

Matematički model procesa kodigestije sirutke i goveđe gnojovke

Gojun, Martin

Master's thesis / Diplomski rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:707846>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-07**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Martin Gojun

**MATEMATIČKI MODEL PROCESA KODIGESTIJE SIRUTKE I
GOVEĐE GNOJOVKE**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Bruno Zelić

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Bruno Zelić

prof. dr. sc. Gordana Matijašić

izv. prof. dr. sc. Zvezdana Findrik Blažević

Zagreb, rujan 2017.

Velika hvala asistentici dr. sc. Ani Jurinjak Tušek sa Prehrambeno – biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu na strpljenju i svim savjetima vezanim uz matematičko modeliranje procesa.

Velika hvala i mentoru prof. dr. sc. Bruni Zeliću na strpljenju i savjetima ne samo na ovome radu nego i za kvalitetnu suradnju tijekom cijelog studija.

Hvala mojoj obitelji na potpori tijekom cijelog studiranja, bez vas sve ovo ne bi bilo moguće.

Hvala Fakultetu što potiče akademski rast i ambiciju studenata, vjerujem da su me pravilno usmjerili i da sam spreman za tržište rata.

Fakultet su prije svega studenti, hvala njima što su prepoznali moju ambiciju da svima poboljšam studiranje, bila mi je čast voditi vas i biti vaš predsjednik.

SAŽETAK

Anaerobna razgradnja (digestija) učinkovita je i ekološki prihvatljiva tehnologija oporabe energije iz biorazgradivog organskog otpada. Osnovni produkt procesa anaerobne razgradnje je bioplin, a proces se u pravilu provodi tako da se kao izvor biorazgradivog organskog otpada upotrebljavaju dva ili više različitih supstrata te u tom slučaju govorimo o kodigestiji. Uobičajeni supstrati u procesu anaerobne digestije koja se provodi u svrhu proizvodnje bioplina su poljoprivredni otpad, otpad iz stočarstva te u zadnje vrijeme možda i najzanimljiviji supstrat – biorazgradiva frakcija komunalnog otpada.

U ovom radu analiziran je matematički model procesa kodigestije sirutke i goveđe gnojovke. Ovaj matematički model procesa uzima u obzir specifičan sastav supstrata koji se sastoji od ugljikohidrata, proteina i lipida. Kinetika biokemijskih procesa koji se provode tijekom hidrolize celuloze, proteina i lipida opisana je kinetičkim izrazima za reakciju prvog reda. Kinetika biotransformacija tijekom acidogeneze (fermentacije) šećera i aminokiselina, acetogeneze (anaerobne oksidacije) dugolančanih masnih kiselina, acetogeneze hlapivih masnih kiselina, metanogeneze octene kiseline i metanogeneze vodika opisana je pomoću nestrukturnog Monodovog modela, uključujući razne inhibicijske učinke.

Rezultirajući matematički model procesa numerički je riješen pomoću programskog paketa Wolfram *Mathematica* 10.0. Rezultati simulacije matematičkog modela procesa korišteni su za predviđanje dinamičke promjene koncentracije metana u bioplina, a metan je izabran kao mjerodavna komponenta jer ima najveći udio u sastavu bioplina dobivenom kodigestijom iz sirutke i goveđe gnojovke.

Za određivanje stupnja nesigurnosti predmetnoga kompleksnoga matematičkog modela procesa korištene su metode analize osjetljivosti. Metodama analize osjetljivosti, koje mogu biti lokalne i globalne, određuje se u kolikoj mjeri neodređenost ulaznih čimbenika utječe na neodređenost izlaznih čimbenika matematičkog modela procesa.

Analize osjetljivosti matematičkog modela procesa razgradnje sirutke i goveđe gnojovke pokazale su da u pravilu samo jedan kinetički parametar ima dominantan utjecaj na koncentraciju supstrata i brzinu reakcija pojedinih faza anaerobnog procesa.

Ključne riječi: anaerobna razgradnja, kodigestija, matematičko modeliranje procesa, lokalna osjetljivost, globalna osjetljivost

ABSTRACT

Anaerobic digestion (digestion) is an efficient and environmentally acceptable energy recovery technology where biodegradable organic waste was used as a substrate. The basic product of the anaerobic digestion process is biogas, and the process is generally carried out by using two or more different substrates. In this case we are talking about the codigestion. The conventional substrates in the anaerobic digestion process that are being carried out for the purpose of biogas production are agricultural waste, cattle-breeding waste, and the most interesting one - biodegradable fraction of municipal waste.

In this work a mathematical model of the codigestion process of whey and cow manure has been studied. The model takes into account the specific composition of the substrate, which consists of carbohydrates, proteins and lipids. The kinetics of biochemical processes that are carried out during the hydrolysis of cellulose, proteins and lipids are described by kinetic terms for the first order reaction. Kinetics of biotransformation during acidogenesis (fermentation) of sugar and amino acids, acetogenesis (anaerobic oxidation) of long-chain fatty acids, acetogenesis of volatile acids, acetic acid methanogenesis and hydrogen methanogenesis are described by a non-structural Monod model, including various inhibitory effects.

The resulting mathematical model of the process is numerically solved using the Wolfram *Mathematica* 10.0 software package. The results of the simulation of the mathematical model of the process were used to predict the dynamic change of methane concentration in the biogas. Methane was chosen as the relevant component because it has the largest fraction of biogas produced by codigestion of whey and cow manure.

Sensitivity analysis methods were used to determine the degree of uncertainty of the complex mathematical model of the process analyzed in this study. Sensitivity analysis methods, which can be local and global, determine to what extent the uncertainty of input factors affects the uncertainty of the output factors of the mathematical model of the process.

Based on the simulation of anaerobic codigestion of whey and cow manure, sensitivity analysis was performed. The analysis have shown that mainly the change in the value of a single kinetic parameter affects the substrate concentration and the rate of reaction.

Keywords: anaerobic degradation, codigestion, mathematical modeling of processes, local sensitivity, global sensitivity

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Proces anaerobne razgradnje	3
2.2. Faze procesa anaerobne razgradnje	4
2.3. Parametri koji utječu na proces anaerobne razgradnje	6
2.3.1. Vrsta i sastav supstrata	6
2.3.2. pH-vrijednost.....	7
2.3.3. Temperatura	8
2.3.4. Toksične ili inhibirajuće komponente	8
2.3.5. Brzina unosa tvari u reaktor	8
2.3.6. Hidrauličko vrijeme zadržavanja.....	9
2.4. Matematičko modeliranje bioprocasa.....	9
2.4.1. Makro-kinetičke značajke bioreaktora za anaerobnu razgradnju	10
2.4.2. Kinetički modeli procesa anaerobne razgradnje.....	12
3. MODELIRANJE PROCESA KODIGESTIJE SIRUTKE I GOVEĐE GNOJOVKE	14
3.1. Kinetički model procesa kodigestije sirutke i goveđe gnojovke	14
3.2. Bilance tvari u kotlastom reaktoru	17
4. METODE	18
4.1. Programski paket Wolfram <i>Mathematica</i> 10.0	18
4.2. Analiza osjetljivosti.....	19
4.2.1. Analiza lokalne osjetljivosti	19
4.2.2. Analiza globalne osjetljivosti	20
5. REZULTATI	22
5.1. Rezultati simulacija matematičkog modela procesa proizvodnje bioplina na različitim supstratima	22
5.2. Analiza lokalne osjetljivosti	26
5.3. Analiza globalne osjetljivosti	34
5.3.1. Globalne osjetljivosti koncentracija komponenata kinetičkog modela kodigestije sirutke i goveđe gnojovke	34
5.3.2. Globalne osjetljivosti reakcija kinetičkog modela kodigestije sirutke i goveđe gnojovke.....	36
6. ZAKLJUČAK.....	39
7. LITERATURA	40
8. PRILOZI.....	43
Prilog 1. Popis simbola.....	43
Prilog 2. Popis skraćena	43
Prilog 3. Matematički kod jednog primjera simulacije matematičkog modela procesa u programskom paketu Wolfram <i>Mathematica</i> 10.0.....	44
Prilog 4. Tablice kinetičkih parametara, reakcija i koncentracija spojeva s pripadajućim oznakama.....	47
ŽIVOTOPIS	49

1. UVOD

Obnovljivi izvori energije u današnjem sustavu energetike i energetske opskrbe zauzimaju sve veći udio tijekom stalnog napretka tehnologija iskorištavanja alternativnih energetske izvora. Razvoj alternativnih i obnovljivih izvora energije nužan je zbog sve manje količine primarnih, fosilnih izvora energije i povećanih zahtjeva za zaštitom okoliša. Za razliku od fosilnih goriva, sagorijevanjem bioplina u atmosferu ispušta se samo onoliko CO₂ koliko je uskladišteno u biljkama tijekom njihova rasta. Na taj način se korištenjem bioplina može gotovo potpuno zatvoriti kružni ciklus ugljika u prirodi. Korištenjem bioplina smanjuju se emisije, što rezultira prije svega smanjenjem koncentracije CO₂ u atmosferi, a time, posljedično, pomaže i u borbi protiv globalnog zatopljenja. Upotrebom bioplina kao goriva smanjuju se emisije i ostalih stakleničkih plinova, poput metana i dušikovih oksida, iz netretiranoga stajskog gnojiva.^{1,2}

Proizvodnja bioplina kao posljedica procesa anaerobne razgradnje prepoznata je kao učinkovita i ekološki prihvatljiva tehnologija dobivanja energije iz biorazgradivog organskog otpada. Anaerobna razgradnja je složen proces koji se provodi tijekom četiriju faza: hidrolize, acidogeneze, acetogeneze i metanogeneze. Kodigestija je proces anaerobne obrade smjese najmanje dvaju supstrata. Takav proces se koristi kako bi se povećala učinkovitost anaerobne razgradnje.³

Mljekarska industrija generira otpadne vode u kojima najveće organsko opterećenje predstavlja sirutka zbog velikog sadržaja organske tvari. Goveda gnojovka sadrži neotopljene i otopljene organske tvari kao što su ugljikohidrati, lipidi i proteini te anorganske spojeve što uvjetuje njezinu slabu anaerobnu biorazgradivost. Kodigestijom sirutke kao lako razgradivog supstrata s goveđom gnojovkom povećava se proizvodnja bioplina u usporedbi s procesom u kojem je anaerobnoj razgradnji podvrgnuta gnojovka kao jedini supstrat.³

Cijeli niz parametara utječe na proces anaerobne razgradnje kao što su vrsta i sastav supstrata,⁴ pH-vrijednost,⁵ prisustvo toksičnih ili inhibirajućih komponenata,⁶ temperatura,⁷ brzina unosa organske tvari u reaktor te hidrauličko vrijeme zadržavanja.⁸

Matematičko modeliranje procesa uz uporabu računala omogućuje matematičko opisivanje biokemijskih reakcijskih sustava i prijenosa molekula.⁹ Matematičko modeliranje procesa uvelike olakšava vođenje biotehnološkog procesa zbog svoje primjene u analizi procesa, projektiranju, nadzoru procesa, optimiranju, osiguravanju kakvoće proizvoda, razvoja novih proizvoda i zaštiti okoliša. Rezultati simulacija matematičkih modela procesa anaerobne

razgradnje koriste se za predviđanje brzine potrošnje supstrata, brzine nastajanja metana, sastava bioplina i ostale procesne veličine kojima se osigurava stabilnost procesa.¹⁰

Zbog velike složenosti procesa anaerobne razgradnje za njezin opis se koriste matematički modeli koji opisuju dinamičke interakcije između fizikalnih i bioloških mehanizama procesa. Primjena matematičkih modela u vođenju procesa pridonosi stabilnosti sustava, a rezultati simulacija matematičkih modela procesa kojima je valjanost provjerena pokusima u laboratorijskom i poluindustrijskom mjerilu nezamjenjiv su alat u optimiranju i projektiranju industrijskih procesa.

U ovome radu provedeno je matematičko modeliranje procesa kodigestije sirutke i goveđe gnojovke. U svrhu izrade simulacije procesa proizvodnje metana kodigestijom sirutke i goveđe gnojovke korišten je kinetički model koji se temelji na radu Gelegenisa i sur.¹¹ Pojednostavljena shema reakcijskog sustava¹² i kinetičke konstante korištene za modeliranje procesa kodigestije preuzete su iz postojećih modela dostupnih u literaturi.^{13,14,15,16}

Simulacija matematičkog modela procesa anaerobne kodigestije sirutke i goveđe gnojovke provedena je pomoću programskog paketa Wolfram *Mathematica* 10.0 koji je korišten za numeričko rješavanje sustava diferencijalnih jednažbi – matematički model procesa.

Primijenjena je analiza osjetljivosti matematičkog modela procesa kako bi se pronašli rasponi odstupanja čimbenika kompatibilnih s dominantnom alternativom. Ovakva analiza pokazuje koliko se podaci problema mogu promijeniti bez narušavanja postavljenog modela.¹⁶ U ovu svrhu provedene su dvije vrste analiza osjetljivosti: lokalna i globalna.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Proces anaerobne razgradnje

Anaerobna razgradnja (digestija) sustav je biokemijskih procesa putem kojeg mikroorganizmi bez prisustva kisika razgrađuju biorazgradivi organski supstrat, uz proizvodnju bioplina i digestata.¹⁷

Bioplin kao gorivi plin smjesa je plinova u kojoj većinski udio ima metan, uz izraženiji udio ugljikovog dioksida. Digestat, kao ostatak supstrata nastao tijekom procesa anaerobne razgradnje, važan je zato što je bogat hranjivim tvarima, a ovisno o organskom supstratu koji se koristi u procesu digestije, može biti korisna sirovina, ali i predstavljati problem u slučaju kada, primjerice, sadrži povećan udio teških metala te ga je potrebno odložiti. Kako je već spomenuto, anaerobna razgradnja kojom se dobiva bioplin je sustav procesa tijekom kojih se inicijalni supstrat razlaže na jednostavnije spojeve, sve do nastanka bioplina. Proces anaerobne razgradnje organskog supstrata može se podijeliti u šest podfaza:

- hidroliza celuloze, lipida i proteina,
- fermentacija šećera i aminokiselina (acidogeneza),
- anaerobna oksidacija dugolančanih masnih kiselina,
- acetogeneza,
- metanogeneza na octenoj kiselini,
- metanogeneza na vodiku.¹²

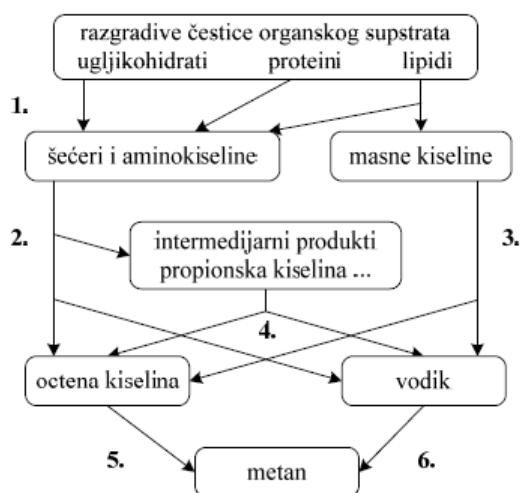
Tijekom procesa anaerobne razgradnje navedene faze ne odvijaju se serijski, jedna za drugom, nego se može reći da reakcije svake od faza djeluju u nizu međusobno povezanih usporednih koraka. Za vođenje i dimenzioniranje ovakvog procesa nije dovoljno poznavati samo procesne i tehnološke parametre nego i mikrobiološke te biokemijske čimbenike koji na njega utječu.

