

# Biodizel i bioplin

---

**Fabijanić, Tomislav**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2017**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Karlovac University of Applied Sciences / Veleučilište u Karlovcu**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:128:351103>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-12**



**VELEUČILIŠTE U KARLOVCU**  
Karlovac University of Applied Sciences

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Karlovac University of Applied Sciences - Institutional Repository](#)



zir.nsk.hr



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

VELEUČILIŠTE U KARLOVCU  
STROJARSKI ODJEL  
STROJARSKE KONSTRUKCIJE

TOMISLAV FABIJANIĆ  
**BIODIZEL I BIOPLIN**  
ZAVRŠNI RAD

Karlovac, 2016.

VELEUČILIŠTE U KARLOVCU  
STROJARSKI ODJEL  
STROJARSKE KONSTRUKCIJE

TOMISLAV FABIJANIĆ  
**BIODIZEL I BIOPLIN**  
**BIODIESEL & BIOGAS**  
ZAVRŠNI RAD

**Mentor:**  
**Dr. Sc. Tihomir Mihalić**

Karlovac, 2016.

## IZJAVA

Izjavljujem da sam završni rad na temu BIODIZEL I BIOPLIN izradio samostalno koristeći navedenu literaturu i znanje koje sam stekao tijekom studija, uz vodstvo mentora dr.sc. *Tihomir Mihalić*, kome se ovim putem zahvaljujem.



**VELEUČILIŠTE U KARLOVCU**  
KARLOVAC UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES  
Trg J.J.Strossmayera 9  
HR-47000, Karlovac, Croatia  
Tel. +385 - (0)47 - 843 - 510  
Fax. +385 - (0)47 - 843 - 579



## VELEUČILIŠTE U KARLOVCU

Stručni studij: Strojарstva

Usmjerenje: Strojarske konstrukcije

Karlovac, 30.01.2017.

### ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Student: Tomislav Fabijanić

Naslov: Biodiesel i Bioplin

Opis zadatka:

Fokus zadatka je na bio-gorivima. Bio-goriva predstavljaju vrlo potencijalnu vrstu obnovljivih izvora energije, koji bi mogli jako pozitivno utjecati na ekonomiju.

Ovim završnim radom potrebno je prikazati su svojstva, metode proizvodnje te način primjene obnovljivih biogoriva, s naglaskom na biodizel i bioplin.

Student treba u radu objasniti:

- Biodiesel svojstva
- Biodiesel proizvodnja
- Bioplin svojstva
- Bioplin proizvodnja
- Prednosti i nedostaci
- Primjena

Koristiti odgovarajuću dostupnu literaturu, priručnike i podatke.

Zadatak zadan:  
26.10.2016.

Rok predaje rada:  
01.02.2017.

Predviđeni datum obrane:  
08.02.2017

Mentor:

dr.sc. Tihomir Mihalić

Predsjednik Ispitnog  
povjerenstva:

Dr.sc. Tanja Tomić

## SAŽETAK

Ovim završnim radom prikazana su svojstva, metode proizvodnje te način primjene obnovljivih biogoriva, sa naglasom na biodizel i bioplin.

U općem dijelu ukratko je opisano što su biogoriva, vrste sirovina, te osnovna podjela načina proizvodnje bio goriva.

U nastavku su opisane sirovine, navedene kontrole kvalitete, prikazane i objašnjene kemijske reakcije za proizvodnju biodizela i bioplina, te prednosti i nedostaci navedenih biogoriva

Nakon toga slijedi zaključak.

## SUMMARY

This final paper are shown properties, methods of production and also method application renewable biofuels, with an emphasis on biodiesel and biogas.

In the general section briefly describes biofuels, types feedstocks, and also basic classification production of biofuels.

Below are described feedstocks, listed control quality, shown and described chemical reactions for production biodiesel and biogas, also advantages and disadvantages of biofuels.

This is followed by conclusion.

## KLJUČNE RIJEČI

Biodizel, biljno ulje, alkohol, katalizator, sirovine, trigliceridi, MKME, bioplin, AD, HMK, digestat, kogeneracija, biometan,

## KEY WORDS

Biodiesel, vegetable oil, alcohol, catalyyst converter, feedstock, triglycerides, FAME, biogas, AD, VFA, digester, cogeneration, biomethan

## SADRŽAJ:

POPIS SLIKA .....	I
POPIS TABLICA .....	III
1. UVOD .....	1
2. BIODIZEL .....	2
2.1 Američki i Europski standard kvalitete .....	3
2.2 Sirovine za proizvodnju biodizela .....	4
2.3 Cijena i proizvodni kapaciteti .....	11
2.4 Proizvodnja Biodizela .....	13
2.4.1 Proizvodnja biodizela korištenjem triglicerida.....	13
2.5 Postrojenje za biodizel .....	16
2.6 Prednosti biodizela .....	20
2.7 Nedostaci biodizela .....	22
3. BIOPLIN .....	24
3.1 Supstrati AD .....	25
3.2 Parametri AD .....	28
3.2.1 Temperatura .....	28
3.2.2 pH-vrijednosti i optimalni intervali .....	30
3.2.3 Hlapljive masne kiseline (HMK) .....	31
3.2.4 Amonijak .....	31
3.2.5 Elementi u tragovima, hranjive i toksične tvari .....	32
3.3 Osnovne primjene bioplina .....	33
3.3.1 Poljoprivredna bioplinska postrojenja .....	33
3.3.2 Postrojenja za obradu otpadnih voda.....	39
3.3.3 Postrojenja za obradu krutog komunalnog otpada .....	40
3.3.4 Industrijska postrojenja za proizvodnju bioplina .....	41
3.3.5 Proizvodnja deponijskog plina .....	42
3.4 Upotreba bioplina .....	43
3.4.1 Svojstva bioplina .....	44
3.4.2 Direktno izgaranje i upotreba bioplina za proizvodnju toplinske energije .....	45
3.4.3 Kogeneracijska proizvodnja toplinske i električne energije.....	46
3.4.4 Proizvodnja biometana (dorada/pročišćavanje bioplina) .....	47
4. SAŽETAK .....	51
Literatura: .....	52

## POPIS SLIKA

Slika 1: Shematski prikaz proizvodnje biodizela

Slika 2: Sjemenke soje

Slika 3: Sjemenke repice

Slika 4: Sjemenke suncokreta

Slika 5: Jatrofa sjemenke

Slika 6: Otpadno ulje

Slika 7: Razne masnoće

Slika 8: Makroalge

Slika 9: Mikroalge

Slika 10: Shematski prikaz uzgoja algi na otvorenom

Slika 11: Uzgoj algi na otvorenom

Slika 12: Zatvoreni sustav uzgoja algi

Slika 13: Shematski prikaz uzgoja algi u zatvorenom prostoru

Slika 14: Uzgojene alge u kontroliranim uvjetima

Slika 15: Plantaža algi u zatvorenom prostoru

Slika 16: Opskrba i potražnja biodizela

Slika 17: Transesterifikacijska reakcija

Slika 18: Dijagram mješavine MKME-metanola-glicerola pri tlaku od 1 bar

Slika 19: Proces proizvodnje biodizela putem transesterifikacije

Slika 20: Esterifikacijska reakcija

Slika 21: Proizvodnja biodizela esterifikacijom

Slika 22: Postrojenje za biodizel kapaciteta 80000t/god

Slika 23: Konvencionalno postrojenje za proizvodnju biodizela

Slika 24: Malo postrojenje za proizvodnju biodizela

Slika 25: Pojednostavljeni prikaz ciklusa proizvodnje biodizela

Slika 26: Prednosti biodizela

Slika 27: Vrste biodizela za upotrebu

Slika 28: Postotak biodizela u mješavini



- Slika 29: Prikaz podmazivanja za pojedinu vrstu goriva
- Slika 30: Nedostaci biodizela
- Slika 31: Usporedba supstrata s obzirom na prinos metana
- Slika 32: Temperatura i duljina trajanja procesa
- Slika 33: Relativni prinos bioplina, ovisno o temperaturi i vremenu retencije
- Slika 34: Relativni rast nastanka psihrofilnih, mezofilnih i termofilnih metanogena
- Slika 35: Kineski reaktor za fermentaciju
- Slika 36: Kineski reaktor za fermentaciju
- Slika 37: Shematski prikaz bioplinskog postrojenja na poljoprivrednim gospodarstvima
- Slika 38: Shematski prikaz postrojenja 'dva u jedan' za poljoprivredna gospodarstva
- Slika 39: Postrojenje za proizvodnju bioplina na farmi, ko-digestija stajskog gnoja i energetskih usjeva
- Slika 40: Centralizirano postrojenje za ko-digestiju
- Slika 41: Postrojenje za obradu otpadnih voda
- Slika 42: Sustav za prikupljanje i iskorištavanje deponijskog plina
- Slika 43: Pregled mogućnosti korištenja bioplina
- Slika 44: Usporedni prikaz duljine kretanja u km osobnog automobila

## POPIS TABLICA

Tablica 1: EU proizvodnja biodizela

Tablica 2: Sirovine za biodizel

Tablica 3: Parametri i svojstva radne tvari

Tablica 4: Organski otpad (bio otpad) pogodan za biološki tretman

Tablica 5: Karakteristike pojedinih supstrata

Tablica 6: Sastav bioplina

Tablica 7: Prosječni teoretski prinos plina

## 1. UVOD

Ne kontrolirano iskorištavanje fosilnih goriva i neprestani rast cijena sve više potiče potragu sa alternativnim izvorima energije. Tu spadaju obnovljivi izvori energije. Potrebnija za energijom je u uzastopnom porastu te se ne možemo oslanjati samo na jedan izvor. U ovakvoj situaciji alternativni izvori bi mogli postati biodizel i bioplin. Oni su najpogodniji jer se mogu vrlo lagano implementirati u već postojeću infrastrukturu. Biodizel mogu koristiti svi moderni dizel motori uz minimalne preinake, dok za plin imamo provučene cjevovode u koji bi se mogao uključiti u biopin. U razradi teme ćemo vidjeti dali će navedeni izvori energije imati utjecaj na energetska neovisnost.

## 2. BIODIZEL

Biodizel je zamjensko dizel gorivo napravljeno od raznih biljnih ulja ili životinjskih masti povezano sa alkoholom. Biodizel nije čisto biljno ulje, studije su pokazale da čisto biljno ulje ostavlja ugljične naslage te smanjuje vijek motora. [1]

Prednosti Biodizela:

- Obnovljivo je gorivo, stoga može pomoći smanjiti ovisnost o fosilnim gorivima
- Ima manji karbonski otisak od dizela i benzina, smanjujemo emisije štetnih plinova
- Zagađuje manje zrak od više prisutnog dizela
- Može doprinijeti dodatnu zaradu farmerima

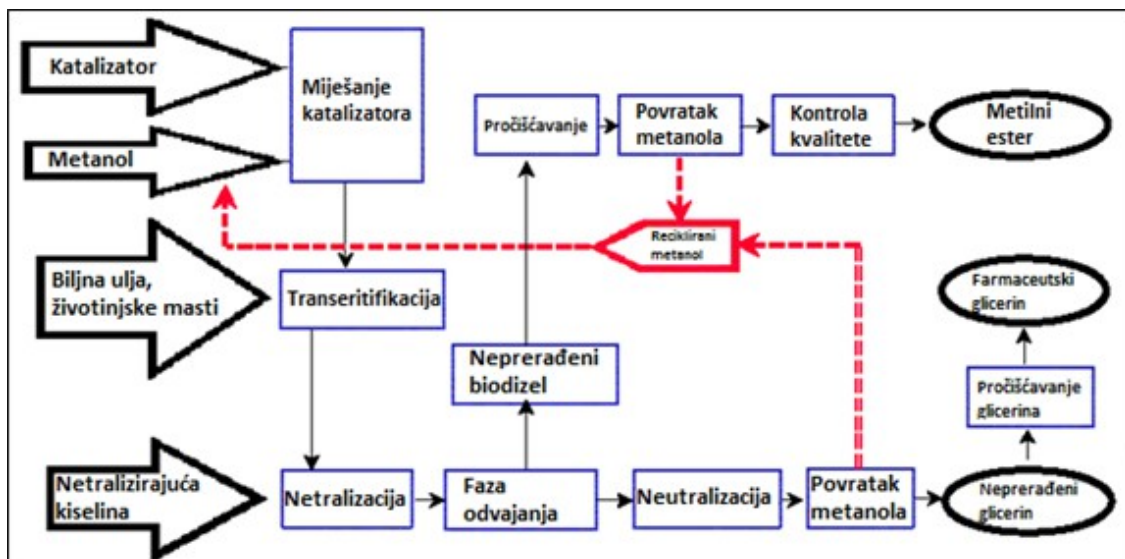
Biodizel se može napraviti skoro od svakog biljnog ulja ili životinjske masti.

Istraživanja su pokazala da se najčešće koriste:

- Repičino ulje
- Sojino ulje
- Suncokretovo ulje

Osnovna svojstva biodizela su:

- Biljno ulje ili životinjska mast
- Alkohol
- Katalizator



Slika 1: Shematski prikaz proizvodnje biodizela

## 2.1 Američki i Europski standard kvalitete

Parametri koji se moraju zadovoljiti za standard kvalitete biodizela: [4]

- Temperatura paljenja mora biti viša od 93°C
- Voda i taloga mora biti manji od 0.05% u ukupnom volumenu
- Kinematička viskoznost na 40°C je između 1.9 - 6.0 mm<sup>2</sup>/s
- Sulfatnog pepela mora biti manje od 0.02% u ukupnoj masi
- Ukupni sumpor mora biti manji od 0.05 wt.%
- Sadržaj metanola mora biti manji 0.20% u ukupnom volumenu
- Cetanski broj mora biti viši od 47
- Točka zamrzavanja mora biti objavljena u °C potrošaču
- Ugljični ostaci moraju biti manji od 0.50% u ukupnoj masi
- Kiselost mora biti manja od 0.50 mg KOH/g
- Ukupni glicerol mora biti manji od 0.24% u ukupnoj masi
- Fosfora mora biti manje od 0.001 wt.%
- Vršna točka vacuum destilacije mora biti niža od 360°C
- Oksidacijska stabilnost mora biti duža od 3 sata

## 2.2 Sirovine za proizvodnju biodizela

### SOJA

Prinos soje po hektaru je mnogo veći nego drugih uljarica, ali joj je prinos ulja samo 330 l/ha. Najveći uzgajivač soje je SAD sa 32% ukupne svjetske površine. Sojine sjemenke sadrži otprilike od 18 do 20% ulja. Soja prikazana, slika 2 je trenutno glavna sirovina za proizvodnju biodizela u SAD-u. Ukupna cijena proizvodnje navodnjavane soje iznosi oko 1000 \$/ha. [1]



Slika 2: Sjemenke soje

### REPICA

Prinos ulja po hektaru iznosi od 700 l/ha do 2200l/ha. Repičine sjemenke, slika 3 sadrže otprilike 40% ulja. Najviše je se uzgaja na području Europe. Biodizel napravljen od uljane repice ima niže ledište nego biodizel od drugih vrsta. Repica se može uzgajati skoro na svim vrstama tla, ali zahtijeva navodnjavanje. Problem je prilikom žetve što se sjemenke gurnu sa stabiljkom na tlo, pa propadne dobar dio uroda. [1]



Slika 3: Sjemenke repice

## SUNCOKRET

Prinos ulja po hektaru iznosi od 330 l/ha do 750 l/ha. Suncokretove sjemenke, slika 4 sadrže otprilike od 40 do 42% ulja. Da se prilikom žetve ne bi sjemenke rasipale potrebno je suncokret žeti sa vlagom od 25%, Ulje je potrebno zagrijati na 90 °C da bi se povećala koncentracija masnih kiselina, koje moraju biti uklonjene u početnim fazama proizvodnje biodizela. [1]



Slika 4: Sjemenke suncokreta

## JATROPA

Jatropha je mala, ali svestrana stabiljka iz porodice Euphorbiaceae. Stabiljka cvjeta i proizvodi 10-15 svežnjeva koji sadrže sjemenke, slika 5 sa visokom koncentracijom ulja. Zbog toga je jatropa dobila veliku pažnju za proizvodnju biodizela, ali žetva i logistički izazovi su zadržali biljku od uzgoja velikih razmjera.



