

Modeliranje anaerobne razgradnje organske tvari

Bedoić, Robert

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:496044>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-27**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Robert Bedoić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2018

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Robert Bedoić

MODELIRANJE ANAEROBNE RAZGRADNJE ORGANSKE
TVARI

THE MODELLING OF ANAEROBIC DIGESTION OF ORGANIC
SUBSTRATE

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Veljko Filipan

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Veljko Filipan

Prof. dr. sc. Igor Sutlović

Prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

Zagreb, srpanj 2018

ZAHVALA

Zahvaljujem svome mentoru, prof. dr. sc. Veljku Filipanu na savjetima i pomoći tijekom izrade diplomskog rada, kao i na dugogodišnjem mentorstvu tijekom studiranja.

Zahvaljujem asistentu Borisu Čosiću i docentu Tomislavu Pukšecu s Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu, na savjetima te pomoći tijekom izrade diplomskog rada.

Zahvaljujem Aleksandru Sandiću, direktoru Bioplinara Organica Kalnik 1 d.o.o. na ustupljenim mjerenim podacima.

Zahvaljujem na podacima ustupljenim od strane SDEWES Centre, koji su prikupljeni u sklopu projekta AgroCycle (<http://www.agrocycle.eu/>) financiranog od strane Obzor 2020 (H2020/2014-2020) pod ugovorom br. 690142-2.

SAŽETAK RADA

Anaerobna razgradnja način je oporabe energije iz organskog biorazgradivog otpada pri čemu nastaju bioplin i digestat kao vrijedniji produkti. Prema sastavu bioplina najzastupljeniji spojevi su metan i ugljikov (IV) oksid, dok ostalih spojeva kao sumporovodika, kisika, amonijaka i dušika ima u tragovima. Upotreba bioplina je višestruka, od goriva za proizvodnju električne i toplinske energije do proizvodnje biogoriva i kemikalija više dodane vrijednosti.

U ovom radu istražuje se primjena matematičkog modela Anaerobic Digestion Model No. 1 implementiranog u procesni simulator AQUASIM s ciljem opisivanja procesa anaerobne kodigestije. Provedeno je modeliranje kontinuiranog procesa i rezultati modela uspoređeni su s mjerenim podacima s bioplinskog postrojenja. Kao supstrati na bioplinskom postrojenju primarno se koriste kukuruzna silaža i životinjska gnojovka. Prosječna temperatura provođenja kontinuiranog procesa je 39 °C što odgovara mezofilnom načinu rada. U nastalom bioplinu mjeri se udio metana kao glavne komponente bioplina, udio kisika i zastupljenost sumporovodika. Postrojenje nastali bioplin koristi kao gorivo za proizvodnju toplinske i električne energije, a preostali digestat kao gnojivo za poljoprivredne površine.

Na osnovi koreliranosti podataka istražuje se adekvatnost primijenjenog modela na kontinuirani proces.

Ključne riječi: anaerobna razgradnja, model, bioplin, kukuruzna silaža, životinjska gnojovka, kontinuirani proces, AQUASIM

ABSTRACT

Anaerobic digestion is acceptable technology of energy recovery from organic biodegradable waste that results in production of biogas and digestate. Biogas is composed mainly from methane and carbon dioxide, while other components like hydrogen sulphide, oxygen, ammonia and nitrogen can be found in traces. Use of biogas is various, as a fuel for production of electricity and heat or in production of other biofuels and value-added chemicals.

The application of mathematical model Anaerobic Digestion Model No.1 implemented in process simulator AQUASIM on anaerobic co-digestion process has been investigated. The continuous process of anaerobic co-digestion has been modelled in a programme and result compared with the measured ones. Feedstock in the biogas power plant is primarily composed from maize silage and animal manure and slurry. Average temperature of the process is about 39 °C that defines mesophilic conditions in reactors. In generated biogas the presence of following components has been determined: methane, oxygen and hydrogen sulphide. Biogas power plant uses generated biogas as a fuel in production of electricity and heat, and digestate is used as a fertilizer on fields.

By the correlation of experimental data and model results, the acceptability of model on continuous process has been considered.