Kodigestija je definirana kao anaerobna obrada smjese najmanje dviju različitih vrsta otpada kako bi se povećala učinkovitost procesa anaerobne digestije. Glavni problem kod procesa kodigestije predstavlja uravnotežavanje nekih procesnih parametara kao što su: makro- i mikronutrijenti, C:N omjer, pH-vrijednost, inhibirajući i toksični utjecaj.¹⁸

Često je alkalitet najznačajniji parametar u anaerobnim procesima. Glavna prednost kodigestije je podešavanje alkaliteta korištenjem smjese u kojoj jedan supstrat ima nižu, a jedan višu pH-

vrijednost. Tako nema potrebe za korištenjem dodatnih kemikalija u procesu (povećavaju troškove, ali i negativno utječu na okoliš).¹¹

Pojednostavljena shema reakcijskog sustava kojom se može opisati proces anaerobne razgradnje prikazana je na slici 2.1.



Slika 2.1. Shema reakcijskog sustava¹² procesa anaerobne razgradnje (digestije) (1. hidroliza; 2. fermentacija; 3. anaerobna oksidacija; 4. acetogeneza; 5. metanogeneza na octenoj kiselini; 6. metanogeneza na vodik)

2.2. Faze procesa anaerobne razgradnje

Bakterije, kao glavni pokretači razgradnje organskog supstrata u jednostavnije produkte, nisu primjenjive na organski supstrat ako nije preveden u pogodno stanje za razgradnju, odnosno ako organski supstrat nije raspoloživ kao topljivi polimer ili monomer. Stoga je hidroliza prvi korak razgradnje u kojoj iz polimera (proteini, ugljikohidrati, lipidi) nastaju jednostavniji i topljivi spojevi (šećeri, aminokiseline i masne kiseline).¹⁹

Hidroliza

Hidroliza je razgradnja biopolimera na jednostavnije spojeve koja se odvija uz prisustvo enzima koje proizvode bakterije, što je prikazano pojednostavljenim reakcijama 2.1.-2.3.



Brzina reakcije hidrolize ovisi o nekoliko čimbenika: koncentraciji biomase, proizvodnji enzima, adsorpciji (jedan od podprocesa hidrolize), obliku, površini i veličini čestica supstrata.²⁰

Utvrđeno je da je hidroliza najsporiji stupanj procesa anaerobne razgradnje, što znači da ona najviše utječe na brzinu ukupnog procesa.²¹

Acidogeneza

Procesom acidogeneze, koja se naziva i fermentacija, produkti hidrolize pretvaraju se u metanogene spojeve uz pomoć acidogenih bakterija. Produkti acidogeneze su octena kiselina, ugljikov dioksid i vodik, kao i intermedijarni produkti: propionska kiselina (C₂H₅COOH), maslačna kiselina (C₃H₇COOH) te alkoholi koji se podvrgavaju daljnjim procesima oksidacije.⁶

Tijek razgradnje i vrsta produkta koji nastaje ovise o nekoliko čimbenika: pH-vrijednosti, koncentraciji supstrata te koncentraciji otopljenog vodika. U tablici 2.1. dan je pregled mogućih produkata nastalih razgradnjom jednog od monosaharida (u ovom slučaju glukoze).^{22,23}

Tablica 2.1. Pregled mogućih produkata razgradnje glukoze

Produkt	Reakcija
octena kiselina	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2$
propionska + octena kiselina	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 4CH_3CH_2COOH + 2CH_3COOH + 2CO_2 + 2H_2O$
maslačna kiselina	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CH_2CH_2COOH + 2CO_2 + 2H_2$
mliječna kiselina	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CHOHCOOH$
etanol	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CH_2OH + 2CO_2$

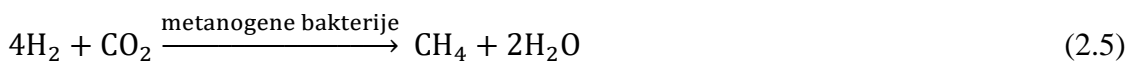
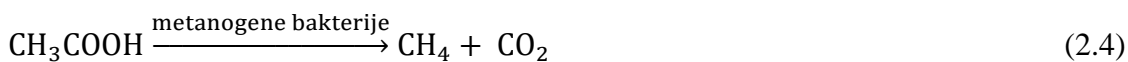
Za razliku od hidrolize, acidogeneza je brz proces, štoviše, najbrži korak u procesu anaerobne razgradnje. Kao produkti hidrolize najveće udjele imaju octena kiselina (oko 50 %) i vodik (oko 19 %), dok se ostalih 30 % dijeli na više hlapive kiseline, mliječnu kiselinu i alkohole.

Acetogeneza

Acetogeneza je nužan stupanj procesa pretvorbe masnih kiselina i alkohola u octenu kiselinu i vodik. Podrazumijeva oksidaciju složenijih spojeva do octene kiseline i vodika, pri čemu vodik može biti inhibirajući čimbenik u reakciji. Parcijalni tlak (koncentracija) vodika treba biti što niži kako bi acetogene reakcije bile energetski povoljnije (promjena slobodne energije je manja od nule, $\Delta G' < 0$). Ako se održavaju takvi uvjeti, vodik se, kako nastaje, troši za proizvodnju metana. Zbog toga se reakcije metanogeneze i acetogeneze odvijaju usporedno, u uskom rasponu vrlo niskih parcijalnih tlakova vodika.²⁴ U protivnom dolazi do povećanja parcijalnog tlaka vodika, što može značiti zaustavljanje procesa acetogeneze.

Metanogeneza

Metanogeneza je proces razgradnje octene kiseline, vodika i ugljikovog dioksida djelovanjem anaerobnih metanogenih bakterija. Razlikuju se dva tipa procesa metanogeneze: jedan na octenoj kiselini, a drugi na vodik, pri čemu je za svaku od ovih tipova procesa metanogeneze odgovorna jedna vrsta metanogenih bakterija. Prvi tip metanogeneze podrazumijeva razgradnju octene kiseline na metan i ugljikov dioksid, a u drugom tipu metanogeneze iz vodika (kao elektron donora) i ugljikovog dioksida (kao elektron akceptora) nastaje metan,²⁵ što je prikazano jednadžbama 2.4 i 2.5.



Oba tipa metanogeneze ključna su za reakcije cijelog procesa anaerobne razgradnje zato što utječu na fermentaciju u cjelini te na acetogene bakterije.^{23,26} Potrošnjom vodika tijekom ove fazu procesa osigurava se niski parcijalni tlak vodika u reaktoru nužan za rad acetogenih bakterija tijekom acetogeneze.

2.3. Parametri koji utječu na proces anaerobne razgradnje

Cijeli niz parametara utječe na proces anaerobne razgradnje: vrsta i sastav supstrata,⁴ pH-vrijednost,⁵ prisustvo toksičnih ili inhibirajućih komponenata,⁶ temperatura,⁷ brzina unosa organske tvari u reaktor i hidrauličko vrijeme zadržavanja.⁸

2.3.1. Vrsta i sastav supstrata

Supstrat, tj. njegova dostupnost u procesu anaerobne razgradnje, jedan je od ključnih čimbenika za pravilan rast i razvijanje mikroorganizama. Važan je omjer hranjivih tvari u

supstratu (npr., C:N omjer) kako bi se proces anaerobne razgradnje odvijao stabilno i učinkovito. Hranjive tvari koje se koriste u procesu anaerobne razgradnje dijele se na makro- i mikronutrijente. Makronutrijenti su, primjerice, dušik, ugljik, fosfor, kalij i sumpor, a u mikronutrijente spadaju kobalt, bakar, željezo, molibden, nikal, selen, volfram i cink, odnosno elementi u tragovima.⁴

Sastav supstrata utječe na ostale čimbenike procesa kao što su pH-vrijednost ili inhibirajuće djelovanje određenih produkata razgradnje. Ulazni supstrati anaerobne razgradnje karakteriziraju se preko vrijednosti KPK ili masenog udjela tvari.

Sirutka

Sirutka je nusproizvod mljekarske industrije koju je moguće opisati pomoću sljedećih pokazatelja:

- 85 – 95 % volumena mlijeka;
- 55 % hranjivih tvari u mlijeku;
- određene količine mliječne i limunske kiseline, uree i vitamina B-skupine.²⁷

Iako je sirutka podložna biorazgradnji, zbog velikog sadržaja organske tvari i niskog alkaliteta ona predstavlja supstrat koji se teško anaerobno razgrađuje.²⁸ Sklonost zakiseljavanju, što može izazvati nestabilnost procesa biorazgradnje, može se izbjeći povećanjem alkaliteta sirutke ili njezinim razrjeđenjem.

Goveda gnojovka

Gnojovku karakterizira visoki udio vode i nerazgradivih komponenti, stoga daje manji prinos metana od, npr., biorazgradivoga tekućeg organskog otpada. Sastav gnojovke uvelike ovisi o prehrani životinja.^{4,11}

2.3.2. pH-vrijednost

pH-vrijednost važan je parametar procesa anaerobne razgradnje, primarno zbog utjecaja na rast i razvoj bakterija. S obzirom na to da u procesu razgradnje sudjeluje više različitih vrsta bakterija, pH-vrijednost se razlikuje od faze do faze. Za djelovanje acidogenih bakterija optimalna vrijednost pH je između 4,0 i 8,5.²⁹ Za metanogene bakterije optimalno područje vrijednosti pH je između 6,5 i 8,0.⁵ pH-vrijednost utječe i na vrstu produkta koji će nastati razgradnjom. Pri nižim vrijednostima (5,0 – 7,0) nastaju octena i maslačna kiselina, a pri višim vrijednostima (8,0) nastaju octena i propionska kiselina.³⁰ Neovisno o izvedbi reaktora za

proces anaerobne razgradnje, pH-vrijednost ovisi o parcijalnom tlaku ugljikovog dioksida te lužnatih i kiselih spojeva u tekućoj fazi. Stoga pH-vrijednost uvijek treba promatrati u korelaciji s drugim parametrima kako bi se proces odvijao stabilno i da ne bi došlo do inhibicije.

2.3.3. Temperatura

Duljina trajanja procesa anaerobne razgradnje usko je povezana s temperaturom pri kojoj se provodi proces. Nadalje, temperatura utječe na termodinamičke i kinetičke karakteristike procesa, kao i fizikalno-kemijske karakteristike svih komponenata reakcije. Temperatura utječe na brzinu rasta i aktivnost bakterija, što se može opisati Arrhenius-ovom jednadžbom (jednadžba 2.6):

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (2.6)$$

gdje su k – brzina rasta, A – Arrhenius-ova konstanta, E_a – energija aktivacije, R – opća plinska konstanta, T – temperatura.

Pri višim temperaturama dolazi do bržeg rasta bakterija, što rezultira većim brzinama reakcija, a time i većom učinkovitošću proizvodnje metana kao konačnog produkta. Veće brzine reakcije znače kraće vrijeme zadržavanja supstrata u reaktoru te je moguć veći unos organske tvari u reaktor u jedinici vremena. Nedostatak provedbe procesa pri višim temperaturama je veći stupanj neravnoteže – povećani udio nedisociranih masnih kiselina, što može dovesti do inhibicije. Također je važno održavati temperaturu stabilnom jer promjena temperature negativno utječe na proizvodnju bioplina.⁸

2.3.4. Toksične ili inhibirajuće komponente

Inhibirajuće komponente smanjuju biološku funkciju, dok toksične komponente štetno utječu na metabolizam mikroorganizama.^{31,6} Inhibicija najčešće prethodi toksičnosti, i to kada se koncentracija neke tvari ili spoja povećava. Inhibicijske tvari u procesu su najčešće dugolančane masne kiseline, teški metali ili antibiotici (prisutni u supstratu) ili tvari koje nastaju razgradnjom supstrata kao što su amonijak, sulfidi ili dugolančane masne kiseline.

2.3.5. Brzina unosa tvari u reaktor

Brzina unosa tvari u reaktor ovisi o temperaturi i vremenu zadržavanja te je važan parametar koji upućuje na to koliko suhe organske tvari može biti uneseno u reaktor, po volumenu i jedinici vremena. Veća brzina unosa tvari može značiti akumulaciju inhibirajućih tvari, što kao posljedicu ima smanjenje proizvodnje bioplina.⁸

2.3.6. Hidrauličko vrijeme zadržavanja

Hidrauličko vrijeme zadržavanja (prosječno vrijeme zadržavanja supstrata u kontinuiranom reaktoru) ovisi o karakteristikama i sastavu supstrata. Kako ne bi došlo do ispiranja bakterija iz reaktora, vrijeme zadržavanja ne smije biti kraće od generacijskog vremena najsporije rastućih bakterija. Hidrauličko vrijeme zadržavanja potrebno je prilagoditi stupnju razgradnje supstrata kako bi se našla ravnoteža između količine proizvedenog bioplina i brzine proizvodnje bioplina.¹³

2.4. Matematičko modeliranje bioprocasa

Računalno modeliranje procesa omogućuje matematičko opisivanje biokemijskih reakcijskih sustava i prijenosa molekula.⁹ Matematičko modeliranje procesa uvelike olakšava vođenje biotehnološkog procesa zbog svoje primjene u analizi procesa, projektiranju, nadzoru procesa, optimiranju, osiguravanju kakvoće proizvoda, razvoju novih proizvoda i zaštiti okoliša. Tijekom procesa anaerobne razgradnje matematičko modeliranje procesa koristi se za predviđanje brzine potrošnje supstrata, brzine nastajanja metana, sastava bioplina i ostale procesne parametre kojima se osigurava stabilnost procesa.¹⁰

Matematički modeli procesa koji se danas koriste sadrže veća ili manja pojednostavljena (osnovna funkcija modela je pojednostavljena složenog sustava) te se koriste za testiranje hipoteza.³²

Razlikujemo dvije vrste matematičkih modela procesa koji se koriste za analizu metabolizma mikroorganizama:

- stehiometrijski modeli – temelje se na vremenski nepromjenjivim karakteristikama metabolizma
- kinetički modeli - kinetikom nadograđeni stehiometrijski modeli (enzimska ili mikrobna kinetika)

Stehiometrijski modeli ne sadrže kvantitativne podatke o regulaciji metaboličkih puteva te pretpostavljaju ustaljeno stanje promatranog sustava. To može biti problem za određivanje rješenja sustava što se može izbjeći postavljanjem dodatnih bioloških hipoteza.

Postoje dvije osnovne analize:

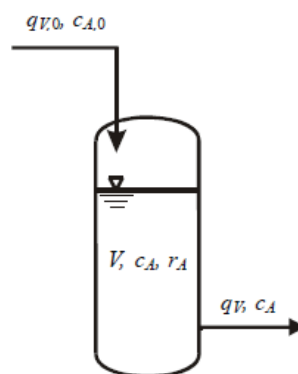
- metabolička analiza toka (MFA, *Metabolic Flux Analysis*) koja zahtijeva poznavanje detaljnih mehanističkih kinetičkih modela,
- analiza bilanci tokova (FBA, *Flux Balance Analysis*) koja podrazumijeva eksperimentalno određivanje ekstracelularnih tokova i stehiometrijske matrice metabolizma.