Slika 5: Jatropa sjemenke

Jatropha je uglavnom uzgajana u tropskim područjima uključujući Afriku i Aziju, posebno Indiju, ali u zadnje vrijeme je uzgajana na svim kontinentima svijeta. Biljka sa malim ulaganjima je pokazala da može sadržavati do 40% ulja. Jatropa je jako otporna na sušu i lošu zemlju, u ekstremnim uvjetima jatropa može preživjeti do 3 godine u suši, ali za to vrijeme ima mali prinos ulja. [1]

## KORIŠTENO I OTPADNO ULJE

Korišteno ulje, slika 6 nije otpad, razne kompanije ga sakupljaju, pročiste te koriste kao hranu za stoku ili kao biodizel. Studije su pokazale da čovjek napravi 4kg korištenog ulja na godinu. Nisu poznati podaci koliko od toga se proizvede biodizela, ali budući da već postoji tržište za korišteno ulje, a zalihe su ograničene, to bi vjerojatno diglo cijenu sirovini. Masnoće, slika 7 se često smatraju kao smeće, ali ga se isto može pročistiti i koristiti kao biodizel. Studija je pokazala da čovjek napravi 6kg otpadnih masti na godinu. Obzirom da SAD ima 308 milijuna stanovnika, 1,848 milijuna tona na raspolaganju, obzirom da je potrebno 3,4kg za 1l biodizela, to na godinu iznosi 2 milijuna litara biodizela.

Problem masnoća je jedino velika zasićenost masnim kiselinama čak do 98%, također bude pomiješana sa hranom i raznim smećem. Kada sirovina ima masnih kiselina 3-4% doda se samo katalizator, i pusti neka se masne kiseline pretvore u sapun, te se taj sapun ukloni, ako je razina 10-15% pristup je taj da se destilira vacuumom te se uklone masne kiseline. Problem je taj što korištena ulja i masnoće sadrže puno više masnih kiselina. Jedan način je da se doda sumporna ili solna kiselina te se masne kiseline pretvore u estere, problem je u tome što pretvorba u estere uzrokuje pojavu vode, što može uzrokovati pojavu sapuna. Drugi način je da se doda glicerol na 200°C i pusti da reagira sa masnim kiselinama te zajedno tvore monogliceride, ovaj način može biti skuplji pošto su potrebne više temperature. Treći način trenutno u razvoju je obavljanje reakcija u nadkritičnim uvjetima (275° to 325°C i visoki tlak), na visokom tlaku i temperaturi reakciji nije potreban katalizator, pa pojava sapuna nije problem, jedino je problem što se pri takvim uvjetima mogu pojaviti nusprodukti koji će se na kraju morati destilirati da bi se zadovoljili kriteriji. [1]



Slika 6: Otpadno ulje



Slika 7: Razne masnoće



## ALGE

Alge su organizmi koji rastu u vodi, a potrebno im je svjetlo i ugljikov dioksid ( $\text{CO}_2$ ) za proizvodnju biomase. Postoje dvije vrste algi: makroalge i mikroalge. Makroalge, slika 8 se često mjere u centimetrima, one su velike višestanične alge često videne u barama, one mogu rasti na različite načine, a najveće višestanične alge su morske trave. Mikroalge se mjere u milimetrima i jako su sitne, jednostanične alge koje normalno rastu u prisustvu vode. Mikroalge, slika 9 su prepoznate kao potencijalan izvor sirovine za proizvodnju biodizela, zbog njihove relativno visokog udjela ulja i brzog rasta. Mikroalge rastu puno brže od uobičajenih usjeva uljarica, njihov uzgoj se može raditi na neobrađivim zemljama, također se može koristiti otpadna voda ili voda koja nije za piće za njihovu proizvodnju.



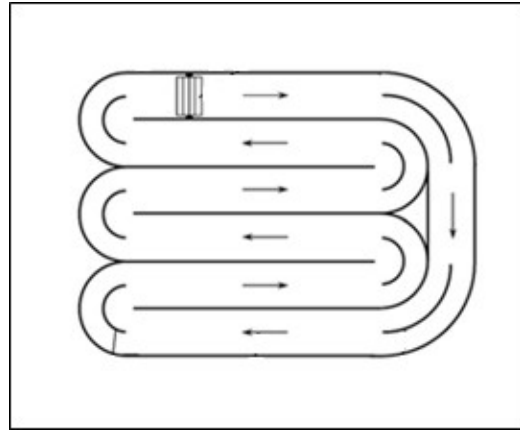
Slika 8: Makroalge



Slika 9: Mikroalge

Alge sadrže tri glavne komponente: ugljikohidrate, proteine i prirodno ulje. Kao dodatku biodizelu, alge se mogu koristiti za proizvodnju energije na drugačiji način, neke alge mogu proizvoditi vodik u specijalnim uvjetima rasta, a biomasa od algi se može spaliti vrlo slično kao drvo ili procesom anaerobne digestije dobiti metan za proizvodnju topline i električne energije. Mikroalge sadrže obično 20-50% ulja, ali neke vrste mogu sadržavati čak 80%. Mikroalge su striktno fotosintetske, što znači potrebno im je svjetlo i ugljikov dioksid, ova kultura se zove fotoautotropska. Neke vrste algi mogu rasti u mraku i koriste organske ugljike glukozu ili acetat kao energiju i izvor ugljika, ova vrsta se heterotropska i usljed velikih troškova proizvodnje teško se može opravdati njihov uzgoj za biodizel, stoga se češće koriste fotoautotropske alge jer koristimo sunce kao besplatan izvor energije. Otvorene bare su najstariji i najjednostavniji način za uzgoj algi.

Bare su plitke otprilike 0,3m i uzgajaju se u uvjetima identičnima u prirodi, bare su dizajnirane tako da sliče na kružnu stazu, slika 10, gdje se osigurava cirkulacija i miješanje stanica algi sa hranjivim tvarima. Bare su obično betonske ili su ukopane u zemlju i zaštićene plastikom da ne bi zemlja upila vodu potrebnu za uzgoj, slika 11. Sistem radi tako da se hranjive tvari dodaju ispred miješalice, a alge se ubiru iza miješalice nakon što je napravila cijeli krug. Cijena otvorenih sustava je niža, ali ima neke nedostatke, obzirom da je otvoreni sustav suočavaju se sa velikom količinom isparavanja vode, alge ne upijaju ugljikov dioksid učinkovito i proizvodnja algi je ograničena, stoga je optimalne uvjete teško održavati.



Slika 10: Shematski prikaz uzgoja algi na otvorenom

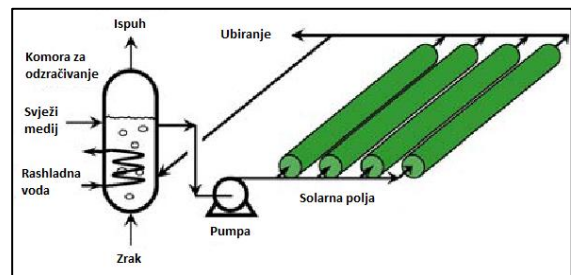


Slika 11: Uzgoj algi na otvorenom

Zatvoreni sustavi su napravljeni da bi se izbjegao problem isparavanja i kontaminacije, ovi sustavi su napravljeni od prozirnih materijala i postavljeni vani da bi bili osvjetljeni sunčevim svjetlom, slika 12. Najčešće korišteni zatvoreni sustavi su cjevasti oblici koji imaju više prozirnih cjevastih oblika najčešće poravnatih sa sunčevim zrakama, najčešće su manje od 10 cm u promjeru da bi se osigurala maksimalna sunčeva prodornost, slika 13. Algama se sprječava taloženje po stjenkama tako da se mora osigurati visoko turbulentni protok koristeći mehaničku pumpu. Fotosinteza stvara kisik, što u otvorenim sustavima nije problem jer se kisik vrati u atmosferu, ali u zatvorenim sustavima razina kisika će rasti do granice kada će otrovati alge, stoga se periodično moraju alge vratiti u zonu otplinjavanja kako bi se uklonio višak kisika.



Slika 12: Zatvoreni sustav uzgoja algi



Slika 13: Shematski prikaz uzgoja algi u zatvorenom prostoru

Dio algi se obično ubere nakon cjevastih solarnih kolektora, na ovaj način je moguća kontinuirana proizvodnja algi. Ugljikov dioksid mora se dobavljati u sistem radi uspješnog uzgoja, također se mora osigurati hlađenje tijekom dana i kontrolirati temperaturu tijekom noći, to se može postići sa izmjenjivačima temperature postavljenim u cijevima ili u prostoriji za otplinjavanje. Prednosti: nema isparavanja i kontaminacije, proizvodnja biomase može biti 13 puta veća, ubiranje algi je jeftinije pošto su 30 puta koncentriranije.

Nedostaci: reaktori su puno skuplji, prodornost svjetla je ograničena, uzgoj nije optimalan zbog varijacija u temperaturi i jakosti svjetla

Obični otvoreni sustavi mogu proizvesti 5-10 g/m<sup>2</sup> po danu, što je 18,3-40,5 t/ha, a neki znanstvenici tvrde da prinos može biti visok do 50 g/m<sup>2</sup>.



Slika 14: Uzgojene alge u kontroliranim uvjetima



Slika 15: Plantaža algi u zatvorenom prostoru

Zatvoreni sustavi mogu proizvesti 2-3 g/l po danu ili 0,73-1,05 t/m<sup>3</sup> na godinu. Nakon dužih istraživanja, zaključeno je da proizvodnja biodizela iz algi preskupa za komercijalne upotrebe.

Tri glavna faktora: teško održavati željene vrste algi u sustavu, visoka cijena ubiranja algi, također potrebne su velike količine vode, velika površina i CO<sub>2</sub> za proizvodnju algi. Istraživanje je u zadnje vrijeme ponovno dobilo interes za razvoj novih metoda u poboljšanju procesa.

Istraživanje se može podijeliti u neke kategorije:

1. Povećanje udjela ulja u postojećim vrstama ili odabir novih vrsta sa većim udjelom
2. Povećanje rasta algi
3. Razvoj boljih sistema za uzgoj algi u otvorenom ili zatvorenom sistemu
4. Razvoj drugih proizvoda osim ulja
5. Korištenje algi u bio obnovi
6. Razvoj efikasne metode vađenja ulja

Jedan način za ostvarivanje ovih zadataka je genetski i metabolički prilagoditi vrste algi, a druga je razvoj novih ili poboljšanje postojećih tehnologija rasta tako da se svi zadaci dostignu. Sa pretpostavkom da alge sadrže 30% ulja i godišnjom proizvodnjom od 10000 t, cijena proizvodnje iznosi 2,80 \$/l, a nije uračunata cijena pretvorbe ulja algi u biodizel ili distribucija i marketing, dok cijena naftnog dizela iznosi 0,53-0,80 \$/l. [1]

## 2.3 Cijena i proizvodni kapaciteti

EU je najveći proizvođač biodizela na svijetu. Biodizel je najvažnije bio gorivo i predstavlja oko 80% ukupnog biogoriva za transport. Struktura sektora biodizela je razna i proizvodni pogoni variraju od 2000 MT do 600 000 MT. Proizvodnja biodizela u EU se bazira na lokalnoj potrošnji i uvozu. U 2014. proizvodnja je profitirala zbog visoke lokalne potražnje i jeftinijeg uvoza, te kao posljedica je povećanje proizvodnje za 11%, tablica 1.

EU Proizvodnja Biodizela (milijuni litara)								
	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Njemačka	2,598	3,181	3,408	2,954	3,067	3,408	3,180	3,180
Zemlje Beneluksa	840	912	1,084	1,881	2,102	2,102	2,100	2,100
Francuska	2,372	2,258	1,477	1,647	1,818	1,988	2,100	2,100
Španjolska	694	1,041	787	545	668	966	1,140	1,140
Poljska	415	432	414	673	736	786	800	800
UK	398	227	261	364	648	648	650	650
Finska	290	375	253	320	399	409	410	410
Portugal	284	328	419	350	353	358	380	380
Italija	903	908	704	326	521	341	340	340
Ostali	1,064	1,045	2,233	1,719	1,364	1,657	1,460	1,490
<b>UKUPNO</b>	<b>9,857</b>	<b>10,707</b>	<b>11,041</b>	<b>10,778</b>	<b>11,676</b>	<b>12,661</b>	<b>12,560</b>	<b>12,590</b>

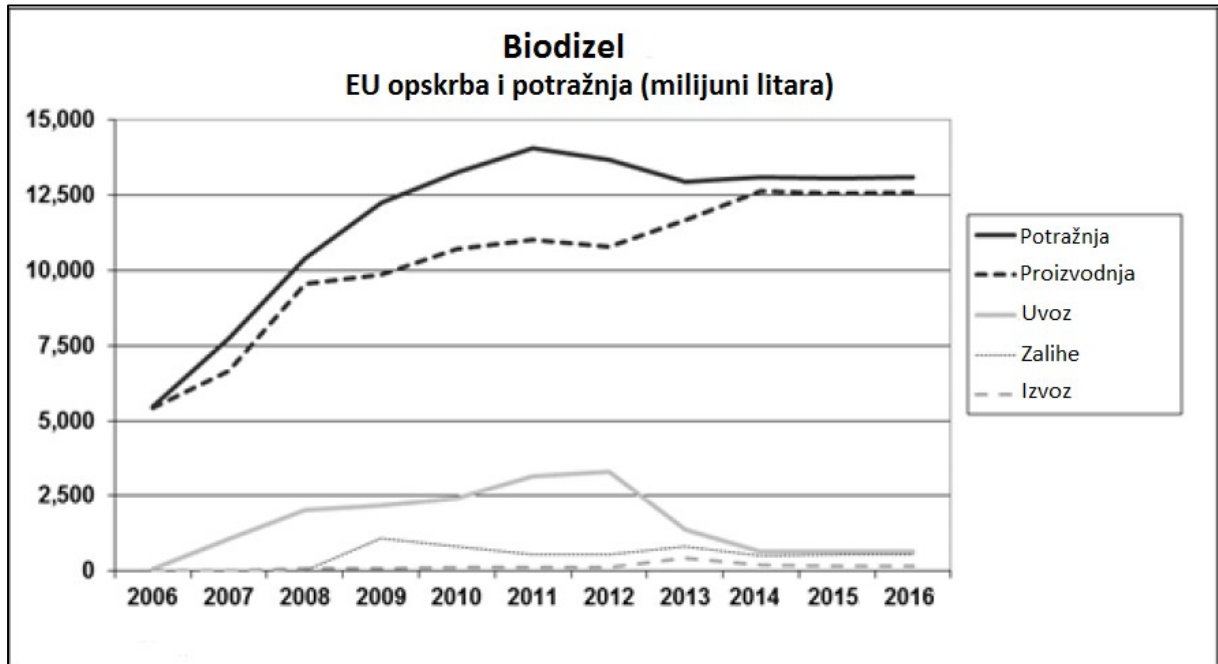
Tablica 1: EU proizvodnja biodizela

Uljana repica je dominantna sirovina za biodizel u EU, zauzimajući udio od 55% ukupne proizvodnje u 2014, tablica 2. Njezin udio se smanjio najviše zbog većeg korištenja palminog ulja i recikliranog biljnog ulja i korištenog ulja. Palmino ulje je postala druga najbitnija sirovina. Korištenje sojinog i palminog ulja u biodizelu je ograničeno EU standardom EN 14214. Najmanje 1,5 milijuna MT biljnog ulja je uvezeno za proizvodnju biodizela. Značajan udio sirovine za lokalnu proizvodnju biodizela je srušen uvozom uljarica.