Keywords: anaerobic digestion, model, biogas, maize silage, animal manure, continuous process, AQUASIM

Tablica sadržaja

1	Uvod.....	1
2	Opći dio.....	3
2.1	Anaerobna razgradnja.....	3
2.1.1	Faze procesa	3
2.1.2	Parametri procesa	5
2.1.3	Stabilnost procesa.....	6
2.2	Model anaerobne razgradnje	7
2.3	AQUASIM.....	12
2.3.1	Varijable	13
2.3.2	Procesi	14
2.3.3	Odjeljci procesnog prostora	15
2.3.4	Poveznice	16
2.3.5	Simulacija.....	16
2.4	Potencijal i korištenje bioplina	17
3	Eksperimentalni dio	19
3.1	Bioplinsko postrojenje.....	19
3.2	Modeliranje u AQUASIM-u.....	26
3.3	Valorizacija bioplina.....	31
4	Rezultati	32
5	Rasprava.....	45
6	Zaključak.....	50
7	Popis oznaka i indeksa	51
8	Literatura.....	54
	ŽIVOTOPIS	58

1 Uvod

Sveopća potreba za čistom energijom dobivenom iz obnovljivih izvora otvorila je put upotrebi bioloških i kemijskih procesa u prirodi kao alternativni fosilnim gorivima. Anaerobna razgradnja (engl. *Anaerobic Digestion*, AD) prihvatljiva je tehnologija uporabe energije iz organskog biorazgradivog otpada pri čemu nastaju bioplin i digestat [1].

Svaka organska biorazgradiva tvar može poslužiti kao supstrat za anaerobnu razgradnju [2]. Najčešće korišten supstrat u procesu anaerobne razgradnje je gnojovka, govedeg i svinjskog porijekla [3]. Njezin potencijalno opasan utjecaj na okoliš smanjuje se uz energijsku uporabu. Monodigestija je termin koji se odnosi na anaerobnu razgradnju samo jednog supstrata. Pojam anaerobne kodigestije (engl. *Anaerobic Co-Digestion*, ACoD) odnosi se na razgradnju smjese više supstrata. Kao kosupstrat uz životinjsku gnojovku često se koristi kukuruz, u obliku silaže ili zrna [4]. Korištenje kukuruzne silaže kao supstrata u proizvodnji bioplina nailazi na podijeljene stavove, pošto je ona u osnovi hrana za životinje. Kao jedno od mogućih alternativnih supstrata umjesto kukuruzne silaže istražuje se primjena travnate silaže u proizvodnji bioplina [5]. Autori u radu [6] opisuju usporedbu korištenja kukuruzne i travnate silaže u kodigestiji s životinjskom gnojovkom. Nadalje, u [7] opisuje se energetska bilanca za valorizaciju travnate silaže prikupljene iz različitih područja: urbanog, riječnih obala te uz ceste, kao i ruralnih dijelova. Klaonički ostaci, kao specifična organska tvar također mogu poslužiti kao supstrat za anaerobnu razgradnju [8]. Monodigestija pokvarene hrane nije široko istražena, no moguća je kodigestija s gnojovkom i gnojnicom u praktičnim uvjetima [9].

Parametri koji uvelike utječu na anaerobnu razgradnju su temperatura, pH-vrijednost, sadržaj hlapljivih masnih kiselina u supstratu (engl. *Volatile Fatty Acids*, VFA) i ostali [10]. Jedan od važnijih parametara u procesu anaerobne razgradnje biorazgradivih organskih tvari je vrijeme hidrauličke retencije (engl. *Hydraulic Retention Time*, HRT) [11]. Ono opisuje prosječni vremenski interval zadržavanja supstrata u reaktoru uz njegov odgovarajući volumen. Kako bi se dobio značajan prinos bioplina i razgradnja organske tvari potrebno je duže vrijeme hidrauličke retencije što anaerobnu razgradnju čini sporim, dugotrajnim procesom.

Modeliranje anaerobne razgradnje organskih, biorazgradivih tvari služi za opisivanje interakcija između bioloških i fizikalnih mehanizama u kompleksnim sustavima [12]. Definirano je šest koraka za korištenje matematičkih modela: odabir složenosti modela, odabir parametara za kalibraciju, prikupljanje eksperimentalnih podataka, procjena parametara, procjena točnosti te validacija modela. Prema pristupu modeli se dijele na

mehanističke modele – oni za koje je potrebno poznavati fizikalne i kemijske procese te na modele crne kutije (engl. *Black Box Models*) – zasnivaju se samo na eksperimentalnim podacima i empirijskom pristupu. Anaerobic Digestion Model No. (ADM1) jedan je od korištenih mehanističkih modela koji opisuje reakcije od kojih se sastoji anaerobna razgradnja. Komponente su opisane pomoću vrijednosti kemijske potrošnje kisika (engl. *Chemical Oxygen Demand*, COD) ili u molarnim koncentracijama. ADM1 dostupan je u Matlabu i Simulinku te u simulatorima koji se odnose na vodene sustave: WEST, BioWin i AQUASIM. Prema literaturnim izvorima ADM1 primijenio se za modeliranje procesa anaerobne razgradnje sljedećih supstrata: komunalni otpad i mulj [13]; otpadna voda iz procesa preradbe maslina [14]; gnojovka i otpadno povrće [15]; travnata silaža [16].