Kinetički modeli uključuju mehanističke izraze za brzinu enzimske reakcije i često se temelje na podacima dobivenim *in vitro* istraživanjima. Među najpoznatijim kinetičkim modelima su lin–log aproksimacije i aproksimacije zakona potencije (GMA – eng. *Generalized Mass Action* i S-sustav – eng. *Synergistic System*). Takvim modelima oblik je određen svojstvenim formulama.³³ Česti su kod kinetičkih modela problem pojednostavljivanja modela i nedostupnost informacija (u literaturi nema specifičnosti pod kojim uvjetima i po kojoj metodologiji su dobiveni određeni parametri). Rješenje je numerička integracija uz pretpostavljanje vrijednosti parametara i smanjenja njihova broja.³⁴

2.4.1. Makro-kinetičke značajke bioreaktora za anaerobnu razgradnju

Bilanca tvari u protočno kotlastom reaktoru

Makro-kinetičke značajke bioreaktora opisuju se pomoću bilance tvari (slika 2.2, jednadžba 2.7). Akumulacija komponente A u reaktoru, koja ima koncentraciju c_A , jednaka je razlici količine komponente A koja ulazi u reaktor i količine komponente A koja izlazi iz reaktora, uvećana za količinu tvari koja je proizvedena.



Slika 2.2. Shematski prikaz protočno kotlastog bioreaktora.

Sukladno općem obliku bilance tvari u protočno kotlastom bioreaktoru (jednadžba 2.7), akumulacija tvari jednaka je razlici između količine tvari koja se u jedinici vremena unese i

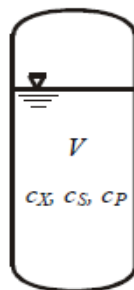
odvede iz jediničnog volumena reaktora uvećana za količinu proizvedene tvari ako se radi o bilanci produkta.

$$\frac{d(V \cdot c)}{dt} = q_{V,0} \cdot c_0 - q_V \cdot c + r \cdot V \quad (2.7)$$

gdje su V - volumen tekuće faze u reaktoru; c - koncentracija reaktanta; t - vrijeme, $q_{V,0}$ i q_V - volumni protok u ulaznoj i izlaznoj struji, r - brzina reakcije po jedinici volumena. Koncentracija reaktanta i volumni protok na ulazu označeni su indeksom 0.

Bilanca tvari u kotlastom reaktoru

Osnovno obilježje kotlastog reaktora je da se reakcijska smjesa uvodi u reaktor na početku reakcije i u njemu ostaje dok se reakcija ne završi (slika 2.3, jednadžba 2.8).



Slika 2.3. Shematski prikaz kotlastog reaktora.

Opći oblik bilance tvari u kotlastom reaktoru (jednadžba 2.8) je nešto jednostavniji, odnosno akumulacija tvari u jedinici vremena i jedinici volumena jednaka je količini proizvedne tvari u jedinici vremena i jedinici volumena.

$$\frac{d(V \cdot c)}{dt} = r \cdot V \quad (2.8)$$

Pretpostavka o idealnom miješanju u kotlastom reaktoru ukazuje na činjenicu da su sastav reakcijske smjese i temperatura u svakoj točki reaktorskog prostora (volumena) isti. Izoterman rad i stalan volumen reakcijske smjese također su uvjeti koji pri tome moraju biti zadovoljeni.

2.4.2. Kinetički modeli procesa anaerobne razgradnje

Kumulativni učinci biokemijskih procesa koji se provode tijekom hidrolize pojednostavljeno se prikazuju kinetičkom reakcijom prvog reda (jednadžba 2.9):³⁵

$$r = k \cdot c_S \quad (2.9)$$

Kinetika biokemijskih reakcija tijekom acetogeneze i metanogeneze, koje se smatraju ograničavajućim (najsporijim) fazama pri anaerobnoj razgradnji složenih organskih supstrata, najčešće se opisuje pomoću Monodove empirijske jednadžbe. To je jedan od najpoznatijih nestrukturnih modela, koji daje ovisnost specifične brzine rasta biomase (μ) o koncentraciji supstrata (c_S) (jednadžba 2.10):³⁵

$$\mu = \mu_{MAX} \cdot \frac{c_S}{K_S + c_S} \quad (2.10)$$

gdje je μ_{MAX} - maksimalna specifična brzina rasta biomase (ostvarena za $c_S \gg K_S$ i pri nepromijenjenim koncentracijama hranjivih tvari). K_S je Monodova konstanta, odnosno konstanta zasićenja supstratom, koja je jednaka koncentraciji supstrata kod koje je specifična brzina rasta biomase jednaka polovini maksimalne specifične brzine rasta biomase.

Osim Monodove osnovne empirijske jednadžbe, postoje i njezine izvedenice, ovisno o vrsti inhibicije u procesu. Specifična brzina rasta biomase može biti inhibirana supstratom(ima) ili produktom(ima) metabolizma mikroorganizama, pri čemu je potrebno modificirati osnovni Monodov model. U slučaju inhibicije supstratom jednadžba 2.10 poprima oblik:³⁵

$$\mu = \mu_{MAX} \cdot \frac{c_S}{K_S + c_S + \frac{c_S^2}{K_i^S}} \quad (2.11)$$

gdje je K_i^S - konstanta inhibicije supstratom.

U slučaju inhibicije produktom Monodov izraz (jednadžba 2.10) poprima sljedeći oblik:

$$\mu = \mu_{MAX} \cdot \frac{c_S}{K_S \cdot \left(1 + \frac{c_P}{K_i^P}\right) + c_S} \quad (2.12)$$

gdje su c_p - koncentracija produkta, K_i^P - konstanta inhibicije produktom.

Ispod određene granične vrijednosti c_S ne dolazi do rasta biomase niti do stvaranja produkta jer stanice mikroorganizama troše supstrat kako bi preživjele. U tom slučaju jednadžba 2.10 poprima oblik:

$$\mu = \mu_{MAX} \cdot \frac{c_S}{K_S + c_S} - m \quad (2.13)$$

gdje je m – kinetički parametar održavanja.

Bilanca tvari za supstrate (jednadžba 2.14) i produkte (jednadžba 2.15) u kotlastom reaktoru s idealnim miješanjem i konstantnim volumenom, ako se supstrat troši za oboje, rast biomase i nastajanje produkta, ima oblik:

$$\frac{dc_S}{dt} = -\frac{1}{Y_{X/S}} \cdot r_X - Y_{P/S} \cdot r_S \cdot c_X \quad (2.14)$$

$$\frac{dc_P}{dt} = Y_{P/S} \cdot r_S \cdot c_X \quad (2.15)$$

gdje su $Y_{X/S}$ - iskorištenje biomase na supstratu, $Y_{P/S}$ - iskorištenje produkta na supstratu, r_X - brzina rasta biomase, r_S - brzina potrošnje supstrata.

Maksimalna specifična brzina rasta biomase (μ_{MAX}) i konstanta zasićenja supstratom (K_S) ovisne su o temperaturi, dok vrijednosti kinetičkih koeficijenata u Monodovom modelu, koeficijent iskorištenja (Y) i kinetički parametar održavanja (m), tijekom konverzije hlapivih masnih kiselina (octene, propionske i maslačne) ne ovise o temperaturi.

3. MODELIRANJE PROCESA KODIGESTIJE SIRUTKE I GOVEĐE GNOJOVKE

3.1. Kinetički model procesa kodigestije sirutke i goveđe gnojovke

U svrhu izrade simulacije procesa proizvodnje metana kodigestijom sirutke i goveđe gnojovke korišten je kinetički model koji se temelji na radu Gelegenis i sur.¹¹ Pojednostavljena shema reakcijskog sustava¹² (slika 2.1) i kinetičke konstante korištene za modeliranje procesa kodigestije preuzete su iz postojećih modela dostupnih u literaturi.^{12,13,14,15} U tablici 3.1. dan je pregled svih kinetičkih konstanti.

Tablica 3.1. Pregled kinetičkih konstanti matematičkog modela procesa anaerobne kodigestije sirutke i goveđe gnojovke

k_{HC}	0,146 d ⁻¹
k_{HP}	0,104 d ⁻¹
k_{HL}	0,118 d ⁻¹
μ_{MAXS}	5,559 d ⁻¹
K_{SS}	28 g KPK m ⁻³
K_{iAS}	604 g KPK m ⁻³
$\mu_{MAXLCFA}$	0,382 d ⁻¹
K_{SLCFA}	1,816 g KPK m ⁻³
μ_{MAXPP}	0,111 d ⁻¹
K_{SPP}	247 g KPK m ⁻³
K_{iAP}	181 g KPK m ⁻³
μ_{MAXA}	0,167 d ⁻¹
K_{SA}	56 g KPK m ⁻³
μ_{MAXH_2}	0,695 d ⁻¹
K_{SH_2}	0,130 g KPK m ⁻³
Y_S	0,043 g HT g ⁻¹ KPK
Y_{LCFA}	0,110 g HT g ⁻¹ KPK
Y_{PP}	0,018 g HT g ⁻¹ KPK
Y_A	0,078 g HT g ⁻¹ KPK
Y_{H_2}	0,054 g HT g ⁻¹ KPK

U procesu anaerobne kodigestije koristila su se tri različita supstrata, sirutka, goveđa gnojovka te smjesa sirutke i goveđe gnojovke. Razlike između ovih supstrata se očituju u različitim masenim udjelima ugljikohidrata, proteina i lipida. Sastavi sirutke, goveđe gnojovke te smjese sirutke i goveđe gnojovke preuzeti su iz literature³⁶ i prikazani u tablici 3.2.

Tablica 3.2. Maseni udjeli spojeva u svježim supstratima i smjesi supstrata

Uzorak	Omjer (%)	Šećeri,	Celuloza (g kg ⁻¹)	Hemi-	Lignin (g kg ⁻¹)	Proteini (g kg ⁻¹)	Lipidi (g kg ⁻¹)
		škrob, pektin (g kg ⁻¹)		celuloza (g kg ⁻¹)			
sirotka	-	809	0	0	0	134	57
gnojovka	-	165	326	96	138	57	161
sirotka : gnojovka	10:90	229	293	86	124	65	151

Anaerobna razgradnja se provodi tijekom šest faza:

- hidroliza celuloze, lipida i proteina,
- fermentacija šećera i aminokiselina (acidogeneza),
- anaerobna oksidacija dugolančanih masnih kiselina,
- acetogeneza,
- metanogeneza na octenoj kiselini,
- metanogeneza na vodik. ¹²

Kinetički model temelji se na kinetici prvog reda (reakcije hidrolize, jednadžbe 3.1. – 3.3.) i na Monodovoj kinetici (reakcije acidogeneze, acetogeneze i metanogeneze). Kinetika acidogeneze opisana je Monodovim modelom s kompetitivnom inhibicijom produktom (produkt je octena kiselina; jednadžba 3.4). Kinetike anaerobne oksidacije (fermentacije dugolančanih masnih kiselina) i metanogeneze opisane su Monodovim modelom (jednadžbe 3.5, 3.7. i 3.8.). Kinetika acetogeneze propionske kiseline je opisana Monodovom kinetikom s nekompetitivnom inhibicijom produktom (jednadžba 3.6). Pregled svih kinetičkih jednadžbi s pripadajućim pojednostavljenim jednadžbama kemijskih reakcija dan je u tablici 3.3.

Tablica 3.3. Pregled kinetičkih reakcija procesa anaerobne kodigestije sirutke i goveđe gnojovke

HIDROLIZA		
$C \rightarrow S$	$r_C = k_{HC} \cdot c_C$	3.1
$P \rightarrow AK$	$r_P = k_{HP} \cdot c_P$	3.2
$L \rightarrow DMK$	$r_L = k_{HL} \cdot c_L$	3.3
ACIDOGENEZA (FERMENTACIJA)		
$S + AK \rightarrow PP + A + H_2$	$\mu_s = \mu_{MAX_S} \cdot \frac{c_S \cdot c_{AK}}{K_{S_S} \cdot (1 + \frac{c_A}{K_i^A}) + c_S}$	3.4
ACETOGENEZA (ANA. OKS.)		
$DMK \rightarrow A + H_2$	$\mu_{DMK} = \mu_{MAX_{DMK}} \cdot \frac{c_{DMK}}{K_{S_{DMK}} + c_{DMK}}$	3.5
ACETOGENEZA		
$PP \rightarrow A + H_2$	$\mu_{PP} = \mu_{MAX_{PP}} \cdot \frac{c_{PP}}{K_{S_{PP}} \cdot (1 + \frac{c_A}{K_i^A}) + c_{PP}}$	3.6
METANOGENEZA NA OCT. KISELINI		
$A \rightarrow CH_4$	$\mu_A = \mu_{MAX_A} \cdot \frac{c_A}{K_{S_A} + c_A}$	3.7
METANOGENEZA NA VODIKU		
$H_2 \rightarrow CH_4$	$\mu_{H_2} = \mu_{MAX_{H_2}} \cdot \frac{c_{H_2}}{K_{S_{H_2}} + c_{H_2}}$	3.8

gdje su C – celuloza; P – proteini; L – lipidi, S – šećeri, AK – aminokiseline; DMK – dugolančane masne kiseline; PP – propionska kiselina; A – octena kiselina; H₂ – vodik; CH₄ – metan.

3.2. Bilance tvari u kotlastom reaktoru

Matematički model procesa kodigestije sirutke i goveđe gnojovke uz kinetičke jednačbe uključuje i bilance tvari za ključne komponente reakcijskog sustava. Bilance tvari prikazane su jednačbama 3.9 - 3.18.