Sirovine (1000 MT)								
	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Uljana repica	6,300	6,700	6,600	6,150	5,770	6,170	5,970	5,970
Reciklirano biljno ulje	330	500	750	840	1,280	1,610	1,650	1,670
Palmino ulje	550	690	700	1,050	1,640	1,620	1,630	1,620
Sojino ulje	1,000	1,085	1,000	685	850	850	855	855
Životinjske masti	350	300	340	360	415	440	485	485
Suncokretovo ulje	170	140	240	260	265	280	285	290

Tablica 2: Sirovine za biodizel

Potrošnja biodizela je dostigla vrhunac u 2011. i počela padati u 2012. i 2013. za 3-5%, slika 16. U narednim godinama se očekuje da će se potrošnja stabilizirati. Projekcije za sljedeće godine pokazuju da Njemačka i Francuska ostaju najveći potrošači, ispred Italije, Španjolske, Poljske i Ujedinjenog Kraljevstva. Usprkos padajućem trendu očekuje se da će Francuska, Poljska, Portugal, Austrija, Rumunjska i zemlje Beneluksa povećati potrošnju. [2]



Slika 16: Opskrba i potražnja biodizela

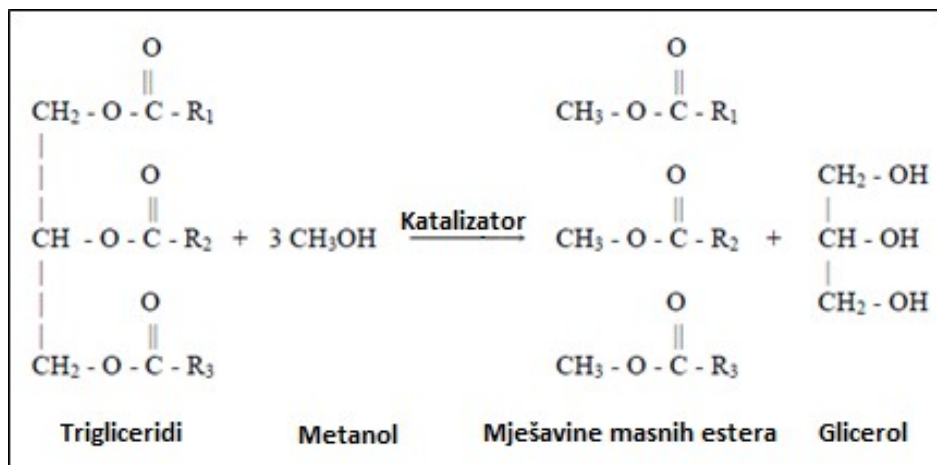
## 2.4 Proizvodnja Biodizela

Biodizel se može proizvoditi na dva načina:

1. Trigliceridima
2. Slobodnim masnim kiselinama

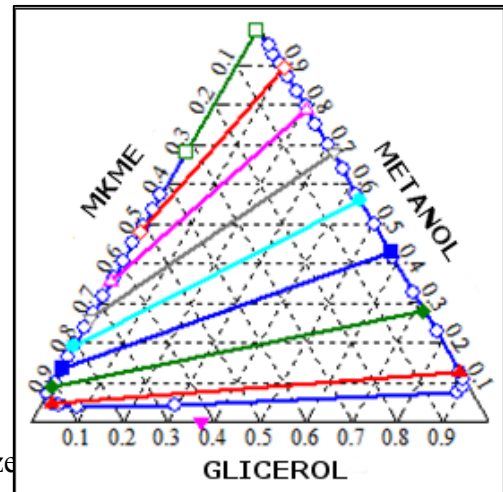
### 2.4.1 Proizvodnja biodizela korištenjem triglicerida

Transeterifikacijska reakcija se sastoji od tri uzastopnih i reverzibilnih reakcija. Pojednostavljena reakcija opisana je slikom 17 gdje su „R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>“ lanci masnih kiselina koji se sastoje od vodika i ugljika. Većina procesa proizvodnje biodizela koriste natrijev hidroksid (NaOH) ili kalijev hidroksid (KOH) kao katalizator za pokretanje transeterifikacijske reakcije. Katalizator je nužan uglavnom za poboljšanje topljivosti metanola u vazi ulja. Jake mineralne kiseline se koriste za neutraliziranje baze katalizatora nakon reakcije.

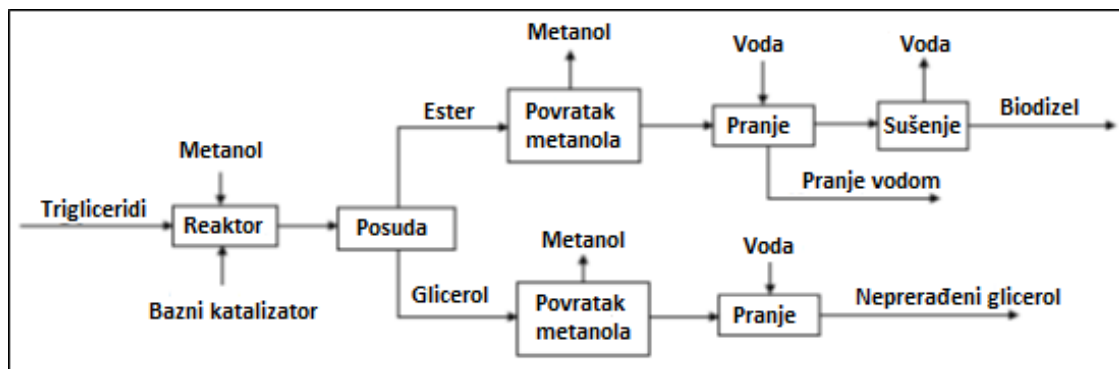


Slika 17: Transeterifikacijska reakcija

Slika 18 pokazuje najjednostavniji proces proizvodnje biodizela putem transesterifikacije. Transesterifikacijska reakcija, slika 19 često ima omjer 6:1 metanol/ulje, 65°C i 0,3-1,5% natrijevog hidroksida. Slobodne masne kiseline reagiraju sa bazom katalizatora i tvore sapun i vodu, ali koncentracija mora biti manja od 1% da sapun i voda ne bi imali utjecaja. Iz reaktora odlazi u posudu gdje se razdvaja na dvije faze, glicerol i ester. Obje faze sadrže alkohol, stoga je potreban isparivač za otklanjanje alkohola iz glicerola i estera. Voda se koristi za neutraliziranje i pranje glicerola. [4]



Slika 18: Dijagram mješavine MKME-metanol-glicerola pri tlaku od 1 bar

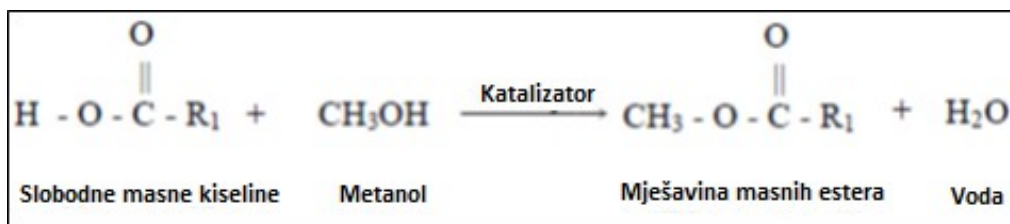


Slika 19: Proces proizvodnje biodizela putem transesterifikacije



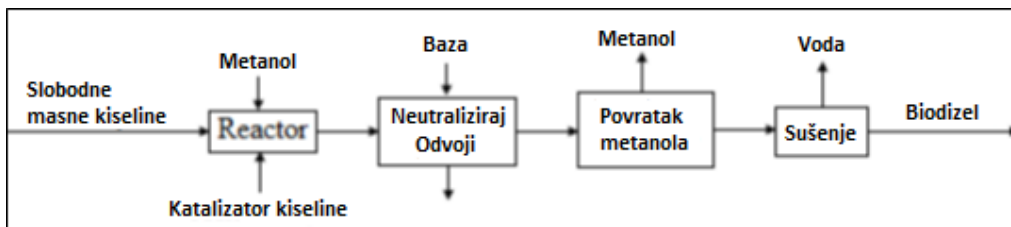
## 2.4.2 Proizvodnja biodizela korištenjem slobodnih masnih kiselina

Esterifikacijska reakcija, slika 20 slobodnih masnih kiselina sa metanolom. Voda je dobivena kao nusprodukt umjesto glicerola. Snažne homogene kiseline katalizatora, kao sumporna kiselina ( $H_2SO_4$ ) ili sulfonska kiselina ( $RSO_3H$ ), su često korištene kao katalizator u esterifikacijskoj reakciji jer bazni katalizatori reagiraju sa slobodnim masnim kiselinama te tvore sapun i vodu.



Slika 20: Esterifikacijska reakcija

Pojednostavljeni proces proizvodnje biodizela esterifikacijom je prikazan na slici 21. Snažna baza se koristi za neutraliziranje katalizatora kiseline nakon reakcije. Produkt se dalje šalje na odvajanje metanola, te se ostale nečistoće i voda uklone sušenjem, konačni produkt je biodizel. [4]



Slika 21: Proizvodnja biodizela esterifikacijom

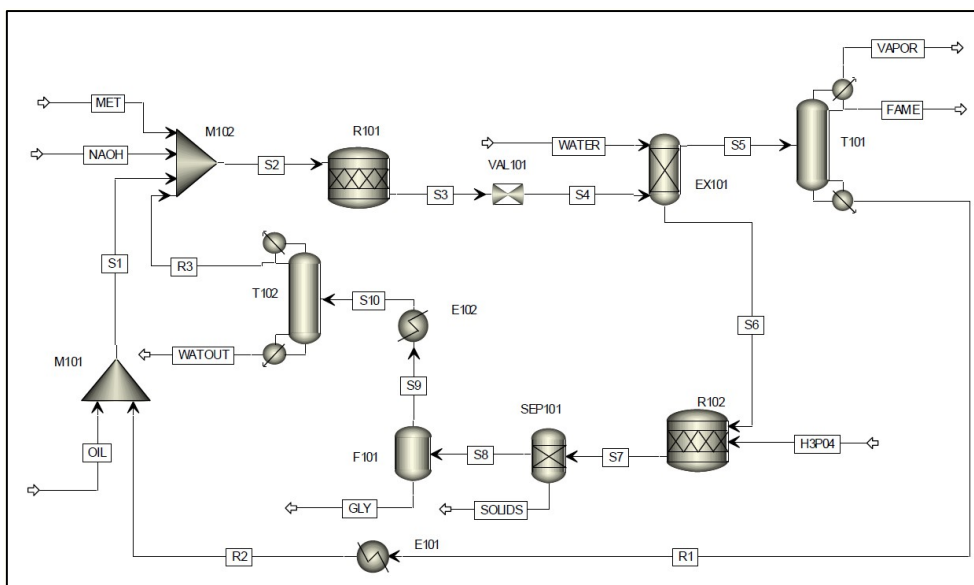
## 2.5 Postrojenje za biodizel

Slika 22 pokazuje konvencionalno postrojenje za proizvodnju biodizela sa naknadnom destilacijom. Reciklirani i svježi metanol i ulje su pomiješani u mikseru „M102“ prije slanja u reaktor „R101“. Sinteza slobodnih kiselih metilnih estera se odvija u reaktoru transesterifikacijskom reakcijom katalizatora NaOH na 60°C sa nusproduktom glicerola. Omjer metanol/ulje je 6:1 i pretpostavljena je pretvorba ulja od 95%.



