., Hai, F. I., Zhan, X., Guo, W., Ngo, H. H., Price, W. E. (2016). Anaerobic co-digestion: A critical review of mathematical modelling for performance optimization, Bioresour. Technol., 222, 498–512.

Životopis

Vedrana Petrić rođena je 30.08.1995. u Zagrebu. Pohađala je 9. opću gimnaziju u Zagrebu od 2010. do 2011. godine, nakon toga preselila se u 11. gimnazuju u Zagrebu koju je pohađala u periodu od 2011. do 2014. godine. Upisala je akadademske godine 2014./2015. Agronomski fakultet, Svučilište u Zagrebu, smjer Agroekologija. Akademske godine 2017./2018. obranila je završni rad naslova "Odnos faktora kondicije i faktora oblika riba rijeke Save" pod mentorstvom prof. dr. sc. Tomislava Treera i stječe titulu bacc. ing. mag. agr. Akademske godine 2018./2019 upisuje diplomski studij Agrobiznis i ruralni razvitak na Agronomskom fakultetu, Sveučilište u Zagrebu. Tijekom ljetnog semestra akademske godine 2019./2020. odlazi na studentsku razmjenu putem CEEPUS programa na BOKU-University of Natural Resources and Life Sciences, Department of Water, Atmosphere and Environment u Beču, Austrija. U zimskom semestru akademske godine 2019./2020. odlazi putem istoimenog programa na novu studentsku razmjenu na University of Life Sciences, Faculty of Civil and Environmental Engineering u Varšavi, Poljska. Upisuje apsolventsku godinu akademske godine 2020./2021, a iste godine u ljetnom semestru odlazi putem programa Erasmus+studentska praksa na 3 mjeseca odrađivati studentsku praksu pod temom "Artificial inteligence and robotics in agriculture" u Centre for Automation and Robotics (CAR)-CSIC-UPM, u Argandi del Rey, Madrid, Španjolska. Od 2015. godine je član NGO-a, udruge IAAS – Međunarodno udruženje studenata agronomije i srodnih znanosti, te je sudjelovala na preko 15 domaćih i internacionalnih događaja. Od 2016. godine član je udruge KSA-Klub studenata agronomije, u kojem je aktivno sudjelovala u organizaciji brojnih događaja na fakultetu. Tečno govori i razumije engleski jezik koji je za vrijeme svog školovanja savladala do C1 razine. Njemački jezik joj je bio drugi strani jezik u osnovnoj i srednjoj školi te ga je savladala do A2 razine. Informatički je pismena te upoznata s radom u programima MS Word, MS PowerPoint, MS Excel, MeshLab, te Kinect.