HIDROLIZA

$$\frac{dc_C}{dt} = -r_C \quad (3.9)$$

$$\frac{dc_S}{dt} = r_C - \mu_S \cdot c_S \quad (3.10)$$

$$\frac{dc_P}{dt} = -r_P \quad (3.11)$$

$$\frac{dc_{AK}}{dt} = r_P - \mu_S \cdot c_{AK} \quad (3.12)$$

$$\frac{dc_L}{dt} = -r_L \quad (3.13)$$

$$\frac{dc_{DMK}}{dt} = r_L - \mu_{DMK} \cdot c_{DMK} \quad (3.14)$$

ACETOGENEZA

$$\frac{dc_{PP}}{dt} = \mu_S \cdot c_S \cdot Y_S - \mu_{PP} \cdot c_{PP} \quad (3.15)$$

METANOGENEZA

$$\frac{dc_A}{dt} = \mu_S \cdot c_S \cdot Y_S + \mu_{DMK} \cdot c_{DMK} \cdot Y_{DMK} + \mu_{PP} \cdot c_{PP} \cdot Y_{PP} - \mu_A \cdot c_A \quad (3.16)$$

$$\frac{dc_{H_2}}{dt} = \mu_S \cdot c_S \cdot Y_S + \mu_{DMK} \cdot c_{DMK} \cdot Y_{DMK} + \mu_{PP} \cdot c_{PP} \cdot Y_{PP} - \mu_{H_2} \cdot c_{H_2} \quad (3.17)$$

$$\frac{dc_{CH_4}}{dt} = \mu_A \cdot c_A \cdot Y_A + \mu_{H_2} \cdot c_{H_2} \cdot Y_{H_2} \quad (3.18)$$

4. METODE

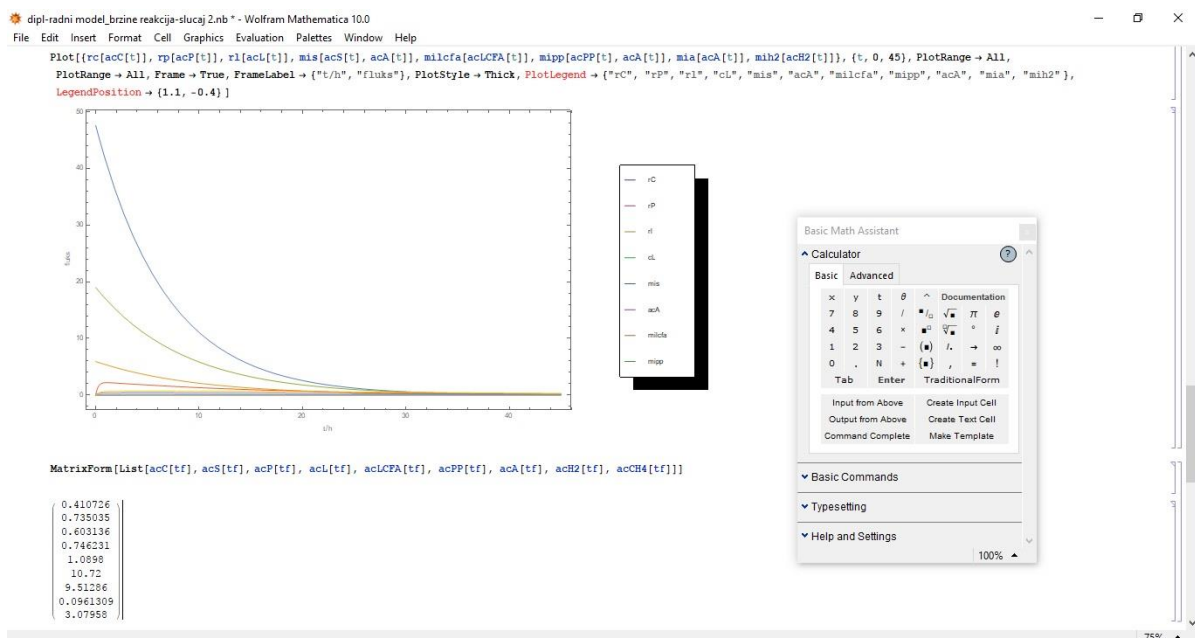
Simulacija matematičkog modela procesa anaerobne kodigestije sirutke i goveđe gnojovke provedena je pomoću programskog paketa Wolfram *Mathematica* 10.0. Programski paket Wolfram *Mathematica* 10.0 korišten je za numeričko rješavanje diferencijalnih jednačbi, dok su rezultati simulacije matematičkog modela prikazani pomoću programskog paketa Microsoft Office *Excel* 2013 i OriginLab *Origin* 2016.

4.1. Programski paket Wolfram *Mathematica* 10.0

Wolfram *Mathematica* matematički je simbolički računski program, ponekad nazvan i računalni algebarski sustav. Koristi se u mnogim znanstvenim, inženjerskim, matematičkim i računalnim područjima. Baza softverskog paketa je programski jezik nazvan prema Stephenu Wolframu, Wolframov jezik. Program se sastoji od najjednostavnijih matematičkih funkcija pa sve do sustava diferencijalnih ili algebarskih jednačbi.³⁷

Sučelje programa sastoji se od dvaju dijelova – radnog sučelja (odgovornog za interakciju s korisnikom putem radne knjižice) i jezgre (odgovornog za računski dio – interpretira izraze i vraća rezultat).

Radna bilježnica (eng. *notebook*) povezuje ulazne i izlazne informacije putem teksta, paleta formula, grafičkog prikaza itd., što je prikazano na slici 4.1.



Slika 4.1. Prikaz radne bilježnice u Wolfram *Mathematica* 10.0 programskom paketu

4.2. Analiza osjetljivosti

Analiza osjetljivosti je metoda određivanja stupnja nesigurnosti bilo kakvog oblika u kompleksnim modelima,³⁸ odnosno metoda kojom se određuje u kolikoj mjeri neodređenost ulaznih čimbenika utječe na neodređenost izlaznih čimbenika modela.¹⁶

Primjenjivost analize osjetljivosti očituje se u pronalasku raspona odstupanja čimbenika kompatibilnih s dominantnom alternativom. Analiza pokazuje koliko se podaci problema mogu promijeniti bez narušavanja postavljenog modela.¹⁶

Razlikujemo dvije osnovne vrste analiza osjetljivosti: lokalnu i globalnu. Kod analize lokalne osjetljivosti numeričkim putem se naprave brojne simulacije variranja ulaznih faktora oko određene vrijednosti. U ovoj vrsti analize ulazni čimbenici, tj. parametri su poznati te se izlazni parametri mogu istražiti parcijalnim derivacijama. Međutim, često su ulazni čimbenici nesigurni te se u tim slučajevima koristi analiza globalne osjetljivosti.³⁸ Dok se analiza lokalne osjetljivosti temelji na numeričkom računanju, analiza globalne osjetljivosti obuhvaća višedimenzionalno integriranje područja parametara kao ulaznih čimbenika.

4.2.1. Analiza lokalne osjetljivosti

Analiza lokalne osjetljivosti temelji se na promjeni samo jednog od ulaznih čimbenika dok ostali ulazni čimbenici zadržavaju svoje odgovarajuće konstantne vrijednosti. Ova analiza primijenjena je na svih 20 kinetičkih parametara korištenih u ovom radu. Relativni lokalni parametri osjetljivosti izračunati su pomoću jednadžbe 4.1:³⁹

$$S = \frac{k_j}{c} \cdot \frac{\partial c}{\partial k_j} \cdot 100\% \quad (4.1)$$

gdje k_j predstavlja kinetički parametar, a c predstavlja određeni izlazni signal modela. Relativni koeficijent osjetljivosti procjenjivan je simulacijom modela do postizanja ustaljenog stanja koristeći pri tome povećanje i smanjenje za 1, 3 i 5 % vrijednosti kinetičkog parametra. Za simulaciju i određivanje analize lokalne osjetljivosti korišten je programski paket Wolfram *Mathematica* 10.0, dok je za obradu rezultata korišten programski paket Microsoft Office *Excel* 2013 i OriginLab *Origin* 2016.

4.2.2. Analiza globalne osjetljivosti

U ovom radu korištena je FAST (eng. *Fourier Amplitude Sensitivity Test*) metoda. FAST metoda je jedna od metoda razvijenih za analizu globalne osjetljivosti^{23,24} kod koje svi ulazni parametri variraju, čime dolazi do varijacija izlaza modela. Prednost ove metode je što se, koristeći samo jednu simulaciju, procjena osjetljivosti svakog parametra odvija nezavisno. Rastavljanje varijanci dobiva se tako da se variraju različiti parametri pri različitim frekvencijama, a Fourierova analiza mjeri amplitude na pojedinim frekvencijama svakog od parametara u izlazu modela.³⁸ Neke od značajki ove metode su:⁴⁰

- neovisnost modela (mjerenje osjetljivosti je neovisno o modelu) – vrijedi za nelinearne modele i neaditivne modele za razliku od metoda temeljenih na linearnoj regresiji;
- mjerenje sadrži utjecaj čitavog raspona varijacija svakog čimbenika;
- mjerenje sadrži učinke interakcije;
- skupovi čimbenika mogu se tretirati kao pojedinačni čimbenici.

Uporaba FAST metode temelji se na transformaciji multidimenzionalnog područja parametra u jednodimenzionalno područje pojedinačnog parametra, s , nelinearnom transformacijom normaliziranih parametara, x_i (jednadžba 4.2):⁴¹

$$x_i = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arcsin(\sin(\pi\omega_i s + \varphi_i)) \quad (4.2)$$

Raspon s područja parametra je $s \in [-1, +1]$. Transformacije parametara povezane su s parametrom frekvencije ω_i , i parametra faznoga kuta, φ_i . Fazni kutovi su proizvoljni brojevi iz raspona $\varphi_i \in [-\pi, +\pi]$, a frekvencije su cijeli brojevi koji čine nesrazmjern skup. Frekvencija i i fazni kut se odabiru kako bi dali nepovezane varijacije parametara kada se s varijabla ispituje u granicama od -1 do 1. Transformacija normaliziranih varijabli x_i u realni parametar k_i definirana je jednadžbom 4.3:

$$k_i = \frac{\widehat{k}_i}{2} [10^n + 10^{-n} + x(10^n - 10^{-n})] \quad (4.3)$$

Pritom je \widehat{k}_i nominalna vrijednost parametra, a njegov raspon je $k_i \in [10^{-n} \cdot \widehat{k}_i, 10^n \cdot \widehat{k}_i]$. Eksponent n označava raspon varijacije parametara. Odgovori izlaznih varijabli se proširuje u Fourierovu seriju pri čemu je sveukupna varijanca D izlazne funkcije rastavljena na zbrojeve kvadrata Fourierovih koeficijenata A_ω i B_ω :

$$D = 2 \sum_{\omega=1}^{\infty} (A_\omega^2 + B_\omega^2) \quad (4.4)$$

$$A_\omega = \frac{1}{2\pi} \cdot \int_{-\pi}^{\pi} y(s) \cdot \cos(\omega s) \cdot ds \quad (4.5)$$

$$B_{\omega} = \frac{1}{2\pi} \cdot \int_{-\pi}^{\pi} y(s) \cdot \sin(\omega s) \cdot ds \quad (4.6)$$

Parcijalni zbroj članova Taylorovog niza određen je s:

$$D_i = 2 \cdot \sum_{p=1}^M A_{p\omega_i}^2 + B_{p\omega_i}^2 \quad (4.7)$$

$$S_i = \frac{D_i}{D} \quad (4.8)$$

M je maksimalna frekvencija u Fourierovom proširenju.

Za simulaciju i određivanje osjetljivosti FAST metodom korišten je WR *Mathematica* 10.0. programski paket. Dobiveni rezultati potom su obrađeni u programskom paketu Microsoft Office *Excel* 2013 i OriginLab *Origin* 2016.

5. REZULTATI

5.1. Rezultati simulacija matematičkog modela procesa proizvodnje bioplina na različitim supstratima

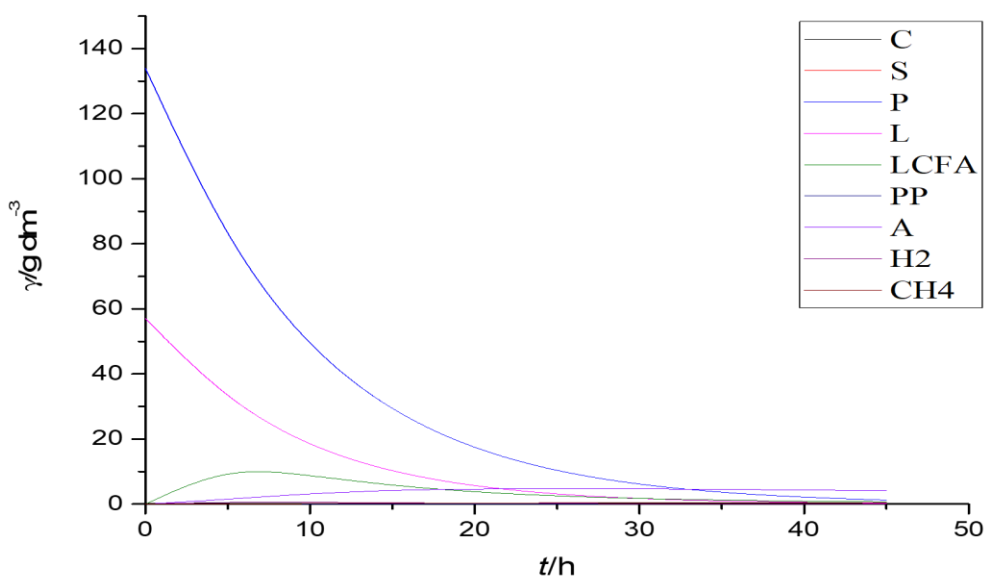
U svrhu dobivanja informacija o provedbi procesa proizvodnje bioplina ovisno o različitim koncentracijama supstrata provedena je simulacija kinetičkog modela procesa kodigestije sirutke i goveđe gnojovke prikazanog jednadžbama 3.9.-3.18. primjenom programskog paketa *WR Mathematica* 10.0. Ispitana su tri slučaja određena različitim koncentracijama supstrata.

U tablici 5.1 navedene su početne koncentracije (ekvivalentne masenim udjelima, tablica 3.2) supstrata za sva tri uvjeta.

Tablica 5.1. Početne koncentracije triju supstrata

Supstrat	koncentracija za Slučaj 1 (g dm^{-3})	koncentracija za Slučaj 2 (g dm^{-3})	koncentracija za Slučaj 3 (g dm^{-3})
celuloza	0	326	293
lipidi	57	161	151
proteini	134	57	65

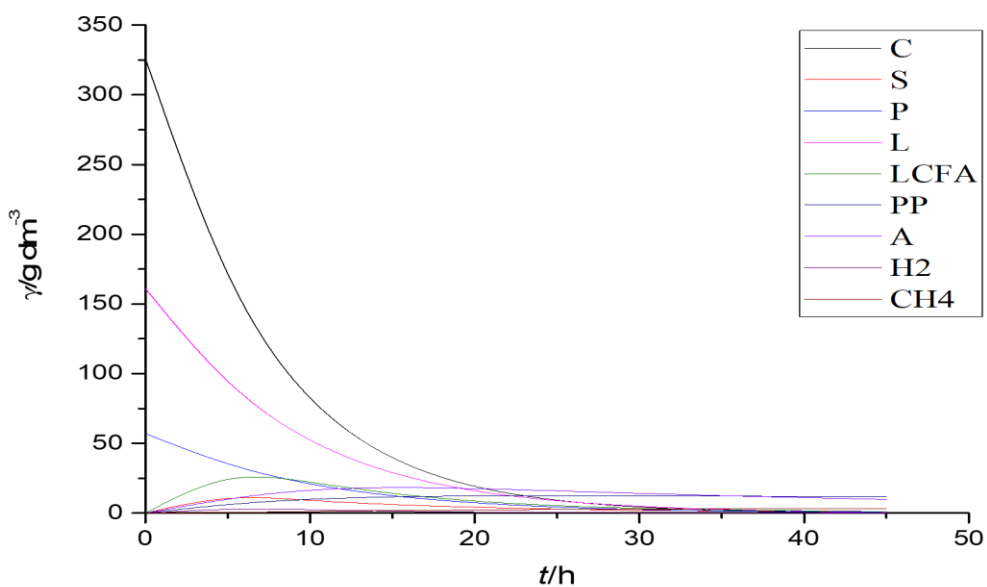
Dinamika promjene koncentracija supstrata, međuprodukata i produkata procesa za analizirano vrijeme provedbe procesa prikazana je na slikama 5.1.-5.3.