Slika 22: Postrojenje za biodizel kapaciteta 80000t/god

Reaktor sadrži slobodne kisele metilne ester, metanol, ulje, vodu, NaOH, i glicerol, ta mješavina se šalje u ekstraktor „EX101“ koji koristi vodu kao otapalo da bi djelomično izdvojio komponente iz mješavine, slika 23. Produkt na površini se šalje na destilaciju u „T101“ gdje se slobodne kiseline metilnih estera pročiste. Produkt na dnu sadrži nešto masnih kiselih metilnih estera (MKME) i ulje koje reciklira u reaktoru „R102“. Parna faza sadrži male količine vode/metanola kao otpad, dok je destilat produkt MKME-a. Produkt na dnu iz ekstraktora „EX101“ i fosforna kiselina ( $H_3PO_4$ ) se šalju u reaktor „R102“ gdje se kiselina/baza neutralizacija odvija. Produkt iz reaktora sadrži vodu, metanol, glicerol i nešto fosforne kiseline. Separator „SEP101“ odvaja vodu dok se ostala tekućina „S8“ šalje u bubanj „F101“ gdje se odvaja glicerol od metanola i vode. Produkt na dnu sadrži gotovo čisti glicerol, dok se destilat hladi na 80°C i šalje dalje na destilaciju u „T102“. Produkt na dnu je uglavnom voda, a destilat metanola se reciklira kroz mikser „M101“. Parametre radne tvari možemo vidjeti u tablici 3. [4]



Slika 23: Konvencionalno postrojenje za proizvodnju biodizela

	MKME	Glicerol	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Metanol	NaOH	Ulje	R1	R2	R3	S1	S2	S3
Protok mase (kg/h)												
Matanol	18,23	5,77	0,00	1125,92	0,00	0,00	0,00	0,00	1045,33	0,00	2171,25	1139,91
Ulje	138,92	0,00	0,00	0,00	0,00	9639,09	360,92	360,91	0,00	10000,00	10000,00	500,00
MKME	9542,11	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	140,00	140,00	0,00	140,00	140,00	9683,26
Glicerol	0,00	971,98	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	988,09
NaOH	0,00	0,00	0,00	0,00	95,99	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	95,99	95,99
Voda	6,13	0,77	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	8,40	0,00	8,40	8,40
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,00	0,00	78,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Udio mase												
Matanol	0,0019	0,0059	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,9920	0,0000	0,0000	0,0000
Ulje	0,0143	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,7205	0,7205	0,0000	0,9862	0,8054	0,0403
MKME	0,9832	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,2795	0,2795	0,0000	0,0138	0,0113	0,7799
Glicerol	0,0000	0,9933	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NaOH	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Voda	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ukupni protok (kg/h)	9705,40	978,55	78,40	1125,92	95,99	9639,09	500,92	500,91	1053,73	10140,00	12415,64	12415,64
Temperatura (°C)	53,67	100,00	25,00	25,00	25,00	25,00	297,91	25,00	64,33	25,00	29,46	60,00
Tlak (bar)	0,08	0,05	1	1	1	1	018	1	1	1	1	4
	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	Krutine	Para	Voda	Izlaz vode	
Protok mase (kg/h)												
Matanol	1139,91	88,73	1051,18	1051,18	1051,18	1045,40	1045,40	0,00	70,50	0,00	0,07	
Ulje	500,00	500,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
MKME	9683,26	9682,11	1,14	1,14	1,14	1,12	1,12	0,00	0,00	0,00	1,12	
Glicerol	988,09	0,00	988,09	988,09	988,09	16,12	16,12	0,00	0,00	0,00	16,12	
NaOH	95,99	0,00	95,99	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Voda	8,40	33,50	124,90	168,13	168,13	167,36	167,36	0,00	27,37	150,00	158,6	
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,00	0,00	0,00	131,15	0,00	0,00	0,00	131,15	0,00	0,00	0,00	
Udio mase												
Matanol	0,0918	0,0086	0,4649	0,4493	0,4760	0,8499	0,8499	0,0000	0,191	0,0000	0,0004	
Ulje	0,0403	0,0485	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0016	0,0000	0,0000	
MKME	0,7799	0,9396	0,0005	0,0005	0,0005	0,0009	0,0009	0,0000	0,0000	0,0000	0,0063	
Glicerol	0,0796	0,0000	0,4370	0,4223	0,4474	0,0131	0,0131	0,0000	0,0000	0,0000	0,0914	
NaOH	0,0077	0,0000	0,0424	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
Voda	0,0007	0,0033	0,0552	0,0719	0,0761	0,1361	0,1361	0,0000	0,2792	1,0000	0,9018	
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0561	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
Ukupni protok (kg/h)	12415,64	10,304,35	2261,29	2339,69	2208,54	1230,00	1230,00	131,15	98,03	150,00	176,27	
Temperatura (°C)	60,11	60,40	60,19	50,00	50,00	100,00	80,00	50,00	5,67	25,00	100,18	
Tlak (bar)	1	1	1	1	1	0,05	1	1	0,08	1	1	

Tablica 3: Parametri i svojstva radne tvari

Pored proizvodnje biodizela u velikim razmjerima, imamo i mala postrojenja za proizvodnju biodizela, slika 24.

Proizvodnja se sastoji od 5 razina:

1. Priprema i predgrijavanje biljnog ulja
2. Transesterifikacijska reakcija
3. Odvajanje otpada i glicerina
4. Magnesol pranje
5. Završna filtracija

Tehnika i oprema potrebna za 1.razinu će se razlikovati ovisno o vrsti i kvaliteti sirovine za izradu ulja. Ulje se mora dovesti u reaktor pri temperaturi od 55-60°C i biti oslobođeno vode, otpada slobodnih masnih kiselina. Ako je voda prisutna u previsokom omjeru, to će utjecati na reakciju tako da katalizator i reakcija neće postići istu razinu završetka. Sadržaj slobodnih masnih kiselina mora se procijeniti tako da se može odrediti točna količina natrijevog hidroksida. Natrijev hidroksid ima dvije funkcije: kao katalizator za transesterifikacijsku reakciju i neutralizirajući učinak za slobodne masne kiseline.

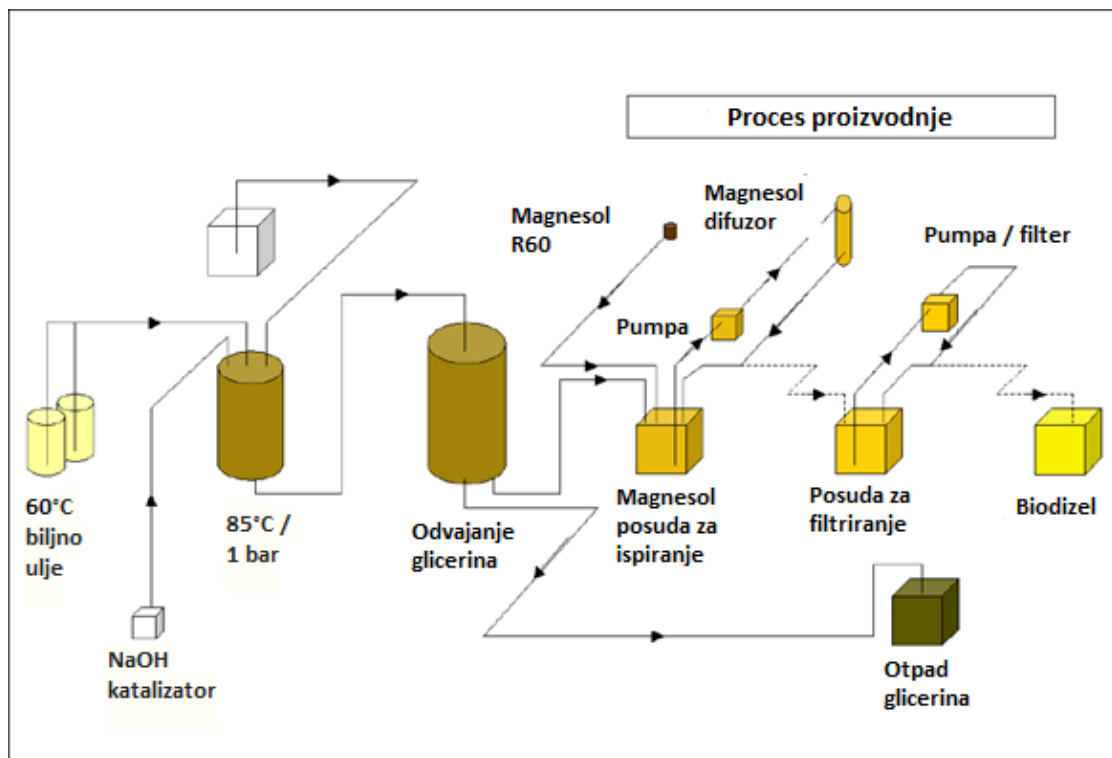
U 2.razini metanol se ručno pumpa u reaktor nakon čega se dodaje natrijev hidroksid i ulje. Pumpa miješa reagense, a struja diže temperaturu i tlak unutar brtvene posude. Reakcija je gotova kada dosegne temperaturu od 85°C, unutar 25 minuta nakon što je otpušten tlak produkti se pumpaju do posude za razdvajanje. Većina odvajanja se dogodi brzo nakon što je prijenos gotov i početno isušivanje glicerina je gotovo nakon 1 sat. Završno isušivanje glicerina može biti gotovo za 6-8 sati. Kada je glicerol uklonjen, biodizel se pumpa u Magnesol spremnik.



Slika 24: Malo postrojenje za proizvodnju biodizela

Magnesol R60 prah se dodaje u biodizel i mehanički miješa 15-20 minuta. Magnesol prah je opisan kao sintetički, amorfni, vodeni oblik magnezijeva silikata sa poroznom unutarnjom strukturom i ogromnom aktivnom površinom. Apсорbira vodu, sapun i ostatak prisutnog metanola u biodizelu omogućavajući da se filtriraju van. Koristi se pumpa za cirkulaciju mješavine kroz difuzor, periodično miješanje je potrebno da se spriječi taloženje Magnesol-a na dnu spremnika. Kada je postignuta određena čistoća biodizela, biodizel se vraća iz difuzora u spremnik za filtraciju.

Završna metoda koristi jednostavnu cirkulaciju kroz filter, četiri ili pet prolaza kroz filter je preporučljivo što će trajati otprilike pet sati za puni spremnik od 700l. Kada je filtracija gotova, biodizel se preusmjeri u čistu posudu na skladištenje i korištenje. [3]



Slika 25: Pojednostavljeni prikaz ciklusa proizvodnje biodizela

## 2.6 Prednosti biodizela

Biodizel je obnovljiv za razliku od naftnog dizela, budući da se radi od biljnih ulja i životinjskih masti moguće ga je proizvesti po potrebi. Biodizel manje zagađuje okoliš, ugljikov dioksid je najveći problem današnjih motora sa unutarnjim izgaranjem, a kada bi se prošlo isključivo na biodizel emisije CO<sub>2</sub> bi se smanjile čak za 78%. Fosilna goriva su ograničena i ne mogu zadovoljiti potražnju za ugljenom i prirodnim plinom, biodizel bi mogao funkcionirati kao alternativno gorivo i smanjiti ovisnost o stranim dobavljačima nafte, budući da je proizveden lokalno. Kada se nafta crpi iz zemlje potrebno ju je prerađiti da bi se mogla koristiti u dizel motorima, kada se prerađuje ispušta mnogo štetnih kemikalija u okoliš koje su štetne za životinje, biljke i ljude. Rafinerije na biogorivo koriste isključivo biljno ulje i životinjske masti, te za proizvodnju goriva koriste mnogo manje kemikalija čime se umanjuje šteta za okoliš ako dođe do izlivanja u okoliš. Biodizel izgaranjem ispušta mnogo manje štetnih čestica, također biodizel postiže do 30% manju potrošnju goriva. Biodizel se proizvodi od lokalno dostupnih resursa, što puno doprinosi lokalnoj ekonomiji. Zbog relativno malog udjela biodizela, najčešće se radi mješavina biodizela i fosilnih goriva. [4]

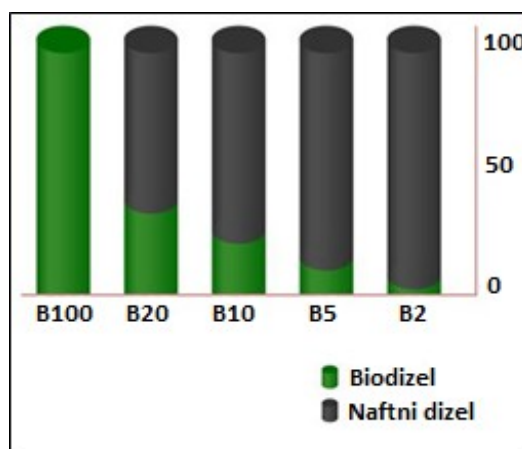


Slika 26: Prednosti biodizela

Najčešći primjeri mješavina su B5, B20, B50 i B100, pri čemu B označava udio biodizela u mješavini, slika 28.

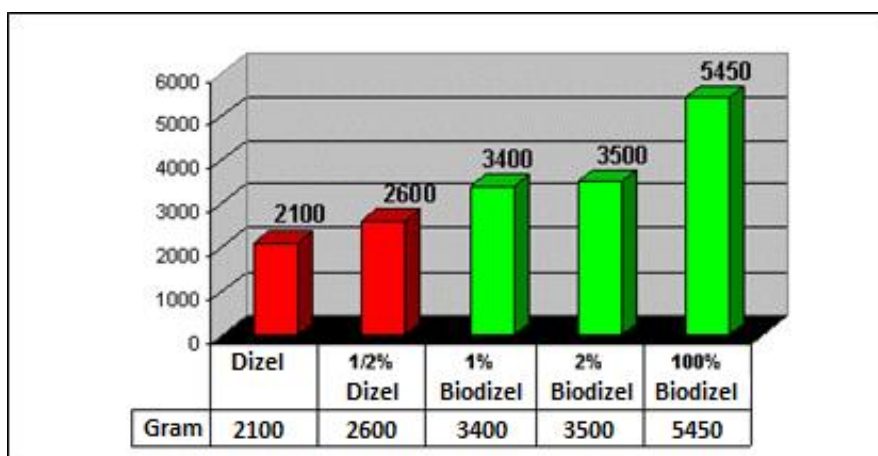


Slika 27: Vrste biodizela za upotrebu



Slika 28: Postotak biodizela u mješavini

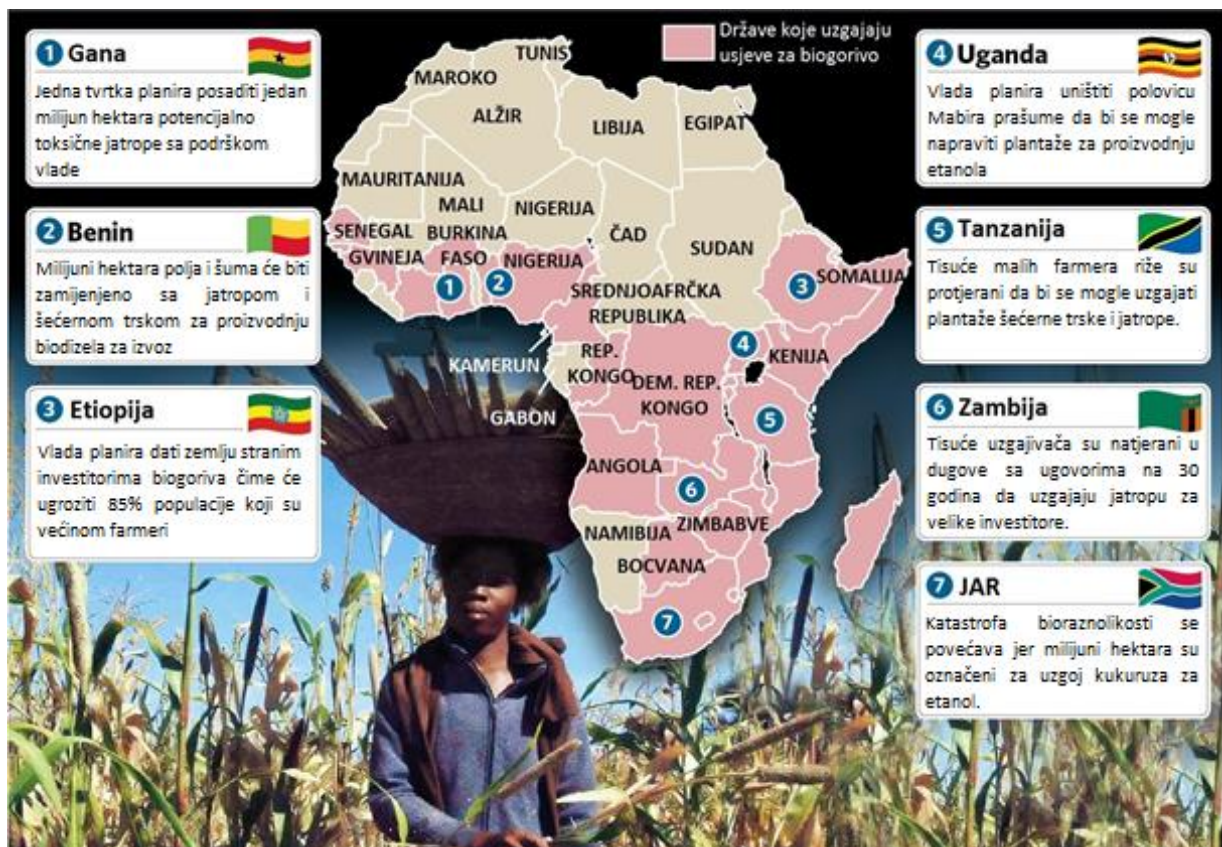
Može se koristiti u postojećim dizelskim motorima sa minimalnim promjenama ili bez njih. Vjerojatno najveća prednost biodizela je bolje podmazivanje dizel motora, pogotovo sustava za ubrizgavanje goriva. Podmazivanje je posebno bitno pošto su direktive smanjile postotak sumpora u naftnom dizelu te samim time smanjili podmazivanje. Biodizel sadrži glicerol čime mješavina od samo 1% može povećati podmazivanje više od 60%, čime ćemo produžiti vijek trajanja motora Udruga proizvođača je odredila težinu od 3150 grama kao prihvatljivu razinu podmazivanja, slika 29. [1]