Slika 5.1. Simulacija matematičkog modela procesa proizvodnje bioplina anaerobnom razgradnjom sirutke

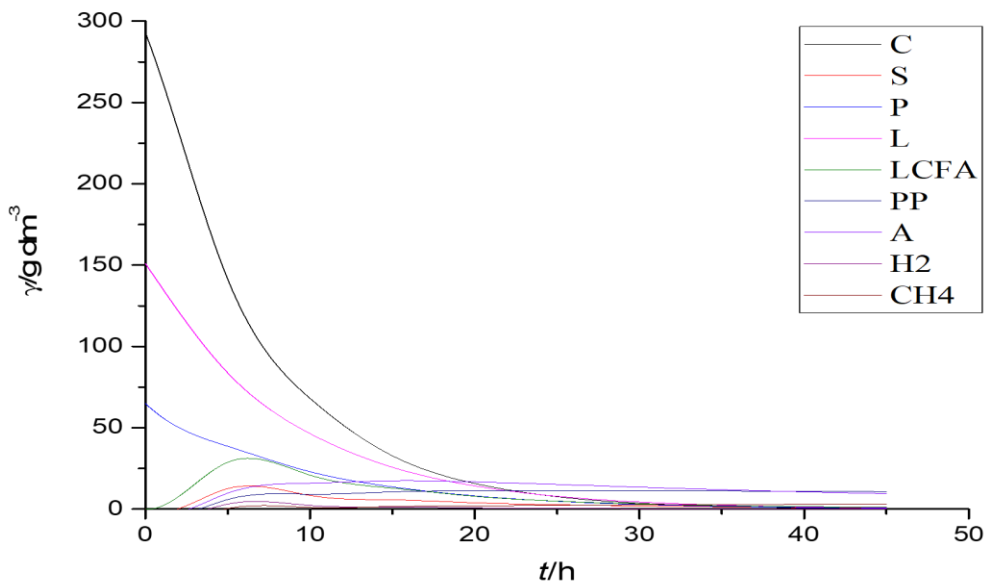
Na slici 5.1 prikazani su rezultati simulacije matematičkog modela procesa proizvodnje bioplina anaerobnom razgradnjom sirutke. Sirutka je supstrat koji se pretežno sastoji od proteina i lipida. S obzirom na to da u ovom supstratu nema celuloze, šećeri ne nastaju tijekom cijelog vremena provedbe anaerobne razgradnje. Posljedično to znači da ne nastaje ni propionska kiselina. Produkti anaerobne razgradnje sirutke su dugolančane masne kiseline koje se troše u fazi acetogeneze, octena kiselina, vodik i metan. Količina vodika i metana koja nastaje je neznatna, što pokazuje da sirutka kao supstrat nema visoki bioplinski potencijal.

Simulacija matematičkog modela procesa anaerobne razgradnje sirutke provedena je za vrijeme od 45 sati. Iz rezultata simulacije matematičkog modela procesa anaerobne razgradnje sirutke može se primijetiti da se razvnotežno stanje postiže oko četrdesetog sata. Dugolančane masne kiseline nastajale su u prvih pet sati provedbe procesa, nakon čega su se trošile do uspostave ravnotežnog stanja.



Slika 5.2. Simulacija matematičkog modela procesa proizvodnje bioplina anaerobnom razgradnjom goveđe gnojovke

Na slici 5.2 prikazani su rezultati simulacije matematičkog modela procesa proizvodnje bioplina anaerobnom razgradnjom goveđe gnojovke. Goveđa gnojovka je supstrat koji sadrži celulozu, proteine i lipide. S obzirom na to da je celuloza sastavni dio ovog supstrata i raspoloživa je na početku procesa anaerobne razgradnje goveđe gnojovke, u reakcijama procesa anaerobne razgradnje nastaju odgovarajući produkti njezine razgradnje, šećeri i propionska kiselina, što je vidljivo iz rezultata simulacije matematičkog modela procesa. Iako je inicijalna koncentracija lipida u goveđoj gnojovki tri puta veća nego u procesu anaerobne razgradnje sirutke, dugolančane masne kiseline nastaju i u ovom slučaju samo unutar prvih pet sati provedbe procesa anaerobne razgradnje. Prinos metana je višestruko veći nego u slučaju procesa anaerobne razgradnje sirutke, što pokazuje da goveđa gnojovka kao supstrat ima veći bioplinski potencijal. Vodik se u procesima anaerobne razgradnje obaju analiziranih supstrata praktički potpuno potrošio za sintezu metana. Također, količina octene kiseline nastale u procesu anaerobne razgradnje goveđe gnojovke je gotovo dva puta veća. Za razliku od procesa anaerobne razgradnje sirutke, u ovom procesu razvnotežno stanje je postignuto oko tridesetog sata.



Slika 5.3. Simulacija matematičkog modela procesa proizvodnje bioplina anaerobnom razgradnjom – kodigestijom smjese sirutke i goveđe gnojovke (omjer 10:90)

Na slici 5.3 prikazani su rezultati simulacije matematičkog modela procesa proizvodnje bioplina anaerobnom razgradnjom smjese sirutke i goveđe gnojovke (u omjeru 10:90). Mali udio sirutke u procesu anaerobne razgradnje smjese supstrata imao je kao posljedicu neznatnu razliku u količini proizvedenog bioplina u odnosu na proces anaerobne razgradnje goveđe gnojovke. U ovome procesu u inicijalnom supstratu – smjesi sirutke i goveđe gnojovke na raspolaganju su bili celuloza, proteini i lipidi. Kao i u procesu anaerobne razgradnje goveđe gnojovke, i ovdje se sva količina raspoloživih reaktanata potroši do tridesetog sata provedbe procesa, nakon čega proces ulazi u ravnotežno stanje. Posljedično, kao i u opisanom slučaju anaerobne razgradnje goveđe gnojovke, prinos metana je sličan (čak i nešto manji), a sav vodik se opet potrošio za sintezu metana.

5.2. Analiza lokalne osjetljivosti

Analizirana je lokalna osjetljivost matematičkog modela procesa anaerobne razgradnje, koja je grafički provedena pomoću programskog paketa Microsoft Office *Excel* 2013.

Relativni parametarski koeficijenti osjetljivosti modela anaerobne razgradnje u ustaljenom stanju, prikazani su crvenom i plavom bojom, ovisno o tome imaju li relativne koncentracije pojedinih reaktanta ili produkata ili brzine reakcija negativnu ili pozitivnu vrijednost. Intenzitet crvene i plave boje daje informaciju o tome koji metaboliti ili reakcije imaju najveći odziv na varijacije u svojim koncentracijama, s obzirom na svoju inicijalnu vrijednost prije uvođenja postotne perturbacije. Napravljeni su pozitivna i negativna odstupanja od 1, 3 i 5 %. Bijela boja označava područja najmanje osjetljivosti.

U tablici 5.2 dan je popis kinetičkih parametara koji daju najveću pozitivnu ili negativnu promjenu relativne koncentracije s obzirom na 1, 3 i 5 %-tno povećanje i smanjenje vrijednosti samih parametara.

U tablicama 5.3 – 5.5 prikazane su lokalne osjetljivosti koncentracija koje pokazuju najveće pozitivne i negativne promjene relativne koncentracije s obzirom na 1, 3 i 5 %-tno uvećanje i smanjenje vrijednosti kinetičkih parametara. Popis svih kinetičkih parametara, koncentracija spojeva i reakcija modela nalazi se u prilogu, tablice 1.-3.

Tablica 5.2. Popis kinetičkih parametara koji daju najveću pozitivnu ili negativnu promjenu relativne koncentracije

Kinetički parametar	Koncentracija spojeva	Relativne osjetljivosti, %					
		-1 %	+ 1 %	- 3 %	+ 3 %	- 5 %	+ 5 %
k1 (k_{H_c})	c1 (c_c)	679	-635	726	-596	777	-559
k2 (k_{H_p})	c3 (c_p)	479	-457	502	-436	527	-417
k3 (k_{H_l})	c4 (c_l)	535	-517	575	-490	608	-466

Iz tablice 5.2 vidljivo je da promjena vrijednosti kinetičkih parametara koji se odnose na reakciju hidrolize celuloze, proteina i lipida znatno utječe na relativnu osjetljivost koncentracija ovih spojeva.

U tablici 5.3 prikazana je analiza lokalne osjetljivosti matematičkog modela procesa na koncentracije komponenata reakcijske smjese pri promjeni vrijednosti kinetičkih parametara od 1 % u odnosu na vrijednosti kinetičkih parametara preuzetih iz literature.

Tablica 5.3. Analiza lokalne osjetljivosti matematičkog modela procesa na koncentracije komponenata reakcijske smjese pri promjeni vrijednosti kinetičkih parametara od 1 % u odnosu na vrijednosti kinetičkih parametara preuzetih iz literature (A - smanjenje za 1 %, B - povećanje za 1 %)

A	c1	c2	c3	c4	c5	c6	c7	c8	c9	B	c1	c2	c3	c4	c5	c6	c7	c8	c9
k1	679,064	67,639	0	0	0	2,799	9,272	47,841	-3,150	k1	-635,897	-197,460	0	0	0	-2,892	-9,082	238,789	2,565
k2	0	0	479,129	0	0	0	0	0	0	k2	0	0	-457,227	0	0	0	0	286,141	-0,487
k3	0	0,150	0	545,354	195,999	-0,093	15,747	138,363	-6,949	k3	0	-0,136	0	-517,145	-190,952	0	-15,526	147,372	6,300
k4	0	62,609	0	0	0	0	0,410	2,497	-0,195	k4	-0,024	-61,548	0	0	0	-0,093	-0,410	283,613	-0,292
k5	0	-60,215	0	0	0	-0,093	-0,336	-2,309	0,162	k5	0	60,024	0	0	0	0	0,326	2,309	-0,162
k6	0	1,020	0	0	0	0	0,011	0,062	0,000	k6	0	-0,993	0	0	0	0	-0,011	-0,052	0
k7	0	0,041	0	0	88,732	0	4,457	19,359	-1,559	k7	0	-0,041	0	0	-86,621	0	-4,363	-18,870	1,526
k8	0	0	0	0	-47,073	0	-0,399	-5,617	0,357	k8	0	0	0	0	46,981	0	0,389	5,597	-0,357
k9	0	0	0	0	0	14,552	-0,126	-1,332	-0,097	k9	0	0,014	0	0	0	-143,750	1,177	12,951	0,877
k10	0	0	0	0	0	-14,179	0,116	1,290	0,097	k10	0	0	0	0	0	13,806	-0,116	-1,269	-0,097
k11	0	0,667	0	0	0	0,373	69,474	-0,010	-16,756	k11	0	0	0	0	0	-1,026	0	0,062	0
k12	0	0,667	0	0	0	0,373	69,474	-0,010	-16,756	k12	0	-0,653	0	0	0	-0,466	-68,518	0,021	16,496
k13	0	-0,531	0	0	0	-0,373	-55,861	0,021	13,443	k13	0	0,531	0	0	0	0,280	55,504	-0,010	-13,378
k14	0	0	0	0	0	0	0	75,855	-0,130	k14	0	0	0	0	0	0	0	-74,326	0,130
k15	0	0	0	0	0	0	0	-40,320	0,065	k15	0	0	0	0	0	0	0	40,164	-0,065
k16	0	-0,177	0	0	0	-86,381	-16,777	-15,323	-49,974	k16	-0,024	0,190	0	0	0	86,101	16,704	15,344	50,007
k17	-0,024	-0,299	0	0	0	-0,373	-27,752	-45,761	-63,580	k17	0	0,299	0	0	0	0,373	27,636	45,677	63,580
k18	0	0	0	0	0	0	-0,158	-1,820	-0,097	k18	0	0,299	0	0	0	0,373	27,783	47,498	63,678
k19	0	0	0	0	0	0	0	0	-49,325	k19	0	0,299	0	0	0	0,373	27,636	45,677	113,262
k20	0	0	0	0	0	0	0	0	-50,656	k20	0	0,299	0	0	0	0,373	27,636	45,677	114,529

Legenda:

-1000-(-100)	-100-(-10)	-10-(0)	0	0-10	10-100	100-1000
--------------	------------	---------	---	------	--------	----------

U tablici 5.4 prikazana je analiza lokalne osjetljivosti matematičkog modela procesa na koncentracije komponenata reakcijske smjese pri promjeni vrijednosti kinetičkih parametara od 3 % u odnosu na vrijednosti kinetičkih parametara preuzetih iz literature.

Tablica 5.4. Analiza lokalne osjetljivosti matematičkog modela procesa na koncentracije komponenata reakcijske smjese pri promjeni vrijednosti kinetičkih parametara od 3 % u odnosu na vrijednosti kinetičkih parametara preuzetih iz literature (C - smanjenje za 3 %, D - povećanje za 3 %)

C	c1	c2	c3	c4	c5	c6	c7	c8	c9	D	c1	c2	c3	c4	c5	c6	c7	c8	c9
k1	726,216	208,566	0	0	0	2,861	9,471	49,908	-3,236	k1	-596,308	-192,086	0	0	0	-2,736	0,329	-28,704	24,159
k2	0	0	502,446	0	0	0	0	0	0	k2	0	0,100	-436,635	0	0	0,124	9,212	15,226	21,193
k3	-0,008	0,150	0	575,631	201,138	-0,031	15,978	142,171	-7,155	k3	0	-0,045	0	-490,867	-186,212	0,124	-6,234	-116,941	27,850
k4	0	63,702	0	0	0	0,062	0,424	2,535	-0,195	k4	0	-60,442	0	0	0	0,031	8,809	12,812	21,377
k5	0	63,702	0	0	0	-0,031	-0,333	-2,323	0,162	k5	0	59,920	0	0	0	0,124	9,538	17,511	21,031
k6	0	63,702	0	0	0	0	0,007	0,059	0	k6	0	-0,884	0	0	0	0,124	9,202	15,170	21,204
k7	0	0,045	0	0	90,842	0	4,559	19,869	-1,602	k7	0	0,054	0	0	-84,664	0,093	4,906	-3,343	22,709
k8	0	-0,005	0	0	-47,318	0	-0,399	-5,638	0,346	k8	0	0,005	0	0	46,828	0	0,396	5,572	-0,346
k9	0	0	0	0	0	14,614	-0,123	-1,342	-0,087	k9	0	0	0	0	0	-14,521	0,119	1,321	0,087
k10	0	0	0	0	0	-14,366	0,116	1,307	0,087	k10	0	0	0	0	0	13,650	-0,116	-1,252	-0,087
k11	0	0	0	0	0	0,995	-0,007	-0,059	-0,011	k11	0	0	0	0	0	-0,964	0,007	0,055	0
k12	0	0,676	0	0	0	0,404	70,473	-0,017	-16,983	k12	0	-0,648	0	0	0	-0,435	-67,568	0,021	16,279
k13	0	-0,535	0	0	0	-0,342	-56,215	0,017	13,552	k13	0	0,526	0	0	0	0,311	55,160	-0,014	-13,292
k14	0	0	0	0	0	0	0	77,440	-0,130	k14	0	0	0	0	0	0	0	-72,869	0,119
k15	0	0	0	0	0	0	0	-40,493	0,065	k15	0	0	0	0	0	0	0	40,001	-0,065
k16	0	-0,181	0	0	0	-86,629	-16,833	-15,319	-49,964	k16	0	0,181	0	0	0	85,945	16,644	15,344	50,007
k17	0	-0,299	0	0	0	-0,373	-27,875	-45,861	-63,537	k17	0	0,299	0	0	0	0,373	27,517	45,577	63,613
k18	0	0	0	0	0	0	-0,151	-1,827	-0,108	k18	0	0	0	0	0	0	0,147	1,827	0,097
k19	0	0	0	0	0	0	0	0	-49,336	k19	0	0	0	0	0	0	0	0	49,336
k20	0	0	0	0	0	0	0	0	-50,667	k20	0	0	0	0	0	0	0	0	50,667

Legenda:

-1000-(-100)	-100-(-10)	-10-(0)	0	0-10	10-100	100-1000
--------------	------------	---------	---	------	--------	----------

U tablici 5.5 prikazana je analiza lokalne osjetljivosti matematičkog modela procesa na koncentracije komponenata reakcijske smjese pri promjeni vrijednosti kinetičkih parametara od 5 % u odnosu na vrijednosti kinetičkih parametara preuzetih iz literature.

Tablica 5.5. Analiza lokalne osjetljivosti matematičkog modela procesa na koncentracije komponenata reakcijske smjese pri promjeni vrijednosti kinetičkih parametara od 5 % u odnosu na vrijednosti kinetičkih parametara preuzetih iz literature (E - smanjenje za 5%, F - povećanje za 5%)

E	c1	c2	c3	c4	c5	c6	c7	c8	c9	F	c1	c2	c3	c4	c5	c6	c7	c8	c9
k1	777,762	214,398	0	0	0	2,854	9,677	52,094	-3,338	k1	-559,997	-187,082	0	0	0	-2,854	-8,708	-42,265	33,290
k2	0	0	527,287	0	0	0	0	0	0	k2	92,051	27,678	-417,276	0	0	0,392	1,266	6,510	29,972
k3	0	64,838	0	608,166	206,460	-0,019	0,431	2,578	-0,201	k3	92,051	27,536	0	-466,354	-181,553	0,392	-13,802	-120,964	36,427
k4	-0,005	-60,634	0	0	0	-0,037	-0,334	-2,334	0,169	k4	92,056	-32,537	0	0	0	0,317	0,868	4,109	30,153
k5	-0,005	-60,634	0	0	0	-0,037	-0,334	-2,334	0,169	k5	0	59,622	0	0	0	0,019	0,324	2,280	-0,162
k6	0	1,064	0	0	0	0	0,008	0,058	-0,006	k6	0	-0,963	0	0	0	0	-0,008	-0,052	0
k7	0	0,049	0	0	93,100	0	4,665	20,403	-1,637	k7	0	-0,044	0	0	-82,786	-0,019	-4,178	-17,986	1,461
k8	0	-0,003	0	0	-47,495	0	-0,399	-5,661	0,351	k8	0	0,003	0	0	46,651	0	0,395	5,549	-0,344
k9	0	0	0	0	0	14,664	-0,122	-1,352	-0,091	k9	0	0,003	0	0	0	-14,478	0,118	1,313	0,091
k10	0	0,003	0	0	0	-14,608	0,120	1,325	0,091	k10	0	0	0	0	0	13,433	-0,111	-1,236	-0,084
k11	0	0	0	0	0	1,026	-0,008	-0,060	-0,006	k11	0	0	0	0	0	-0,951	0,006	0,056	0,006
k12	0	0,686	0	0	0	0,429	71,497	-0,019	-17,230	k12	0	-0,639	0	0	0	-0,429	-66,649	0,019	16,061
k13	0	-0,539	0	0	0	-0,354	-56,578	0,017	13,638	k13	0	0,522	0	0	0	0,317	54,823	-0,015	-13,216
k14	-0,005	0	0	0	0	0	0	79,103	-0,136	k14	0	0	0	0	0	0	0	-71,471	0,117
k15	0	0	0	0	0	0	0	15,633	-0,026	k15	0	0	0	0	0	0	0	39,844	-0,065
k16	0	-0,185	0	0	0	-86,847	-16,897	41,423	-50,039	k16	0	0,182	0	0	0	85,709	16,586	15,350	50,026
k17	0	-0,302	0	0	0	-0,392	-27,996	9,787	-63,600	k17	0	0,297	0	0	0	0,354	27,405	45,482	63,645
k18	0	0	0	0	0	-0,392	-0,149	55,354	-0,201	k18	0	0,003	0	0	0	0	0,149	1,829	0,104
k19	0	0	0	0	0	0	0	57,228	-49,429	k19	0	0,003	0	0	0	0	0,149	1,829	49,435
k20	0	0	0	0	0	0	0	57,228	-49,429	k20	0	0,003	0	0	0	0	0,149	1,829	50,773

Legenda:

-1000-(-100)	-100-(-10)	-10-(0)	0	0-10	10-100	100-1000
--------------	------------	---------	---	------	--------	----------

U tablici 5.6 dan je popis kinetičkih parametara koji prikazuju najveću pozitivnu ili negativnu promjenu relativne koncentracije s obzirom na 1,3 i 5 %-tno povećanje i smanjenje vrijednosti ovih parametara.

U tablicama 5.7 – 5.9 prikazane su lokalne osjetljivosti reakcija koje pokazuju najveće pozitivne i negativne promjene relativne koncentracije s obzirom na 1, 3 i 5 %-tno uvećanje i smanjenje vrijednosti kinetičkih parametara. Popis svih kinetičkih parametara, koncentracija spojeva i reakcija modela nalazi se u prilogu, tablice 1.-3.

Tablica 5.6. popis reakcija koji prikazuju najveću pozitivnu ili negativnu promjenu relativne koncentracije

Kinetički parametar	Reakcije modela	Relativne osjetljivosti, %					
		-1 %	+ 1 %	- 3 %	+ 3 %	- 5 %	+ 5 %
$k_1 (k_{H_C})$	$r_1 (r_C)$	572	-542	601	-514	638	-544
$k_2 (k_{H_P})$	$r_2 (r_P)$	374	-361	387	-349	400	-338
$k_3 (k_{H_L})$	$r_3 (r_C)$	439	-422	458	-405	-0,001	-389

Iz tablice 5.5 vidljivo je da promjena vrijednosti kinetičkih parametara reakcije hidrolize celuloze, proteina i lipida znatno utječe na relativnu osjetljivost reakcija hidrolize ovih komponenata.

U tablici 5.7 prikazana je analiza lokalne osjetljivosti matematičkog modela procesa na brzine reakcija pri promjeni vrijednosti kinetičkih parametara od 1 % u odnosu na vrijednosti kinetičkih parametara preuzetih iz literature.

Tablica 5.7. Analiza lokalne osjetljivosti matematičkog modela procesa na brzine reakcija pri promjeni vrijednosti kinetičkih parametara od 1 % u odnosu na vrijednosti kinetičkih parametara preuzetih iz literature (G - smanjenje za 1 %, H - povećanje za 1 %)

G	r1	r2	r3	r4	r5	r6	r7	r8	H	r1	r2	r3	r4	r5	r6	r7	r8
k1	572,273	-0,005	-0,005	197,535	0,021	2,314	7,920	27,459	k1	-542,240	-0,005	-0,005	-192,472	0,021	-2,327	-7,751	-235,911
k2	0	374,337	0	0	0	0	0	0	k2	0	-361,784	-0,005	0,033	0,021	-0,006	0,002	-210,256
k3	0	-0,005	439,901	-0,110	121,612	-0,757	13,446	79,075	k3	0	-0,005	-422,319	0,104	-120,244	0,744	-13,277	-285,700
k4	0	-0,005	-0,005	-39,597	0,021	0,039	0,373	1,431	k4	0	-0,005	-0,005	39,376	0,021	-0,052	-0,369	-211,609
k5	-0,002	0,001	0,001	39,173	0,000	-0,011	-0,282	-1,329	k5	0	-0,005	-0,005	-38,597	0,021	0,016	0,291	1,422
k6	0	-0,005	-0,005	-0,539	0,021	-0,006	0,002	0,043	k6	0	-0,005	-0,005	0,532	0,021	-0,006	0,002	0,068
k7	0	-0,005	-0,005	-0,039	-45,349	-0,211	3,796	11,111	k7	0	-0,005	-0,005	0,033	45,181	0,198	-3,709	-10,763
k8	0	-0,005	-0,005	0,033	33,315	0,016	-0,328	-3,240	k8	0	-0,005	-0,005	0,033	-32,855	-0,029	0,332	3,317
k9	0	-0,005	-0,005	0,033	0,021	-86,114	-0,122	-0,769	k9	0	-0,005	-0,005	-0,039	0,021	848,942	0,992	7,514
k10	0	-0,005	-0,005	0,033	0,021	83,280	0,085	0,754	k10	0	-0,005	-0,005	0,033	0,021	-81,905	-0,080	-0,643
k11	0	-0,005	-0,005	-0,396	0,021	-2,918	-41,277	-0,024	k11	0	-0,005	-0,005	0,033	0,021	3,816	0,002	0,135
k12	0	-0,005	-0,005	-0,396	0,021	2,360	38,106	0,010	k12	0	-0,005	-0,005	0,390	0,021	2,883	40,787	0,102
k13	0	-0,005	-0,005	0,318	0,021	2,360	38,106	0,010	k13	0	-0,005	-0,005	-0,325	0,021	-2,350	-37,689	0,068
k14	0	-0,005	-0,005	0,033	0,021	-0,006	0,002	-56,954	k14	0	-0,005	-0,005	0,033	0,021	-0,006	0,002	56,795
k15	0	-0,005	-0,005	0,033	0,021	-0,006	0,002	34,567	k15	0	-0,005	-0,005	0,033	0,021	-0,006	0,002	-34,050
k16	0	-0,005	-0,005	0,104	0,021	-82,201	-14,349	-8,824	k16	0	-0,005	-0,005	0,033	0,021	81,915	14,271	8,902
k17	0	-0,005	-0,005	0,104	0,021	0,972	-23,751	-26,357	k17	0	-0,005	0,007	-0,110	0,021	-0,962	23,632	26,299
k18	0	-0,005	-0,005	0,033	0,021	0,016	-0,122	-1,040	k18	0	-0,005	0,007	-0,110	0,021	-0,985	23,755	27,348
k19	0	-0,005	-0,005	0,033	0,021	-0,006	0,002	0,010	k19	0	-0,005	0,007	-0,110	0,021	-0,962	23,632	26,299
k20	0	-0,005	-0,005	0,033	0,021	-0,006	0,002	0,010	k20	0	-0,005	0,007	-0,110	0,021	-0,962	23,632	26,299

Legenda:

-1000-(-100)	-100-(-10)	-10-(0)	0	0-10	10-100	100-1000
--------------	------------	---------	---	------	--------	----------

U tablici 5.8 prikazana je analiza lokalne osjetljivosti matematičkog modela procesa na brzine reakcija pri promjeni vrijednosti kinetičkih parametara od 3 % u odnosu na vrijednosti kinetičkih parametara preuzetih iz literature.

Tablica 5.8. Analiza lokalne osjetljivosti matematičkog modela procesa na brzine reakcija pri promjeni vrijednosti kinetičkih parametara od 3 % u odnosu na vrijednosti kinetičkih parametara preuzetih iz literature (I - smanjenje za 3 %, J - povećanje za 3 %)

I	r1	r2	r3	r4	r5	r6	r7	r8	J	r1	r2	r3	r4	r5	r6	r7	r8
k1	604,430	-0,002	-0,002	202,845	0,007	2,296	8,097	28,513	k1	-514,196	-0,002	-0,002	-187,519	0,007	-2,641	0,289	-16,559
k2	0	387,376	-0,002	0,011	0,007	-0,002	0,001	0,003	k2	0	-349,728	0,002	-0,037	0,007	-0,321	7,877	8,736
k3	0	-0,002	458,377	-0,108	122,925	-0,776	13,651	80,276	k3	0	-0,002	-405,592	0,058	-118,862	0,430	-5,333	-68,242
k4	0	-0,002	-0,002	-39,809	0,007	0,051	0,358	1,459	k4	0	-0,002	0,002	39,140	0,007	-0,366	7,534	7,348
k5	0	-0,002	-0,002	39,759	0,007	-0,010	-0,288	-1,339	k5	0	-0,002	0,002	-38,095	0,007	-0,313	8,152	10,044
k6	0	-0,002	-0,002	-0,537	0,007	-0,002	0,014	0,037	k6	0	-0,002	0,002	0,463	0,007	-0,321	7,863	8,702
k7	0	-0,002	-0,002	-0,013	-45,503	-0,214	3,891	11,387	k7	0	-0,002	-0,002	-0,013	44,981	-0,123	4,193	-1,926
k8	0	-0,002	-0,002	0,011	33,744	0,021	-0,343	-3,246	k8	0	-0,002	-0,002	-0,013	-32,473	-0,017	0,344	3,196
k9	0	-0,002	-0,002	0,011	0,007	-86,367	-0,109	-0,775	k9	0	-0,002	-0,002	0,011	0,007	85,643	0,097	0,759
k10	0	-0,002	-0,002	0,011	0,007	84,702	0,097	0,748	k10	0	-0,002	-0,002	0,011	0,007	-80,574	-0,095	-0,719
k11	0	-0,002	-0,002	0,011	0,007	-3,968	-0,013	-0,031	k11	0	-0,002	-0,002	0,011	0,007	3,744	0,001	0,037
k12	0	-0,002	-0,002	-0,418	0,007	-2,960	-41,746	-0,008	k12	0	-0,002	-0,002	0,392	0,007	2,842	40,332	0,014
k13	0	-0,002	-0,002	0,320	0,007	2,371	38,503	0,014	k13	0	-0,002	-0,002	-0,322	0,007	-2,330	-37,279	-0,008
k14	0	-0,002	-0,002	0,011	0,007	-0,002	0,001	-57,242	k14	0	-0,002	0,002	0,011	0,007	-0,002	0,001	56,448
k15	0	-0,002	-0,002	0,011	0,007	-0,002	0,001	34,989	k15	0	-0,002	-0,002	0,011	0,007	-0,002	0,001	-33,742
k16	0	-0,002	-0,002	0,082	0,007	-82,477	-14,405	-8,831	k16	0	-0,002	-0,002	-0,084	0,007	81,639	14,214	8,803
k17	0	-0,002	-0,002	0,130	0,007	0,976	-23,849	-26,521	k17	0	-0,002	-0,002	-0,132	0,007	-0,965	23,493	26,054
k18	0	-0,002	-0,002	0,011	0,007	0,005	-0,123	-1,046	k18	0	-0,002	-0,002	0,011	0,007	-0,010	0,124	1,052
k19	0	-0,002	-0,002	0,011	0,007	-0,002	0,001	0,003	k19	0	-0,002	-0,002	0,011	0,007	-0,002	0,001	0,003
k20	0	-0,002	-0,002	0,011	0,007	-0,002	0,001	0,003	k20	0	-0,002	-0,002	0,011	0,007	-0,002	0,001	0,003

Legenda:

-1000-(-100)	-100-(-10)	-10-(0)	0	0-10	10-100	100-1000
--------------	------------	---------	---	------	--------	----------

U tablici 5.9 prikazana je analiza lokalne osjetljivosti matematičkog modela procesa na koncentracije komponenata reakcijske smjese pri promjeni vrijednosti kinetičkih parametara od 5 % u odnosu na vrijednosti kinetičkih parametara preuzetih iz literature.