Slika 29: Prikaz podmazivanja za pojedinu vrstu goriva

## 2.7 Nedostaci biodizela

Biodizel je napravljen od različitih sirovina, stoga kada se vadi ulje i pretvara u gorivo kemijskim reakcijama gorivo se razlikuje jer postotak biljnih ulja u sirovinama nije isti. Nije prikladan za korištenje na niskim temperaturama pošto se pretvara u gel, ali opet ovisi od kojih je sirovina napravljen jer se može dosta razlikovati. Budući da se biodizel radi od biljnih ulja ili životinjskih masti veća potražnja za ovim proizvodima može dići cijenu i stvoriti nestašicu hrane u nekim zemljama. Uzgajaju se usjevi na većim površinama pa se koristi više gnojiva, što može imati razoran učinak za okoliš, višak sredstva korišten može dovesti do erozije i zagađenja tla. Za uzgoj je potrebna velika količina vode što može zalihe vode u nekim mjestima smanjiti. Monokultura se odnosi na uzgoj istih usjeva svake godine, što može ustaliti cijene, ali ima ozbiljne nedostatke za okoliš, jer kada se ista kultura uzgaja na velikim površinama, populacija štetnika može otići izvan kontrole, također bez zamjene kultura hranjive tvari u zemlji se ne vrata što može dovesti do erozije tla, slika 30.



Slika 30: Nedostaci biodizela



Biodizel čisti nečistoće iz motora što je velika prednost, ali problem je što se nečistoća skuplja u filteru i začepљуje ga. Neke regije nisu pogodne za uzgoj najproduktivnijih usjeva, stoga se sirovina treba odvoziti do postrojenja na preradu što povećava troškove i emisije. Biodizel se ne proizvodi u velikim količina kao naftni dizel, stoga treba poboljšati infrastrukturu kako bi biodizel postao preferirano gorivo. Korištenje naftnog dizela za proizvodnju biodizela, potrebna je velika količina energije za proizvodnju biodizela jer koristimo dizel za sjetvu, zaštitu i žetvu, osim toga sirovina se treba transportirati kamionima do postrojenja. Biodizel izgaranjem ispušta oko 10% više dušikovih oksida ( $\text{No}_x$ ) od naftnog dizela. [4]

### 3. BIOPLIN

Bioplin je plin proizveden anaerobnom fermentacijom različitih oblika organskih materija i sastoji se uglavnom od metana  $\text{CH}_4$  i ugljikovog dioksida  $\text{CO}_2$ . Bioplin se isporučuje za različite svrhe i tržišta uključujući transport, proizvodnju struje i topline. Proizvodnja i korištenje bioplina iz anaerobne digestije (AD) ima pozitivan učinak na okoliš i društveno-gospodarske koristi za društvo u cjelini kao i za uključene poljoprivrednike. [5]

Društvene koristi:

- a) Obnovljivi izvori energije
- b) Smanjenje emisije stakleničkih plinova
- c) Smanjenje ovisnosti o uvozu fosilnih goriva
- d) Smanjenje količine otpada
- e) Stvaranje novih radnih mjesta
- f) Fleksibilno i učinkovito korištenje bioplina
- g) Smanjenje potrošnje vode

### 3.1 Supstrati AD

Za supstrat AD radi proizvodnje bioplina mogu poslužiti različiti tipovi biomase, tablica 4.

Otpad iz poljoprivrede, hortikulture, proizvodnje vodenih kultura, šumarstva, lova i ribarstva, pripremanja i prerade	Otpad iz poljoprivrede, hortikulture, šumarstva, lovstva i ribarstva
	Otpad od pripreme i prerade mesa, ribe i ostalih namirnica životinjskog porijekla
	Otpad od pripreme i prerade voća, povrća, žitarica, jestivih ulja, kaka, čaja i duhana; otpad od konzerviranja, proizvodnje i ekstrakcije kvasca, pripreme melase i ostaci fermentiranja
	Otpad iz proizvodnje šećera
	Otpad iz mliječne industrije
	Otpad iz pekarske i slastičarske industrije
	Otpad iz proizvodnje alkoholnih i bezalkoholnih pića
Otpad od prerade drveta i proizvodnje ploča i namještaja, celuloze, papira i kartona	Otpad iz obrade drva i proizvodnje panela, furnira i namještaja
	Otpad iz prerade celuloze i proizvodnje papira i kartona
Otpad iz kožarske, krznarske i tekstilne industrije	Otpad iz industrijske prerade kože i krzna
	Otpad iz tekstilne industrije
Ambalaža; apsorbensi, materijali za brisanje i upijanje, filtarski materijali i zaštitna odjeća koja nije specificirana na drugi način	Ambalažni otpad (uključujući odvojeno prikupljeni ambalažni komunalni otpad)
Otpad iz uređaja za obradu otpada, gradskih otpadnih voda i pripremu pitke vode i vode za industrijsku uporabu	Ostatak nakon anaerobnog tretmana otpada
	Otpad iz procesa obrade otpadnih voda koji nije drugačije specificiran
	Otpad od pripreme vode za opskrbu građana i pripreme industrijske vode
Komunalni otpad (otpad iz kućanstava, trgovine, zanatstva i slični otpad iz proizvodnih pogona i institucija), uključujući odvojeno prikupljene frakcije	Otpad iz različitih frakcija
	Otpad iz vrtova i gradskih parkova
	Ostali komunalni otpad

Tablica 4: Organski otpad (bio otpad) pogodan za biološki tretman

Korištenje životinjskih ekskremenata za AD ima neke prednosti s obzirom na sljedeće karakteristike:

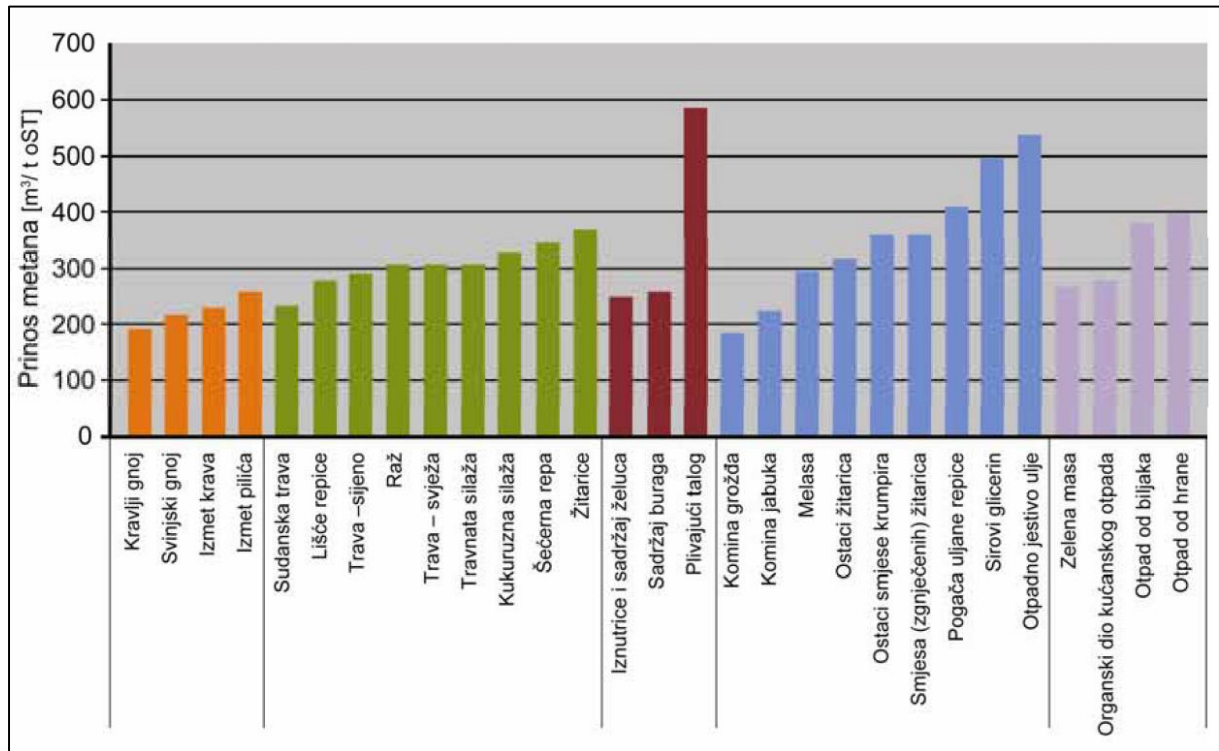
- prirodno sadrže anaerobne bakterije
- imaju visoki sadržaj vode (4-8% suhe tvari u gnojnici), koja služi kao otapalo za druge tvari i omogućuje dobro miješanje s drugim supstratima
- jeftini su i lako dostupni, sakupljaju se kao otpad sa stočarskih gospodarstava

Supstrati za AD klasificiraju se prema sadržaju suhe tvari (ST), prinosu metana i ostalim kriterijima. Supstrati sa sadržajem ST manjim od 20 posto koriste se za tzv „mokru digestiju“. U tu kategoriju supstrata svrstavaju se stajski gnoj i gnojnica kao i organski otpad iz prehrambene industrije s visokim sadržajem vode. Kada je u supstratu sadržaj ST 35 posto ili veći, proces digestije se naziva „suha digestija“, a tipičan je za AD energetskih usjeva i silažu. Odabir tipa i količine sirovine pogodne za supstratnu mješavinu ovisi o udjelu ST te o sadržaju šećera, masnoća i bjelančevina, tablica 5.

Vrsta supstrata	Organska tvar	C:N omjer	Suha tvar (ST) %	HKT % ST	Prinos bioplina m <sup>3</sup> *kg <sup>-1</sup> HKT
Svinjski izmet	Ugljikohidrati, bjelančevine, masti	3-10	3-8	70-80	0,25-0,50
Izmet goveda	Ugljikohidrati, bjelančevine, masti	6-20	5-12	80	0,20-0,30
Izmet peradi	Ugljikohidrati, bjelančevine, masti	3-10	10-30	80	0,35-0,60
Iznutrice	Ugljikohidrati, bjelančevine, masti	3-5	15	80	0,40-0,68
Sirutka	75-80% laktoza 20-25% bjelančevine	n.a.	90	90	0,35-0,80
Koncentrirana sirutka –plazma	75-80% laktoza 20-25% bjelančevine	n.a.	90	90	0,80-0,95
Trop	Ugljikohidrati	4-10	80-95	80-95	0,35-0,78
Slama	Ugljikohidrati i masti	80-100	70-90	80-90	0,15-0,35
Vrtni otpad		100-150	60-70	90	0,20-0,50
Trava		12-25	20-25	90	0,55
Travnata silaža		10-25	15-25	90	0,56
Otpad od voća		35	15-20	75	0,25-0,50

Tablica 5: Karakteristike pojedinih supstrata

Supstrati koji imaju visok sadržaj lignina, celuloze i hemiceluloze, primjerice drvo, također se mogu koristiti u ko-digestiji, ali, moraju proći pred tretman kako bi se povećala mogućnost digestije. Potencijal nastanka metana vrlo je važan čimbenik za vrednovanje supstrata za AD. Na slici 31 prikazan je prinos metana kod korištenja različitih vrsta supstrata. Iz prikaza je vidljivo da sâm stajski gnoj ima mali metanski potencijal. Zbog toga se stajski gnoj rijetko digestira sam već se često pomiješa sa supstratima koji imaju veći potencijal za proizvodnju metana.



Slika 31: Usporedba supstrata s obzirom na prinos metana

Supstrati za AD mogu biti kontaminirani (zagađeni) kemijskim, biološkim i fizikalnim tvarima. Stoga je neophodna kontrola kvalitete svake sirovine namijenjene proizvodnji bioplina kako bi se osiguralo sigurno recikliranje digestata u obliku organskog gnojiva. [5]

## 3.2 Parametri AD

Učinkovitost AD ovisi o nekoliko ključnih parametara pa je vrlo važno osigurati optimalne uvjete za razvoj anaerobnih mikroorganizama. Na njihov rast i aktivnost snažno utječe nedostatak kisika, temperatura, pH vrijednost, opskrbljenost hranjivima, intenzitet miješanja kao i prisutnost inhibitora. Metanske bakterije strogi su anaerobi i zato se mora spriječiti svaki dotok kisika u digestor. [5]

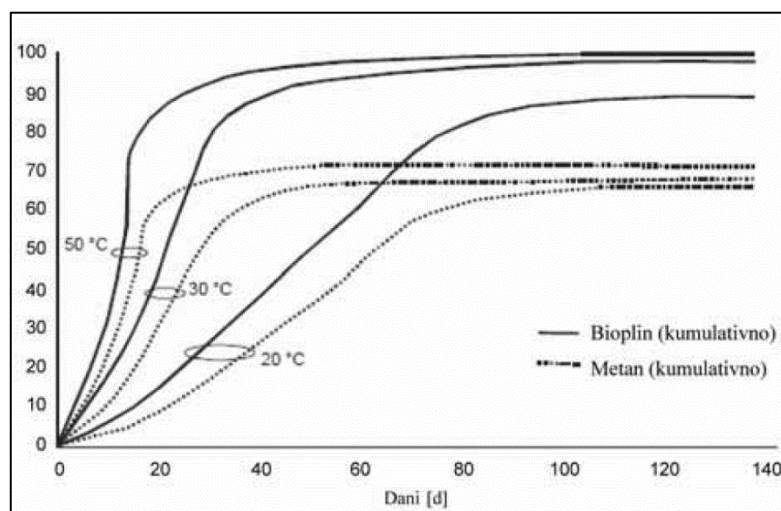
### 3.2.1 Temperatura

Sam postupak AD može se odvijati na različitim temperaturama. Temperature se klasificiraju u tri temperaturne zone, slika 32.