Tablica 5.9. Analiza lokalne osjetljivosti matematičkog modela procesa na brzine reakcija pri promjeni vrijednosti kinetičkih parametara od 5 % u odnosu na vrijednosti kinetičkih parametara preuzetih iz literature (K - smanjenje za 5 %, L - povećanje za 5 %)

K	r1	r2	r3	r4	r5	r6	r7	r8	L	r1	r2	r3	r4	r5	r6	r7	r8
k1	638,878	-0,001	-0,001	208,277	0,004	2,283	8,265	29,617	k1	-544,559	0	0	-182,693	0	-2,320	-7,448	-24,518
k2	0	400,926	-0,001	0,007	0,004	-0,001	0,000	0,002	k2	0	-338,140	0	26,948	0	0,318	1,080	3,737
k3	0	-0,001	-0,001	-40,008	0,004	0,049	0,372	1,478	k3	0	0	-389,671	27,033	-117,473	1,051	-11,811	-71,375
k4	0	-0,001	-0,001	40,378	0,004	-0,010	-0,288	-1,345	k4	0	0	0	66,662	0	0,273	0,742	2,356
k5	0	-0,001	-0,001	40,378	0,004	-0,010	-0,288	-1,345	k5	0	0	0	-37,515	0	0,014	0,280	1,306
k6	0	-0,001	-0,001	-0,550	0,004	0,003	0,009	0,036	k6	0	0	0	0,500	0	0	-0,008	-0,034
k7	0	-0,001	-0,001	-0,022	-45,673	-0,220	3,984	11,679	k7	0	0	0	0,014	44,811	0,196	-3,571	-10,384
k8	0	-0,001	-0,001	0,007	34,192	0,021	-0,338	-3,261	k8	0	0	0	-0,014	-32,066	-0,018	0,338	3,182
k9	0	-0,001	-0,001	0,007	0,004	-86,609	-0,107	-0,777	k9	0	0	0	-0,014	0	85,407	0,099	0,751
k10	0	-0,001	-0,001	-0,008	0,004	86,174	0,099	0,760	k10	0	0	0	-0,014	0	-79,287	-0,099	-0,711
k11	0	-0,001	-0,001	0,007	0,004	-4,046	-0,008	-0,032	k11	0	0	0	-0,014	0	3,676	0,008	0,027
k12	0	-0,001	-0,001	-0,408	0,004	-3,004	-42,244	-0,012	k12	0	0	0	-0,014	0	2,803	39,886	0,007
k13	0	-0,001	-0,001	0,335	0,004	2,387	38,937	0,009	k13	0	0	0	-0,328	0	-2,311	-36,892	-0,014
k14	0	-0,001	-0,001	0,007	0,004	-0,001	0,000	-57,517	k14	0	0	0	0	0	0	0	56,192
k15	0	-0,001	-0,001	0,007	0,004	-0,001	0,000	-7,674	k15	0	0	0	0	0	0	0	-33,345
k16	0	-0,001	-0,001	0,078	0,004	-82,760	-14,458	-50,639	k16	0	0	0	-0,086	0	81,366	14,161	8,793
k17	0	-0,001	-0,001	0,135	0,004	0,982	-23,975	-67,975	k17	0	0	0,002	-0,129	0	-0,955	23,382	25,892
k18	0	-0,001	-0,001	0,007	0,004	0,008	-0,132	-43,084	k18	0	0	0	-0,014	0	-0,005	0,124	1,049
k19	0	-0,001	-0,001	0,007	0,004	-0,001	0,000	-42,069	k19	0	0	0	-0,014	0	-0,005	0,124	1,049
k20	0	-0,001	-0,001	0,007	0,004	-0,001	0,000	-42,069	k20	0	0	0	-0,014	0	-0,005	0,124	1,049

Legenda:

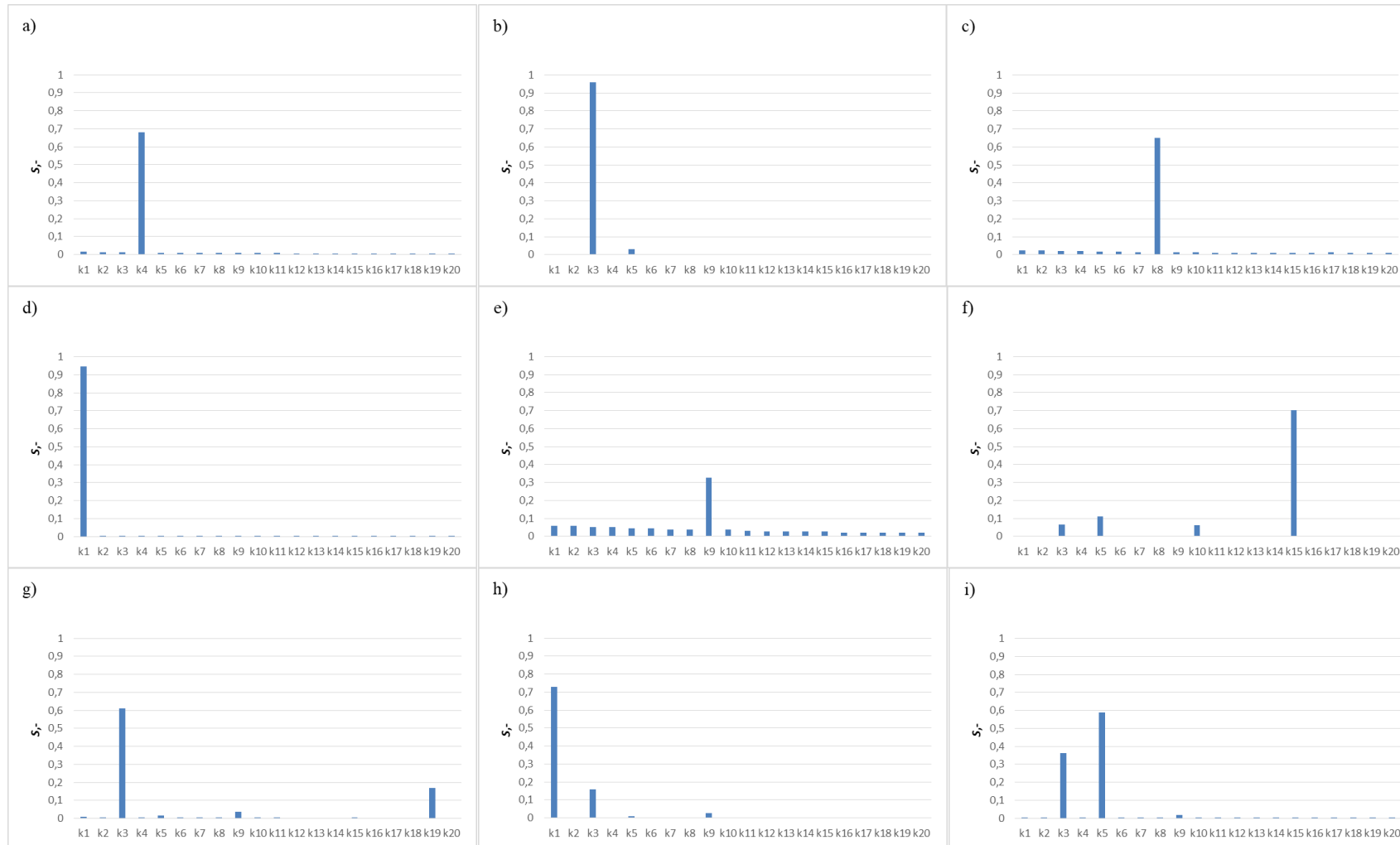
-1000-(-100)	-100-(-10)	-10-(0)	0	0-10	10-100	100-1000
--------------	------------	---------	---	------	--------	----------

5.3. Analiza globalne osjetljivosti

5.3.1. Globalne osjetljivosti koncentracija komponenata kinetičkog modela kodigestije sirutke i goveđe gnojovke

Globalna osjetljivost modela kodigestije sirutke i goveđe gnojovke određena je istovremenim promjenama izazvanih sinusnim preturbacijama pojedinih parametara. Dobiveni rezultati analizirani su Fourierovom analizom dinamičkih promjena te grafički obrađeni programskim paketom Microsoft Office *Excel* 2013.

Globalne osjetljivosti koncentracija komponenata kinetičkog modela kodigestije sirutke i goveđe gnojovke prikazane su na slici 5.4. a) – i).

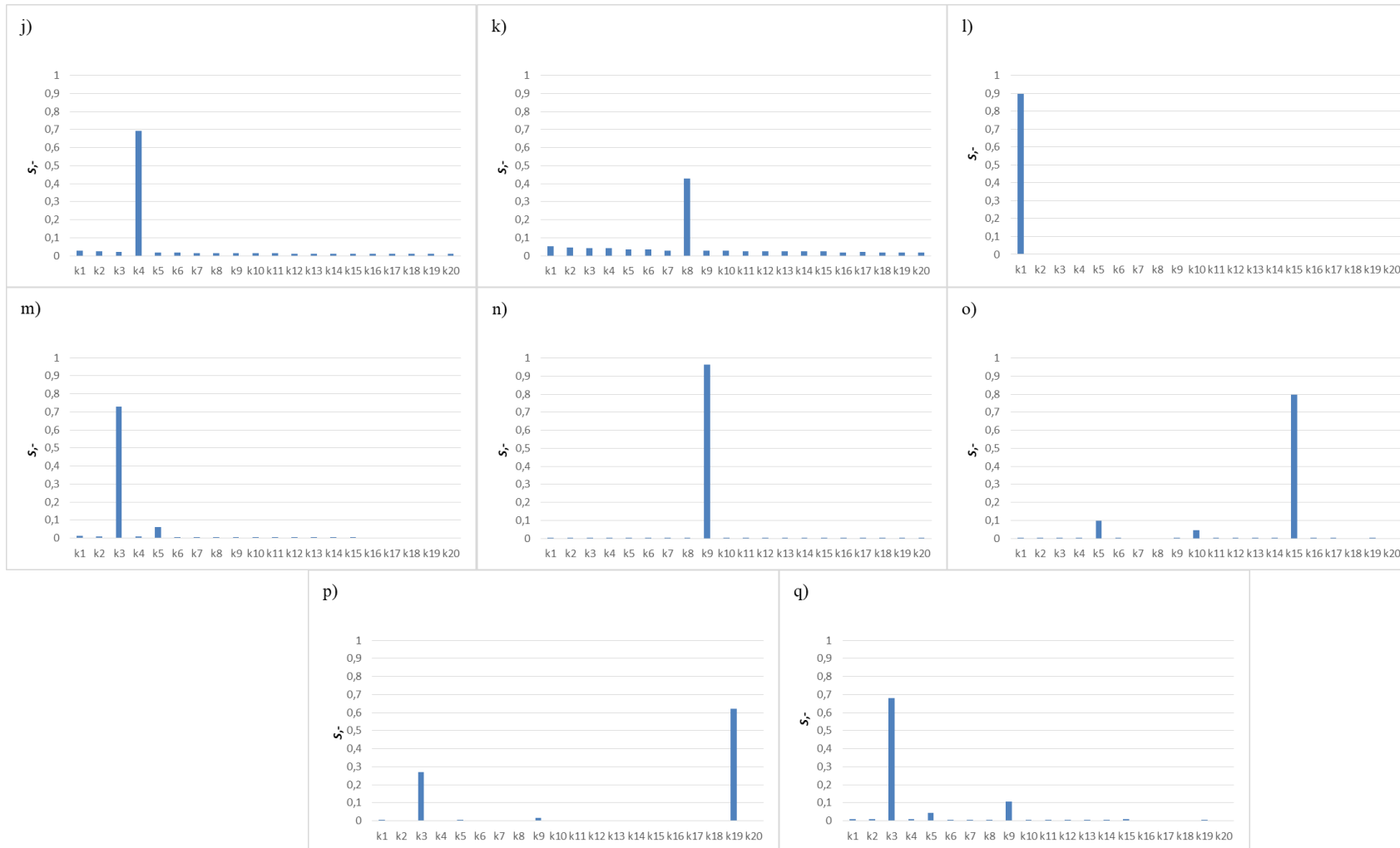


Slika 5.4. Globalne osjetljivosti koncentracija komponenata kinetičkog modela kodigestije sirutke i goveđe gnojovke: a) koncentracija celuloze, b) koncentracija šećera, c) koncentracija proteina, d) koncentracija lipida, e) koncentracija dugolančanih masnih kiselina, f) koncentracija propionske kiseline, g) koncentracija octene kiseline, h) koncentracija vodika, i) koncentracija metana.

Iz rezultata analize prikazanog na slici 5.4. vidljivo je da uglavnom jedan kinetički parametar dominantno utječe na vrijednost ravnotežnih koncentracija metabolita modela. Zanimljivo je spomenuti da na vrijednost ravnotežne koncentracije intermedijera reakcije, što su dugolančane masne kiseline, svi kinetički parametri utječu u nekoj mjeri. Važno je istaknuti i kinetički parametar k_3 (k_{H_L}), koji utječe na najviše vrijednosti ravnotežnih koncentracija pojedinih metabolita modela. Na vrijednost ravnotežne koncentracije metana najviše utječu kinetički parametri k_3 (k_{H_L}) i k_5 (K_{S_S}). Kinetički parametri i njihove pripadajuće oznake dani su u Prilogu 3., tablica 1.

5.3.2. Globalne osjetljivosti reakcija kinetičkog modela kodigestije sirutke i goveđe gnojovke

Globalne osjetljivosti reakcija kinetičkog modela kodigestije sirutke i goveđe gnojovke prikazane su na slici 5.5. j) – q).



Slika 5.5. Globalne osjetljivosti reakcija kinetičkog modela kodigestije sirutke i govede gnojovke: j) reakcija hidrolize celuloze, k) reakcija hidrolize proteina, l) reakcija hidrolize lipida, m) reakcija acidogeneze, n) reakcija acetogeneze (anaerobne oksidacije), o) reakcija acetogeneze, p) reakcija metanogeneze (na octenoj kiselini), q) reakcija metanogeneze (na vodiku).

Iz rezultata analize prikazane na slici 5.5 također je vidljivo da uglavnom jedan kinetički parametar dominantno utječe na reakcije modela. Zanimljivo je istaknuti da na reakciju acetogeneze uglavnom utječu konstante zasićenja pojedinih supstrata (k_5 - K_{S_S} , k_{10} - $K_{S_{PP}}$, k_{15} - $K_{S_{H_2}}$). Na reakciju hidrolize proteina svi kinetički parametri utječu u nekoj mjeri. Na reakciju metanogeneze na vodik utječu dva kinetička parametra, k_3 (k_{H_L}) i k_9 ($\mu_{MAX_{PP}}$). Kinetički parametri i njihove pripadajuće oznake dani su u Prilogu 3., tablica 1.

6. ZAKLJUČAK

Simulacija matematičkog modela procesa anaerobne razgradnje tri različita supstrata provedena je u programskom paketu Wolfram *Mathematica* 10.0.