Temperaturna zona	Procesne temperature	Minimalno vrijeme trajanja procesa
Psihrofilno	< 20 °C	70 do 80 dana
Mezofilno	30 do 42 °C	30 do 40 dana
Termofilno	43 do 55 °C	15 do 20 dana

Slika 32: Temperatura i duljina trajanja procesa

Stabilnost temperature je ključna za AD. U praksi, radna temperatura se odabire prema vrsti supstrata, a neophodna temperatura se održava putem podnih ili zidnih sustava grijanja unutar digestora.



Slika 33 Relativni prinos bioplina, ovisno o temperaturi i vremenu retencije

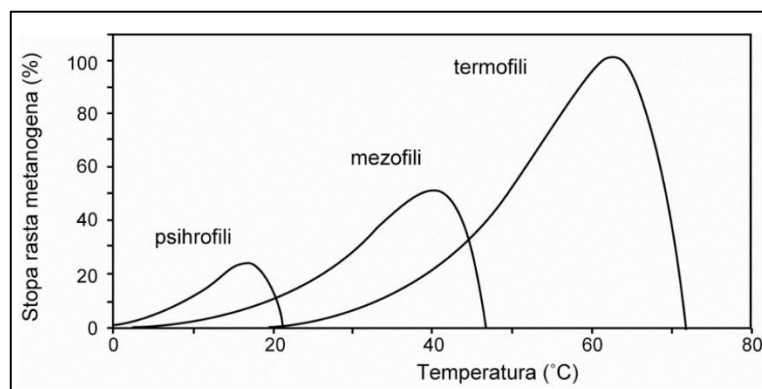
Većina suvremenih postrojenja za proizvodnju bioplina rade na termofilnim temperaturama jer to ima brojne prednosti u odnosu na procese koji se odvijaju na mezofilnim i psihofilnim temperaturama:

- učinkovito uništenje patogena
- viša stopa rasta metanogenih bakterija na višim temperaturama
- kraće vrijeme digestije, što proces čini bržim i učinkovitijim
- poboljšana razgradnja i iskoristivost hranjivih tvari iz supstrata
- bolja razgradnja krutih tvari i iskoristivost supstrata
- bolja mogućnost razdvajanja tekuće i krute frakcije supstrata

Nedostaci procesa proizvodnje pri termofilnim temperaturama očituju se u:

- većem stupnju neravnoteže
- većoj potrošnji energije radi postizanja većih temperatura zagrijavanjem
- većem riziku od inhibicije amonijakom (stvaranje amonijaka)

Temperatura na kojoj se odvija AD utječe na toksičnost amonijaka. Toksičnost amonijaka povećava se s porastom temperature, a može se smanjiti snižavanjem temperature procesa. No, smanjene temperature procesa na 50°C ili niže uzrokuje drastičan pad rasta termofilnih mikroorganizama i predstavlja rizik potpunog nestanka mikroorganizama, slika 34.



Slika 34: Relativni rast nastanka psihofilnih, mezofilnih i termofilnih metanogena

Veći utrošak energije pri termofilnim procesima opravdan je boljim prinosom bioplina. Temperaturu procesa važno je održati konstantnom jer promjene ili variranja temperature negativno utječu na proizvodnju bioplina. Termofilne bakterije su osjetljive na variranja temperature od +/- 1°C, te im je potrebno duže vremena da se prilagode novonastalim uvjetima i dosegnu maksimalnu proizvodnju metana. Mezofilne bakterije manje su osjetljive i podnose fluktuacije temperature od +/- 3°C bez znatnih smetnji u proizvodnji bioplina. [5]

### 3.2.2 pH-vrijednosti i optimalni intervali

Kiselost odnosno bazičnost otopine (odnosno kod AD, mješavine supstrata) izražava se pH vrijednošću. pH vrijednost supstrata utječe na rast i razvoj metanogenih mikroorganizama i kvalitetu odvajanja pojedinih spojeva važnih za uspješnost postupka AD (amonijak, sulfidi i organske kiseline). Nastanak metana odvija se u relativno uskom području pH vrijednosti, od otprilike pH 5,5 do 8,5 s optimumom između 7 i 8 za većinu metanogena, dok su za acidogene bakterije, u mnogim slučajevima, optimalne niže vrijednosti pH-a.

Optimalne pH vrijednosti za mezofilnu digestiju su u rasponu od 6,5 do 8, a do inhibicije procesa dolazi ako pH vrijednost padne ispod 6 ili poraste iznad 8,3. Topivost ugljikovog dioksida u vodi opada s povećanjem temperature pa je pH vrijednost u termofilnim digektorima veća nego u mezofilnim digektorima, budući da otopljeni ugljikov dioksid u reakciji s vodom stvara ugljičnu kiselinu.

Amonijak koji nastaje razgradnjom proteina iz organskih tvari ili zbog sadržaja amonijaka unesenog supstratom može uzrokovati povećanje pH vrijednosti, dok akumuliranje HMK u supstratu snižava pH vrijednost. Unutar anaerobnih reaktora se pH vrijednost kontrolira sustavom bikarbonatnih pufera. Stoga pH vrijednost unutar fermentatora ovisi o parcijalnom tlaku ugljikovog dioksida i sadržaju bazičnih i kiselih spojeva u tekućoj fazi supstrata. U slučaju promjene koncentracije bilo kiselih bilo lužnatih spojeva, bikarbonatni puferi sprečavaju promjene promjenu pH vrijednosti do određene razine. Puferski kapacitet supstrata koji se koriste za AD može varirati. [5]



### 3.2.3 Hlapljive masne kiseline (HMK)

HMK su spojevi sa šest ili manje atoma ugljika (npr. acetat, propionat, butirat i laktat) koji nastaju kao međuspojevi tijekom faze acidogeneze. Stabilnost procesa AD i koncentracija nastalih međuspojeva su povezani.

Nestabilnost procesa dovodi do akumulacije HMK unutar digestora, što može dovesti do pada pH vrijednosti. Akumulacija HMK se neće uvijek odraziti padom pH vrijednosti, zbog puferske sposobnosti određenih supstrata.

Iskustvo pokazuje da se dva različita fermentatora mogu ponašati potpuno različito kod iste koncentracije HMK. Ista koncentracija HMK može biti optimalna u jednom digestoru, a istovremeno inhibirajuća za proces u drugom digestoru. Jedno od mogućih objašnjenja može biti da se sastav populacije mikroorganizama razlikuje u svakom digestoru. Kao i kod određivanja pH vrijednosti, koncentracija HMK ne može se preporučiti kao zaseban indikator procesa. [5]

### 3.2.4 Amonijak

Amonijak ( $\text{NH}_4$ ) je važna hranjiva tvar i ima značajnu funkciju u procesu AD. 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.

Previsoka koncentracija amonijaka, osobito u neioniziranom obliku, može potpuno zaustaviti proces digestije. Kako bi se spriječio inhibitorni učinak, koncentraciju amonijaka u smjesi supstrata treba održavati ispod 80 mg/l. Metanogene bakterije izuzetno su osjetljive na inhibiciju amonijakom. 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 ( $\text{NH}_3$ ) je frakcija amonijaka koja inhibira proces anaerobne razgradnje. [5]

### 3.2.5 Elementi u tragovima, hranjive i toksične tvari

Elementi u tragovima željezo, nikal, kobalt, selen, molibden i volfram važni su elementi za rast i preživljavanje anaerobnih bakterija jednako kao i makronutrijenti. Optimalan odnos makronutrijenata ugljika, dušika, fosfora i sumpora (C:N:P:S) iznosi 600:15:5:1. Nedostatan sadržaj hranjivih tvari i elemenata u tragovima, kao i prevelika razgradivost supstrata, može uzrokovati inhibiciju ili narušavanje procesa AD.

Jedan od uzročnika koji može djelovati na životni ciklus bakterija su toksične tvari koje u digestor dopijevaju zajedno sa supstratom ili nastaju tijekom samog postupka digestije. Teško je odrediti granicu toksičnosti u supstratu (koncentracije i vrste toksičnih tvari), budući da toksični spojevi mogu nastati tijekom kemijskih procesa, a anaerobni mikroorganizmi se u određenim granicama mogu adaptirati novonastalim uvjetima. [5]

### 3.3 Osnovne primjene bioplina

U zemljama sa značajnom poljoprivrednom proizvodnjom, kontinuirano postrožavanje propisa koji se odnose na skladištenje i uporabu stajskog gnoja i otpada organskog porijekla, potaknulo je rast interesa za postupak AD. S druge strane, razvoj tržišta bioplina tijekom posljednjih godina potaknuo je interes poljoprivrednika za podizanje usjeva na kojima će se uzgajati žitarice i uljarice za proizvodnju bioplina. [5]

#### 3.3.1 Poljoprivredna bioplinska postrojenja

Kravlji i svinjski gnoj i gnojovka osnovni su supstrati za većinu poljoprivrednih bioplinskih postrojenja, iako u posljednje vrijeme raste broj postrojena koja za svoj rad koriste usjeve s energetske nasada. Sirovi stajski gnoj i gnojovka uobičajeno se koriste kao organsko gnojivo za prihranu usjeva, no AD poboljšava njihovu hranidbenu vrijednost na sljedeći način: [5]

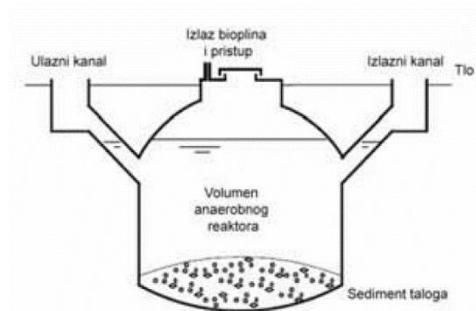
- stajski gnoj i gnojovka različitog porijekla (krave, svinje, perad) miješaju se u istom digestoru, i na taj način se dobiva bolji odnos hranjivih tvari
- AD razlaže složene organske tvari (uključujući organski dušik) i povećava se količina hranjivih tvari kojeg biljka može direktno iskoristavati
- kodigestija stajskog gnoja s drugim supstratima (npr. klaonički otpad, otpadne masti i ulja, otpad iz kućanstava, biljni ostaci) dodaje znatnu količinu hraniva mješavini supstrata.

### 3.3.1.1 Bioplinska postrojenja za obiteljska gospodarstva

U Nepal, Kini ili Indiji postoje milijuni obiteljskih bioplinskih postrojenja koja su tehnološki vrlo jednostavna. Supstrat za proizvodnju bioplina je organski otpad iz kućanstava i poljoprivrednih gospodarstava, a proizvedeni bioplin koristi se za zadovoljavanje potreba kućanstva (npr. kuhanje i osvjtljenje).

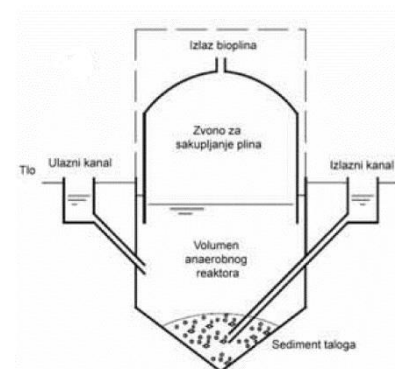
Fermentatori ovakvih postrojenja su jednostavni, jeftini i čvrsti te istodobno jednostavni za upravljanje i održavanje, dok je materijal za izgradnju dostupan lokalno. Digestori ovog tipa obično nemaju instrumente za kontrolu procesa, a njihovo zagrijavanje nije potrebno (psihrofilni i mezofilni procesi) budući da je većina ovakvih digestora instalirana u zemljama s toplijom klimom.

- a) Kineski tip postrojenja, slika 35 ima podzemni reaktor (digestor) najčešće volumena od 6 do 8 m<sup>3</sup>. Puni se otpadnim vodama iz kućanstva, stajskim gnojem i otpadom organskog porijekla. Reaktor radi poluautomatski, pri čemu se supstrat dodaje ručno jednom dnevno, a istovremeno se uklanja približno ista količina tekućine koja nastaje tijekom digestije. Supstrat se ne miješa tijekom digestije pa se sediment koji se nataloži na dnu reaktora mora ručno ukloniti 2 do 3 puta godišnje.



Slika 35: Kineski reaktor za fermentaciju

- b) Indijski tip malog postrojenja, slika 36 za proizvodnju bioplina sličan je kineskom u dijelu podzemnog kotla koji se puni otpadom iz kućanstva i otpadom s malih poljoprivrednih gospodarstava. Razlika je u tome što se supstrat taloži na dnu reaktora, a bioplin se sakuplja u plutajućem bioplinskom zvonu, koje služi kao rezervoar.



Slika 36: Kineski reaktor za fermentaciju

c) Treći tip malih bioplinskih postrojenja su prijenosna postrojenja koja se sastoje od horizontalnog cilindričnog reaktora. Supstrat se dodaje na jednoj strani, a digestat se prikuplja na drugoj strani cilindričnog digestora. Supstrat sporo protječe kroz reaktor, a dio digestata ponovo se vraća u digestiju radi razblaživanja novog supstrata i inokulacije. [5]

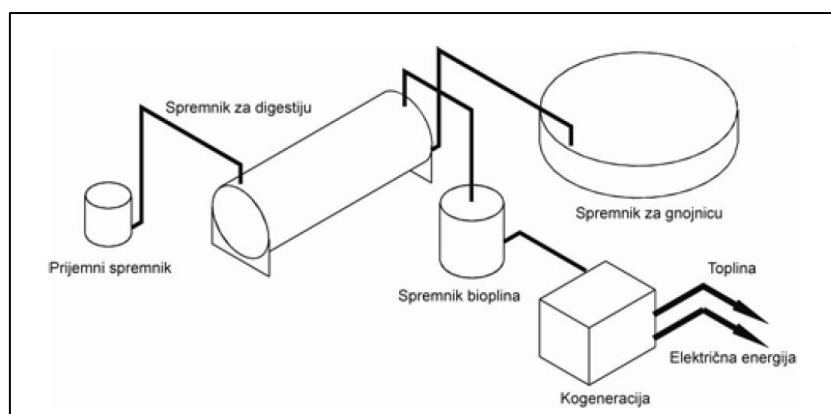
### 3.3.1.2 Bioplinska postrojenja za poljoprivredna gospodarstva

Ovakva postrojenja su obično dimenzionirana za jedno gospodarstvo, u skladu s količinom raspoloživog supstrata koji nastaje na farmi. U većini ovakvih postrojenja provodi se kodigestija stajskog gnoja i manje količine drugih supstrata bogatih metanom koji pospješuju nastanak bioplina. Supstrati bogati metanom uključuju otpad od prerade ribe i ostatke proizvodnje biljnih ulja.