Rezultati simulacija matematičkog modela procesa pokazali su da anaerobna razgradnja sirutke rezultira najmanjim prinosom metana. Za supstrat temeljen na goveđoj gnojovki rezultati simulacije matematičkog modela procesa rezultirali su višestruko većim prinosom nego u slučaju anaerobne razgradnje sirutke. Simulacija matematičkog modela procesa za anaerobnu razgradnju smjese sirutke i goveđe gnojovke u omjeru 10:90, dala je približno isti prinos metana kao i u procesu gdje je kao supstrat korištena samo goveđa gnojovka.

Analizom osjetljivosti određen je stupanj nesigurnosti postavljenog kompleksnog matematičkog modela procesa. Provedene su dvije osnovne vrste analiza osjetljivosti: lokalna i globalna.

Lokalna analiza osjetljivosti pokazala je da su koncentracije komponenata koje hidroliziraju (celuloza, lipidi i proteini) te brzina reakcije hidrolize najviše uvjetovani promjenom vrijednosti kinetičkih parametara.

Globalna analiza osjetljivosti pokazala je da uglavnom samo jedan kinetički parametar utječe na vrijednosti ravnotežnih koncentracija metabolita, kao i na brzine reakcija.

7. LITERATURA

1. Ward, A. J., Hobbs, P. J., Holliman, P. J., Jones, D. L., Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources, *Bioresource Technol.* **99** (2008) 7928-7940.
2. Kothari, R., Tyagi, V.V., Pathak, A., Waste-to-energy: A way from renewable energy sources to sustainable development, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **14** (2010) 3164–3170.
3. Kavacik, B., Topaloglu, B., Biogas production from co-digestion of a mixture of cheese whey and dairy manure, *Biomass Bioenerg.* **34** (2010) 1321-1329.
4. Moller, H. B., Sommer, S G., Ahring, B. K., Methane productivity of manure, straw and solid fractions of manure, *Biomass Bioenerg.* **26** (2004) 485-495.
5. Nielsen, H. B., Uellendahl, H., Ahring, B. K., Regulation and optimization of the biogas process: Propionate as a key parameter, *Biomass Bioenerg.* **31** (2007) 820-830.
6. Batstone, D. J., Keller, J., Newell, R. B., Newland, M., Modelling anaerobic degradation of complex wastewater. I: model development, *Bioresource Technol.* **75** (2000) 67-74.
7. Kotsyurbenko, O. R., Glagolev, M V., Nozhevnikova, A. N., Conrad, R., Competition between homoacetogenic bacteria and methanogenic archaea for hydrogen at low temperature, *FEMS Microbiol. Ecol.* **38** (2001) 153-159.
8. Vavilin, V. A., Angelidaki, I., Anaerobic Degradation of Solid Material: Importance of Initiation Centers for Methanogenesis, Mixing Intensity, and 2D Distributed Model, *Biotechnol. Bioeng.* **89** (2005) 113-122.
9. Varner, J., Ramkrishna, D., Application of Cybernetic Models to Metabolic Engineering: Investigation of Storage Pathways, *Biotechnol. Bioeng.* **58** (1998) 282-291.
10. Husain, A., Mathematical models of the kinetics of anaerobic digestion- a selected review, *Biomass Bioenerg.* **14** (1998) 561-571.
11. Gelegenis, J., Georgakakis, D., Angelidaki, I., Christopoulou, N., Goumenaki, M., Optimization of biogas production from olive-oil mill wastewater, by codigesting with diluted poultry-manure, *Appl. Eng.* **84** (2007) 646-663.
12. Gujer, A., Zehnder, A. J. B., Conversion processes in anaerobic digestion, *Water Sci. Technol.* **15** (1983) 127-167.
13. Costello, D. J., Greenfield, P. F., Lee, P. L., Dynamic modelling of a single- stage high- rate anaerobic reactor- 1. Model derivation, *Water Res.* **25** (1991) 847-858.
14. Kalyuzhnyi, S. V., Fedorovich, V. V., Mathematical modelling of competition between sulphate reduction and methanogenesis in anaerobic reactor, *Bioresource Technol.* **65** (1998) 227-242.

15. Ristow, N. E., Hansford, G. S., Modelling of a falling sludge bed reactor using AQUASIM, *Water SA* **27** (2001) 445-454.
16. Saltelli, A., Tarantola, S., Chan, K., A role for sensitivity analysis in presenting the results from mcda studies to decision makers, *J. Multi-Criteria Decis. Anal.* **8** (1999) 139-145.
17. Weiland, P., Biogas production: current state and perspectives, *Appl. Microbiol. Biot.* **85** (2010) 849-860.
18. Hartmann, H.; Angelidaki, I.; Ahring, B.K., Increase of anaerobic degradation of particulate organic matter in full-scale biogas plants by mechanical maceration, *Water Science and Technology, Water Sci. Technol.* **41** (2000) 145-153.
19. Derbal, K., Bencheikh-lehocine, M., Cecchi, F., Meniai, A.-H., Pavan, P., Application of the IWA ADM1 model to simulate anaerobic co-digestion of organic waste with waste activated sludge in mesophilic condition, *Bioresource Technol.* **100** (2009) 1539-1543.
20. Parawira, W., Murto, M., Read, J. S., Mattiasson, B., Profile of hydrolases and biogas production during two-stage mesophilic anaerobic digestion of solid potato waste, *Process Biochemistry* **40** (2005) 2945-2952.
21. Vavilin, V. A., Rytov, S. V., Lokshina, L. Ya., A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter, *Bioresource Technol.* **56** (1996) 229-237.
22. Rodriguez, J., Kleerebezem, R., Lema, J. M., van Loosdrecht, M. C., Modelling product formation in anaerobic mixed culture fermentations, *Biotechnol. Bioeng.* **93** (2006) 592-606.
23. Schink, B., Energetics of syntrophic cooperation in methanogenic degradation, *Microbiol. Mol. Biol. R.* **61** (1997) 262-280.
24. Kato, S., Watanabe, K., Ecological and evolutionary interactions in syntrophic methanogenic consortia, *Microbes Environ.* **25** (2010) 145-151.
25. Vavilin, V. A., Rytov, S. V., Lokshina, L. Ya., Kotsyurbenko, O. R., Nozhevnikova, A. N., Parshina, S. N., Modelling methanogenesis during anaerobic conversion of complex organic matter at low temperatures, *Water Sci. Technol* **36** (1997) 531-538.
26. Petersen, S. P., Ahring, B. K., Acetate oxidation in a thermophilic anaerobic sewage-sludge digester: the importance of non-aceticlastic methanogenesis from acetate, *FEMS Microbiol. Ecol.* **86** (1991) 149-158.
27. Gonzalez Siso, M. I., The biotechnological utilization of cheese whey: a review, *Bioresource Technol.* **57** (1996) 1-11.
28. Mawson, A. J., Bioconversions for whey utilization and waste abatement, *Bioresource Technol.* **47** (1994) 195-203.

29. Hwang, M. H., Jang, N. J., Hyun, S. H., Kima., I. S., Anaerobic bio-hydrogen production from ethanol fermentation: the role of pH, *J. Biotechnol.* **111** (2004) 297-309.
30. Angelidaki, I., Sanders, W., Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants, *Environ. Sci. Bio/Technol.* **3** (2004) 117-129.
31. Speece, R. E., Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment, *Environ. Sci. Technol.* **17** (1983) 416-427.
32. Gombert, A. K., Nielsen, J., Mathematical modelling of metabolism, *Curr. Opin. Biotech.* **11** (2000) 180-186.
33. Chou, I. C., Voit, E. O., Recent developments in parameter estimation and structure identification of biochemical and genomic systems, *Math. Biosci.* **219** (2009) 57-83.
34. Vissera, D., Heijnen, J. J., Dynamic simulation and metabolic re-design of a branched pathway using linlog kinetics, *Metab. Eng.* **5** (2003) 164-176.
35. Bailey, J. E., Ollis, D. F., The kinetics of enzyme-catalyzed reactions. *Biochemical Engineering Fundamentals*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1977., 78-154.
36. Labatut, R. A., Angenent, L. T., Scott, N. R., Biochemical methane potential and biodegradability of complex organic substrates, *Bioresource Technol.* **102** (2011) 2255-2264.
37. <http://www.wolfram.com/mathematica/> (pristupljeno 5. kolovoza 2017.)
38. Marino, S., Hogue, I. B., Ray, C. J., Kirschner, D.E., A methodology for performing global uncertainty and sensitivity analysis in systems, *J. Theor. Biol.* **254** (2008) 178-196.
39. Jurina, T., Jurinjak Tušek, A., Čurlin, M., local sensitivity analysis and metabolic control analysis of the biological part of the BTEX bioremediation model, *Biotech. and Bioproc. Eng.* **20** (2015) 1071-1087.
40. Crosetto, M., Tarantola, S., Saltelli, A., Sensitivity and uncertainty analysis in spatial modelling based on GIS, *Agr. Ecosyst. Environ.* **81** (2000) 71-79.
41. Tarantola, S., Saltelli, A., Chan, K., Sensitivity analysis of model output: variance- based methods make the difference, *Proceedings of the 29th conference on Winter simulation, Atlanta, Georgia, USA, 1997*, pp. 261-268.

8. PRILOZI

Prilog 1. Popis simbola

A	Arrheniusova konstanta ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)
C:N	omjer masenog udjela ugljika i dušika (g g^{-1})
E_a	energija aktivacije (kJ mol^{-1})
k	konstanta brzine reakcije ($\text{h}^{-1}, \text{d}^{-1}$)
K_i	konstanta inhibicije (g dm^{-3})
K_s	konstanta zasićenja supstratom (g dm^{-3})
m	kinetički parametar održavanja (h^{-1})
qv	volumni protok ($\text{dm}^3 \text{h}^{-1}$)
r	brzina reakcije po jedinici volumena ($\text{g dm}^{-3} \text{h}^{-1}$).
R	opća plinska konstanta ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
t	vrijeme (h)
T	temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
V	volumen tekuće faze u reaktoru (dm^3)
V'	specifični volumen ($\text{dm}^3 \text{dm}^{-3}$)
Y	iskorištenje (g g^{-1})
γ	koncentracija (g dm^{-3})
μ	specifična brzina rasta biomase (h^{-1})
μ_{MAX}	maksimalna specifična brzina rasta biomase (h^{-1})
φ	volumni udio (%)
w	maseni udio (%)

Prilog 2. Popis skraćenica

A	octena kiselina
AK	aminokiseline
C	celuloza
DMK	dugolančane masne kiseline
L	lipidi
P	proteini
PP	propionska kiselina
S	šećeri

Prilog 3. Matematički kod jednog primjera simulacije matematičkog modela procesa u programskom paketu Wolfram *Mathematica* 10.0

(*kinetički parametri modela*)

kHc=0.146;

kHp=0.104;

kHl=0.118;

mimaxs=5.559;

Kss=28;

Kias=604;

mimaxlcfa=0.382;

Kslcfa=1.816;

mimaxpp=0.111;

Kspp=247;

Kiap = 181;

mimaxa=0.167;

Ksa=56;

mimaxh2=0.695;

Ksh2=0.13;

Ys=0.043;

Ylcfa=0.11;

Ypp=0.018;

Ya=0.078;

Yh2=0.054;

(*kinetički modeli reakcijskog sistema*)

$$rc[cC_] := kHc * cC$$

$$rp[cP_] := kHp * cP$$

$$rl[cL_] := kHl * cL$$

$$mis[cS_ , cA_] := mimaxs * cS / (Kss * (1 + cA / Kias) + cS)$$

$$milcfa[cLCFA_] := mimaxlcfa * cLCFA / (Kslcfa + cLCFA)$$

$$mipp[cPP_ , cA_] := mimaxpp * cPP / (Kspp * (1 + cA / Kiap) + cPP)$$

$$mia[cA_] := mimaxa * cA / (Ksa + cA)$$

$$mih2[cH2_] := mimaxh2 * cH2 / (Ksh2 + cH2)$$

(*masene bilance reakcijskog sustava*)

$$tf = 45;$$

$$\text{model} = \text{NDSolve}\{cC'[t] == -rc[cC[t]],$$

$$cS'[t] == rc[cC[t]] - mis[cS[t], cA[t]] * cS[t],$$

$$cP'[t] == -rp[cP[t]],$$

$$cL'[t] == -rl[cL[t]],$$

$$cLCFA'[t] == rl[cL[t]] - milcfa[cLCFA[t]] * cLCFA[t],$$

$$cPP'[t] ==$$

$$mis[cS[t], cA[t]] * cS[t] * Ys - mipp[cPP[t], cA[t]] * cPP[t],$$

$$cA'[t] ==$$

$$mis[cS[t], cA[t]] * cS[t] * Ys + milcfa[cLCFA[t]] * cLCFA[t] * Ylcfa +$$

$$mipp[cPP[t], cA[t]] * cPP[t] * Ypp - mia[cA[t]] * cA[t],$$

$$cH2'[t] ==$$

$$mis[cS[t], cA[t]] * cS[t] * Ys + milcfa[cLCFA[t]] * cLCFA[t] * Ylcfa +$$

$$mipp[cPP[t], cA[t]] * cPP[t] * Ypp - mih2[cH2[t]] * cH2[t],$$

$$cCH4'[t] == mia[cA[t]] * cA[t] * Ya + mih2[cH2[t]] * cH2[t] * Yh2,$$

$$cC[0] == 293,$$

```
cS[0] == 0,  
cP[0] == 65,  
cL[0] == 151,  
cLCFA[0] == 0,  
cPP[0] == 0,  
cA[0] == 0,  
cH2[0] == 0,  
cCH4[0] == 0}, {cC, cS, cP, cL, cLCFA, cPP, cA, cH2, cCH4}, {t, 0, 100}]
```

acC[t_] := cC[t] /. model

acS[t_] := cS[t] /. model

acP[t_] := cP[t] /. model

acL[t_] := cL[t] /. model

acLCFA[t_] := cLCFA[t] /. model

acPP[t_] := cPP[t] /. model

acA[t_] := cA[t] /. model

acH2[t_] := cH2[t] /. model

acCH4[t_] := cCH4[t] /. Model

Prilog 4. Tablice kinetičkih parametara, reakcija i koncentracija spojeva s pripadajućim oznakama

Tablica 1. Kinetički parametri s pripadajućim oznakama

k_{HC}	k1
k_{HP}	k2
k_{HL}	k3
μ_{MAXS}	k4
K_{SS}	k5
K_{iAS}	k6
$\mu_{MAXLCFA}$	k7
K_{SLCFA}	k8
μ_{MAXPP}	k9
K_{SPP}	k10
K_{iAP}	k11
μ_{MAXA}	k12
K_{SA}	k13
μ_{MAXH_2}	k14
K_{SH_2}	k15
Y_S	k16
Y_{LCFA}	k17
Y_{PP}	k18
Y_A	k19
Y_{H_2}	k20

Tablica 2. Koncentracije spojeva s pripadajućim koncentracijama

c_C	c1
c_S	c2
c_P	c3
c_L	c4
c_{LCFA}	c5
c_{PP}	c6
c_A	c7
c_{H_2}	c8
c_{CH_4}	c9

Tablica 3. Reakcije modela s pripadajućim oznakama

r_C	r1
r_P	r2
r_L	r3
μ_S	r4
μ_{LCFA}	r5
μ_{PP}	r6
μ_A	r7
μ_{H_2}	r8