Poljoprivredna bioplinska postrojenja mogu varirati u veličini, dizajnu i korištenoj tehnologiji. Neka postrojena vrlo su mala i tehnološki jednostavna, dok su druga većih dimenzija i tehnološki složena te slična centraliziranim postrojenjima za kodigestiju. Usprkos razlikama, princip rada je isti za sva postrojenja: supstrat se prikuplja u predspremniku iz kojeg se prepumpava u digestor koji je nepropustan za plinove, a izrađen od čelika ili betona i toplinski izoliran kako bi se temperatura procesa održala konstantnom (mezofilna, na oko 35°C ili termofilna na oko 55°C).

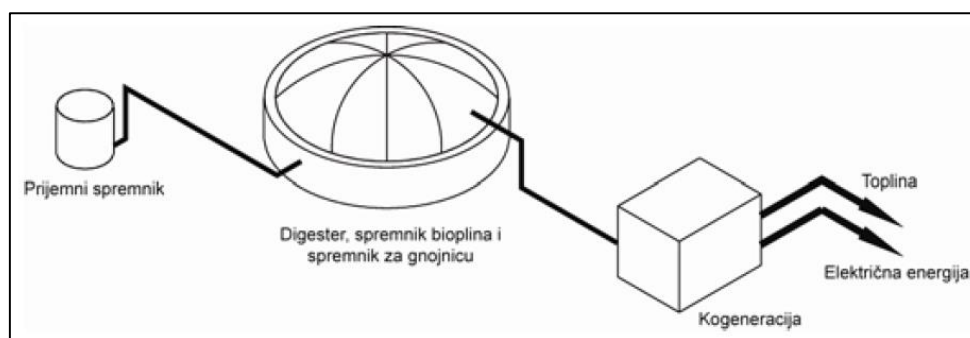
Digestori mogu biti horizontalni ili vertikalni, obično imaju sustav za miješanje i homogeniziranje supstrata, kako bi se na najmanju moguću mjeru sveo rizik stvaranja plutajućih slojeva i sedimenta. Miješanje supstrata jamči bolju opskrbu mikroorganizama hranjivim tvarima jer zbog miješanja oni dospijevaju u sve slojeve supstrata pospješujući postupak proizvodnje bioplina.

Proizvedeni bioplin koristi se za proizvodnju toplinske i električne energije, pri čemu se od 10 do 30 posto proizvedene topline i električne energije koristi za potrebe rada bioplinskog postrojenja i samog gospodarstva. Preostala električna energija se prodaje distributerima, a toplina potrošačima u susjedstvu, slika 37.



Slika 37: Shematski prikaz bioplinskog postrojenja na poljoprivrednim gospodarstvima

Takozvani „dva u jedan“ sustavi su vertikalno cilindrični s koničnim dnom (slike), a fermentator i spremnik digestata su u jednom dijelu. U ovakvim sustavima fermentator je pričvršćen na stjenku spremnika za digestat (nalazi se unutar spremnika). Fermentator je obložen plino-nepropusnom membranom koja se prilagođava količini proizvedenog plina. Unutar digestora nalazi se električni propeler za miješanje supstrata. Nadalje, postrojenje ima i spremnik za miješani supstrat i ko-generacijsku jedinicu, slika 38.



Slika 38: Shematski prikaz postrojenja 'dva u jedan' za poljoprivredna gospodarstva

Odnedavno se intenzivno razvijaju postrojenja prilagođena proizvodnji bioplina iz usjeva uzgojenih na energetske nasadima. Prednost energetskih usjeva je u tome što se može proizvesti više energije nego digestijom organskog otpada. No, kod korištenja energetskih nasada pojavljuju se ograničenja s obzirom na troškove rada, korištenja i dostupnosti zemljišta. [5]



Slika 39: Postrojenje za proizvodnju bioplina na farmi, kodigestija stajskog gnoja i energetskih usjeva

### 3.3.1.3 Centralizirana (zajednička) postrojenja za proizvodnju bioplina

Ko-digestija u centraliziranom postrojenju temelji se na digestiji stajskog gnoja i gnojnice prikupljenih s nekoliko poljoprivrednih gospodarstava u bioplinskom postrojenju koje je smješteno u središtu na području prikupljanja supstrata. Centralni položaj postrojenja u odnosu na poljoprivredna gospodarstva ima za cilj smanjiti troškove transporta, vrijeme i radnu snagu potrebu za transport gnojiva u postrojenje i digestata iz postrojenja. Stajski gnoj ko-digestira se s nizom drugih supstrata.

Stajski gnoj i gnojnica sakuplja se u spremnike ili kanale za gnojnicu. Spremnici s gnojnicom transportiraju se u vakuumski zatvorenim kamionima u bioplinsko postrojenje prema utvrđenom rasporedu. U bioplinskom postrojenju supstrat se miješa s ko-supstratima, homogenizira i prepumpava u digestor. Centralizirana postrojenja za proizvodnju bioplina odgovorna su za sakupljanje i prijevoz svježeg gnoja i gnojnice te odvoz digestata na poljoprivredna gospodarstva.

Digestija se odvija na mezofilnim ili termofilnim temperaturama uz VHR od 15 do 25 dana. Prije same digestije obavlja se sanitarni pregled supstrata radi eventualnog suzbijanja širenja patogenih organizama, sjemena korova i osiguranja sigurne primjene digestata kao gnojiva.



Slika 40: Centralizirano postrojenje za ko-digestiju

Unos supstrata u digestor je kontinuiran, a količina organske tvari koja ulazi u digestor jednaka je količini tvari koja napušta digestor u preciznim vremenskim razmacima. Prerađeni digestat se sustavom cijevi transportira u spremnike. U većini slučajeva spremnici su pokriveni s membranom koja ne propušta plin. U spremnicima digestata naknadno se oslobađaju dodatne količine bioplina na nižim temperaturama (do 15% od ukupne količine). Ovaj bioplin prikuplja se s bioplinom proizvedenim u digestoru. Proizvedeni digestat analizira se i definira s obzirom na sadržaj hraniva (suha organska tvar, hlapljive čvrste tvari, natrij, fosfor, kalij, pH) te odvozi na polja, odnosno do spremnika digestata na poljima.

Centralizirani sustav za ko-digestiju predstavlja integrirani sustav za proizvodnju energije iz obnovljivih izvora uz zbrinjavanje organskog otpada i recikliranje hraniva. Ovakvo postrojenje ima brojne pozitivne učinke na okoliš i ostvarenje dodatnih prihoda za poljoprivrednike, operatere bioplinskih postrojenja i cjelokupno društvo: [5]

- jeftino i po okoliš neškodljivo recikliranje stajskog gnoja i organskog otpada
- proizvodnja energije iz obnovljivih izvora
- smanjenje emisija stakleničkih plinova u atmosferu
- poboljšanje sanitarnih uvjeta kroz sanitarnu obradu digestata
- poboljšanje učinkovitosti gnojiva (hraniva)
- smanjenje pojave neugodnih mirisa i insekata
- ekonomska korist za poljoprivrednike



### 3.3.2 Postrojenja za obradu otpadnih voda

AD je široko rasprostranjena metoda za obradu primarnih i sekundarnih muljeva nastalih aerobnom obradom otpadnih voda, slika 41. Ovaj sustav se primjenjuje u mnogo razvijenih zemalja u kombinaciji s primjenom naprednih tehnologija za pročišćavanje komunalnih otpadnih voda. AD se primjenjuje radi stabilizacije i smanjenja konačne količine otpadnog mulja. Tehnologija tretiranja otpadnih muljeva AD dobro je razvijena. Većina inženjerskih tvrtki koje provode obradu otpadnih voda ima kapaciteta i za primjenu AD.

Tekući ostatak se može koristiti kao gnojivo na poljoprivrednim površinama ili za proizvodnju energije spaljivanjem. U nekim zemljama muljevi se odlažu na odlagališta otpada. Ovakva praksa negativno utječe na okoliš radi procjeđivanja hranjivih tvari u podzemne vode i emisija onečišćujućih tvari u atmosferu te je stoga zabranjena u većini europskih zemalja. [5]



Slika 41: Postrojenje za obradu otpadnih voda

### 3.3.3 Postrojenja za obradu krutog komunalnog otpada

U velikom broju zemalja kruti komunalni otpad se prikuplja te spaljuje u velikim spalionicama ili odlaže na odlagališta otpada. Ovakva praksa je zapravo gubitak energije i hranjivih tvari jer se organska frakcija otpada može izdvojiti i iskoristiti kao supstrat za AD. Čak se i nesortirani otpad može procesirati i zatim koristiti za proizvodnju bioplina.

Posljednjih godina razdvajanje i recikliranje otpada privlači pozornost. Razdvajanje krutog komunalnog otpada omogućuje naprednije recikliranje pojedinih frakcija prije konačnog odlaganja. Poznavanje porijekla organskog otpada važno je za određivanje najprikladnije metode obrade.

Korištenje organskog dijela komunalnog otpada za proizvodnju bioplina ima veliki potencijal. Diljem svijeta radi nekoliko stotina postrojenja koja kao supstrat koriste odvojeno prikupljenu organsku frakciju komunalnog otpada. Cilj je promijeniti uobičajeni tijek organskog komunalnog otpada, odnosno odlaganje ili spaljivanje zamijeniti recikliranjem i vraćanjem dijela hranjivih tvari u sektor poljoprivrede. [5]

### 3.3.4 Industrijska postrojenja za proizvodnju bioplina

Obrada industrijskog otpada organskog porijekla i otpadnih voda provodi se anaerobnim procesima više od stotinu godina. Danas je AD standardna tehnologija za obradu otpadnih voda iz različitih industrija, osobito iz industrije prerade hrane, poljoprivrednih proizvoda i farmaceutske industrije. AD se može koristiti i kao obrada koja prethodi konačnom odlaganju na za to predviđeno odlagalište. Zahvaljujući napretku tehnologije, razrijeđene industrijske otpadne vode također mogu biti digestirane. [5]

Metodu AD za tretman industrijskih otpadnih voda koriste različite industrije:

- industrija prerade hrane
- industrija pića
- industrijski proizvodi

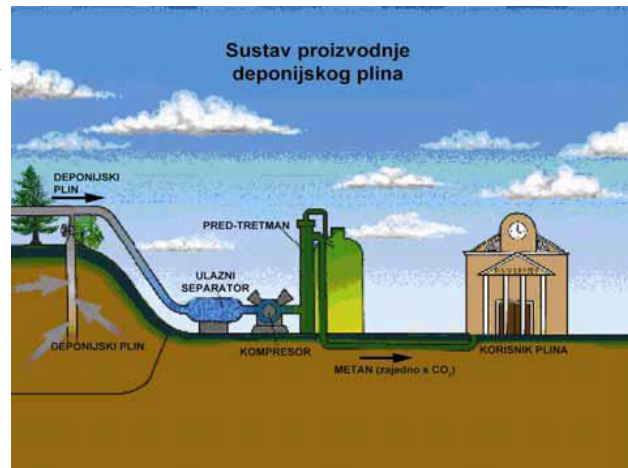
Industrijska bioplinska postrojenja imaju niz prednosti za društvo i uključene industrije:

- dodana vrijednost ostvaruje se vraćanjem dijela hranjivih tvari u tlo, a troškovi odlaganja otpada se smanjuju
- proizvedeni bioplin koristi se za proizvodnju energije
- učinkovito tretiranje otpada doprinosi „zelenom“ imidžu kompanije

### 3.3.5 Proizvodnja deponijskog plina

Odlagališta otpada se mogu smatrati velikim anaerobnim postrojenjima s razlikom što je kod njih proces razgradnje manje kontinuiran i ovisi o starosti odloženog otpada. Prikupljanje deponijskog plina od esencijalne je važnosti za zaštitu okoliša, uglavnom zbog smanjenja emisija metana i ostalih plinova koji nastaju na odlagalištima otpada. Deponijski plin je jeftin izvor energije, sastavom je jako sličan bioplinu proizvedenom AD u bioplinskim postrojenjima (50-70% metana, 30-50% ugljikovog dioksida). Deponijski plin može sadržavati

toksične plinove koji potječu od razgradnje otpada. Prikupljanje deponijskog plina moguće je optimirati sustavnim upravljanjem koje se sastoji od usitnjavanja otpada, kruženjem organske frakcije otpada i tretiranjem odlagališta kao bioreaktora. Deponijski bioreaktor, slika 42 je kontrolirano odlagalište, projektirano na način da se ubrza konverzija krutog otpada u metan. Odlagalište je obično razdvojeno na više manjih dijelova – ćelija i opskrbljeno je sustavom za prikupljanje eluata s dna ćelija. Prikupljeni eluat se sustavom cijevi odvodi natrag na površinu i distribuira po ćelijama. Na taj se način odlagalište transformira u veliki digestor krute tvari. Prikupljanje deponijskog plina doprinosi bržoj stabilizaciji odlagališta i stvaranju prihoda iz upotrebe plina. Radi udaljenosti odlagališta od naselja i industrijskih zona proizvedeni deponijski plin najčešće se koristi za proizvodnju električne energije. [5]

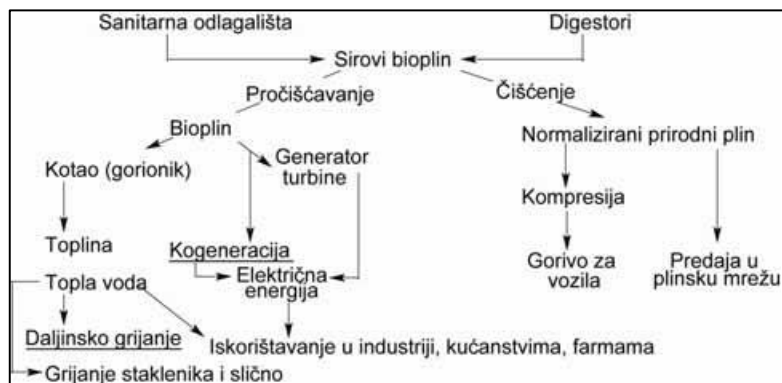


Slika 42: Sustav za prikupljanje i iskorištavanje deponijskog plina

Deponijski bioreaktor, slika 42 je kontrolirano odlagalište, projektirano na način da se ubrza konverzija krutog otpada u metan. Odlagalište je obično razdvojeno na više manjih dijelova – ćelija i opskrbljeno je sustavom za prikupljanje eluata s dna ćelija. Prikupljeni eluat se sustavom cijevi odvodi natrag na površinu i distribuira po ćelijama. Na taj se način odlagalište transformira u veliki digestor krute tvari. Prikupljanje deponijskog plina doprinosi bržoj stabilizaciji odlagališta i stvaranju prihoda iz upotrebe plina. Radi udaljenosti odlagališta od naselja i industrijskih zona proizvedeni deponijski plin najčešće se koristi za proizvodnju električne energije. [5]

### 3.4 Upotreba bioplina

Bioplin se može koristiti za različite energetske potrebe ovisno o prirodi izvora i lokalnom potražnjom za specifičnim vrstama energije. Bioplin se najčešće koristi za proizvodnju toplinske energije direktnim izgaranjem, proizvodnju električne energije putem energetskih ćelija ili u mikro turbinama te proizvodnju topline i električne energije u kogeneracijskim postrojenjima ili pak kao pogonsko gorivo za vozila, slika 43. [5]



Slika 43: Pregled mogućnosti korištenja bioplina

### 3.4.1 Svojstva bioplina

Svojstva i sastav bioplina, tablica 6, ovise o tipu supstrata, načinu proizvodnje (vrsti postrojenja), temperaturi na kojoj se odvijao proces, trajanju retencije, volumenu digestora i ostalim čimbenicima. Energetska vrijednost bioplina nalazi se kemijski vezana u metanu. Prosječna toplinska vrijednost bioplina je oko 21 MJ/Nm<sup>3</sup>, prosječna gustoća iznosi 1,22 kg/Nm<sup>3</sup> (s 50% udjela metana), a težina je slična zraku (1,29 kg/Nm<sup>3</sup>). [5]

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

Tablica 6: Sastav bioplina

Prinos metana u procesu AD ovisi o sadržaju bjelančevina, masti i ugljikohidrata, tablica 7.

Supstrat	l plina / kg suhe tvari	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
Bjelančevine	700	70-71	29-30
Masti	1200 do 1250	67-68	32-33
Ugljikohidrati	790 do 800	50	50

Tablica 7: Prosječni teoretski prinos plina

### 3.4.2 Direktno izgaranje i upotreba bioplina za proizvodnju toplinske energije

Najjednostavniji i najrašireniji način korištenja bioplina je direktno izgaranje bioplina u kotlovima ili na gorionicima. Ovakav način primjene uobičajen je za bioplin proizveden u malim digestorima obiteljskog tipa. Primjenjuje direktno izgaranje u gorionicima predviđenim za prirodni plin. Za proizvodnju topline bioplin se može spaljivati na mjestu proizvodnje ili se plinovodima transportirati do krajnjih korisnika. Bioplin nije potrebno pročišćavati kod proizvodnje topline jer kontaminacija nečistoćama do određene razine ne predstavlja ograničenje, kao što je to slučaj za druge načine primjene. No, prije upotrebe bioplin prolazi proces kondenzacije, eliminacije čestica, kompresije, hlađenja i sušenja. [5]

### 3.4.3 Kogeneracijska proizvodnja toplinske i električne energije

Kogeneracijska proizvodnja toplinske i električne energije smatra se vrlo učinkovitim načinom korištenja bioplina. Prije korištenja u kogeneracijskim postrojenjima bioplin se suši i kondicionira. Većina plinskih motora ima ograničenja s obzirom na sadržaj sumporovodika, halogenih ugljikohidrata i siloksana koji se nalaze u neobrađenom bioplinu. Stupanj iskoristivosti modernih kogeneracijskih generatora je do 90 posto, pri čemu proizvodnja električne energije iznosi 35, a toplinske 65 posto.

Ko-generacijska postrojenja na bioplin su najčešće termoelektrane blokovskog tipa (BTE) s motorima na izgaranje koji su povezani s generatorom. Motor generatora može biti plinski-otto motor, plinski-dizel motor ili plinski-dizel motor s pilot paljenjem. Alternativa spomenutim vrstama motora su plinske mikroturbine, Stirlingovi motori i gorivne ćelije. Ove su tehnologije još u razvoju ili u fazi izrade prototipa. Svi načini primjene kogeneracija detaljnije su opisani u sljedećim poglavljima.

Iskorištavanje proizvedene toplinske energije važan je parametar za energetska i ekonomsku učinkovitost bioplinskog postrojenja. Proizvedena toplinska energija se djelomično koristi za grijanje digestora, a otprilike dvije trećine ukupne proizvedene energije može se koristiti za druge potrebe. Danas je iskorištavanje i toplinske energije obavezno iz ekonomskih razloga jer zbog porasta cijena, kao na primjer cijene kukuruza, za mnoga postrojenja prodaja samo električne energije nije dovoljna za ekonomsku održivost. Stoga radi što veće učinkovitosti postrojenja i ostvarivanja održive profitabilnosti, na tržište treba plasirati obje vrste energije.

Toplinska energija se može koristiti za potrebe industrije, poljoprivrede (zagrijavanje plastenika) ili grijanje različitih vrsta objekata. Tvornice i industrijska postrojenja, ovisno o karakteristikama proizvodnje, obično imaju stalnu potrebu za toplinskom energijom tijekom cijele godine pa su pogodne za njezin plasman. Upotreba toplinske energije iz bioplinskog postrojenja u sustavu centralnog grijanja druga je opcija, ali potražnja nije stalna: tijekom zime potražnja je velika dok je ljeti mala. Toplinsku energiju iz bioplinskih postrojenja je moguće koristiti u sušionicama drvene građe, drvene sječke ili za separaciju digestata. Konačno, može se koristiti i u kombiniranim sustavim grijanja i hlađenja. Ovaj proces koristi se u hladnjacima i rashladnim uređajima. [5]



#### 3.4.4 Proizvodnja biometana (dorada/pročišćavanje bioplina)

Kada se bioplin plasira u sustav distribucijske plinske mreže ili kada se koristi kao pogonsko gorivo za vozila, potrebno ga je dodatno obraditi i prilagoditi. Prilagodba bioplina podrazumijeva uklanjanje iz njega ugljikovog dioksida i sumpora. Koncentracija metana u bioplinu uobičajeno iznosi između 50-75 posto. Da bi bioplin bio pogodan za plasman u distribucijski sustav plina koncentracija metana mora biti najmanje 95 posto. Ovaj postupak naziva se dorada (pročišćavanje) bioplina u biometan. Postoji nekoliko tehnologija koje se koriste za izdvajanje nečistoća iz bioplina i povećavanje udjela metana u bioplinu.

Uklanjanje ugljikovog dioksida mora se provesti do razine Wobbeovog indeksa plina. Uklanjanjem ugljikovog dioksida uklanja se i manji dio metana. Budući da je staklenički potencijal metana 25 puta veći od potencijala ugljikovog dioksida, iz ekoloških i ekonomskih razloga je važno smanjiti maksimalno gubitke metana. Za uklanjanje ugljikovog dioksida koristi se nekoliko različitih metoda od kojih su najčešće apsorpcijski proces (otapanje u vodi i otapanje pomoću organskih otapala) i adsorpcijski proces (adsorpcija pod tlakom). Ostale metode, koje nisu tako uobičajene su metoda separacije kroz membranu te kriogena separacija. Ukupni trošak dorade bioplina sastoji se od troškova ulaganja te troškova rada i održavanja postrojenja. Troškovi ulaganja u postrojenje za doradu bioplina u transportno gorivo ovisi o nekoliko čimbenika, pri čemu je najvažniji veličina postrojenja. Investicijski troškovi rastu s povećanjem kapaciteta postrojenja, no troškovi po jedinici kapaciteta su manji za velika postrojenja u odnosu na mala postrojenja. Postupak dorade bioplina u transportno gorivo vrlo je složen i skup postupak, a najkompleksniji njegov dio je kompletno uklanjanje ugljikovog dioksida. [5]

#### 3.4.4.1 Bioplin kao transportno gorivo

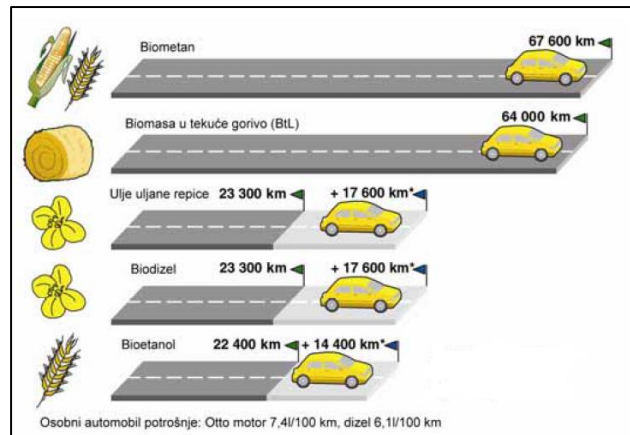
Korištenje biometana u transportnom sektoru ima veliki potencijal i potencijalno značajne socio-ekonomske koristi. Broj privatnih vozila, vozila u javnom prometu i kamiona koji koriste plinsko gorivo je u značajnom porastu. Biometan se u vozilima može koristiti na isti način kao i prirodni plin. Sve je veći broj europskih gradova koji zamjenjuju gradske autobuse na dizelsko gorivo s onima koji koriste biometan. Velik broj osobnih automobila pogonjenih plinom su zapravo prerađena vozila, koja su opremljena spremnikom za stlačeni plin u prtljažniku i sustavom za dovod plina, kao dopunom sustavu za fosilna goriva.

Vozila na plin su optimizirana za učinkovitiju potrošnju goriva i prikladniji smještaj plinskih cilindara kako se ne bi izgubio prostor prtljažnika. Spremnici za gorivo izrađeni su od željeza, ili kompozitnih aluminijskih materijala, a komprimirani metan u njima se nalazi pod tlakom od 200 do 250 bara.

Kamioni i teški radni strojevi mogu biti prilagođeni samo na plinski pogon, a u nekim slučajevima mogu se koristiti motori na „dvojno gorivo“, tzv. dualni motori. Dualni motori koriste dizelski sustav ubrizgavanja plina, pri čemu se zapaljenje plina postiže ubrizgavanjem male količine dizelskog ulja, tzv. pilot spreja. Ovakva vrsta motora zahtjeva manje promjena, nego što je slučaj kod konverzije na čisti plin, a pri vožnji zadržava karakteristike dizelskog motora. No, emisija onečišćujućih tvari u zrak iz dualnih motora nije tako povoljna kao kod plinskih motora, a po tehnološkim karakteristikama oni predstavljaju kompromis između Otto i dizelskog motora.

Vozila pogonjena biometanom imaju značajne prednosti u usporedbi s ekvivalentnim vozilima na benzinsko ili dizelsko gorivo. Ukupna emisija ugljikovog dioksida je značajno manja, što ovisi i o sirovini za proizvodnju i načinu proizvodnje električne energije (iz fosilnih goriva ili obnovljivih izvora) koja se koriste za nadogradnju i kompresiju plina. Emisija čestica i čađe je također značajno smanjena, čak i u usporedbi s vrlo naprednim dizelskim motorima opremljenim filtrima za čestice. Emisija dušikovih oksida (NO<sub>x</sub>) i nemetanskih ugljikohidrata (NMHC) je, također, značajno manja nego u slučaju motora pogonjenih fosilnim gorivima. [5]

U usporedbi s drugim biogorivima smatra se da doradeni bioplin (biometan) ima najveći potencijal kao buduće prihvatljivo gorivo za vozila, koje je najpovoljnije za okoliš. Na slici 44 prikazana je usporedba transportnih biogoriva po mogućoj prijeđenoj udaljenosti prilikom potrošnje biogoriva proizvedenog na jednom hektaru obradivog zemljišta. Potencijal biometana je veći ukoliko se kao sirovina koristi organski otpad umjesto energetskih usjeva. [5]



Slika 44: Usporedni prikaz duljine kretanja u km osobnog automobila

#### 3.4.4.2 Biometan za injektiranje u plinsku distribucijsku mrežu

Dorađeni bioplin nakon što je komprimiran na razinu tlaka plinske mreže može se plasirati i distribuirati sustavom plinske mreže. Postoji nekoliko prednosti korištenja plinske mreže za distribuciju biometana. Jedna od njih je činjenica da plinska mreža povezuje mjesto proizvodnje biometana, koje je obično locirano u ruralnom području, s područjem gušće naseljenosti. Na ovaj način je omogućen pristup novim potrošačima, a ostvaruje se i mogućnost povećanja proizvodnje bioplina u udaljenim područjima, koja neće biti opterećena brigom o plasmanu i iskorištavanju otpadne toplinske energije. Injektiranje bioplina u plinsku mrežu znači da bioplinsko postrojenje treba samo malu ko-generacijsku jedinicu za energiju procesa ili gorionik na bioplin.

Kako bi se izbjegao utjecaj na mjerenje potrošnje i korištenje plina uveden je Wobbe indeks. U najvećem broju slučajeva standarde je lako zadovoljiti postojećim procesima dorade bioplina, ali u nekim slučajevima deponijski plin nije moguće dograditi na zadovoljavajuću kvalitetu radi visokog sadržaja dušika.

Glavno ograničenje prilikom plasmana biometana u mrežu su visoki troškovi dorade bioplina i povezivanje na mrežu. Plasiranje u plinsku mrežu ograničeno je na lokacije postrojenja koja proizvode biometan zadovoljavajuće kvalitete i na postrojenja za doradu, koja moraju biti smještena u blizini plinske mreže. [5]

### 3.4.4.3 Ugljikov dioksid i metan kao kemijski proizvodi

Proizvodnja čistog metana i CO<sub>2</sub> iz bioplina je alternativa proizvodnji ovih spojeva iz fosilnih izvora. Ugljikov dioksid i metan važne su tvari koje se koriste u kemijskoj industriji. Čisti CO<sub>2</sub> se koristi u proizvodnji polikarbonata, suhog leda ili za površinsku obradu (pjeskarenje s ugljikovim dioksidom). CO<sub>2</sub> iz bioplina je moguće koristiti i u poljoprivredi npr. kao gnojivo u stakleničkoj proizvodnji s time da se mora voditi računa o emisijama sumpora. [5]

#### 4. SAŽETAK

Biodizel neće drastično smanjiti potražnju za fosilnim dizelom, ali bi mogao doprinijeti boljoj kvaliteti zraka u naseljenim područjima i smanjiti ovisnost o uvozu nafte. Korist ima i zajednica pošto se sve lokalno prerađuje. Uvijek voditi rasprava dali proizvoditi gorivo iz hrane ili tu hranu koristiti za prehranu. Bioplin neće dramatično promijeniti strukturu energetske izvora, ali će značajno doprinijeti higijeni okoline uklanjajući odbačene organske tvari izložene truljenju, kod čega će se dio zarobljene primarne energije vratiti, smanjujući pritom štetne emisije stakleničkih plinova. Bioplin ima potencijal koristiti se na deponijskim odlagalištima, pošto se oni ne mogu iskoristiti na drugi način možemo koristiti metan koji se oslobađa.

## Literatura:

- [1] <http://articles.extension.org/pages/28783/biodiesel-table-of-contents>
- [2] Kelly Stange; EU Biofuels Annual, Hag, 2015
- [3] Thomas Clifford, Dean Millar, David Parish, Neill Wood; Design of a containerised biodiesel production plant, Univesrsity of Exeter, 2008
- [4] Nghi T. Nguyen; Optimization of Biodiesel Production Plants, University of Nebraska, 2012
- [5] Teodorita Al Seadi, Dominik Rutz, Heinz Prassl, Michael Köttner, Tobias Finsterwalder, Silke Volk, Rainer Janssen; Biogas handbook, Denmark, 2008