Adekvatnost danog modela za opis anaerobne razgradnje ispitivanog sustava očituje se u podudarnosti podataka dobivenih modelom s eksperimentalnim podacima.

2 Opći dio

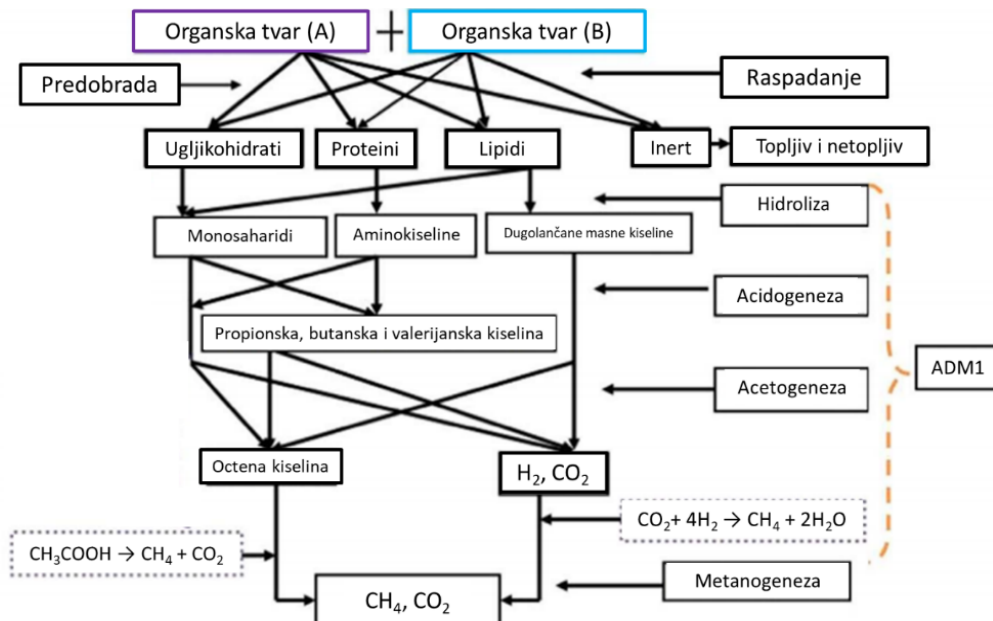
Opći dio uključuje opis anaerobne razgradnje organske tvari, parametre koji značajno utječu na procese i njihovu stabilnost te matematički opis anaerobne razgradnje. Prikazan je opis računalnog programa korištenog u radu, kao i način primjene istog. Na kraju ovog poglavlja prikazani su potencijali i tehnologije korištenja bioplina.

2.1 Anaerobna razgradnja

Anaerobna razgradnja vrlo je kompleksan i osjetljiv proces koji uključuje različite tipove organskih supstrata. Makromolekule od kojih je supstrat sastavljen, ugljikohidrati, lipidi i proteini, razgrađuju se do jednostavnijih spojeva, ugljikovog (IV) oksida i metana, pod utjecajem određenih vrsta mikroorganizama u atmosferi bez prisutnog kisika [17]. Ključni faktori u nastanku bioplina, odnosno metana su kemijski sastav supstrata i biorazgradivost [18]. Nadalje, kao bitan faktor u nastanku bioplina je veličina čestica supstrata. Predobrada supstrata usitnjavanjem utječe na kemijsku potrošnju kisika, prinos metana i na stvaranje VFA kako je opisano u [19]. Ovo poglavlje opisuje procese od kojih se sastoji anaerobna razgradnja, parametre procesa i stabilnost procesa.

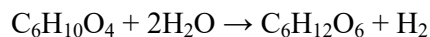
2.1.1 Faze procesa

Anaerobna razgradnja složene organske tvari sastoji se od slijednih procesa koji uključuju raspadanje organske tvari (dezintegraciju) na makromolekule, hidrolizu, acidogenezu, acetogenezu te metanogenezu [20]. Slika 1 prikazuje faze u procesu kodigestije dviju organskih tvari te nastale spojeve [21].



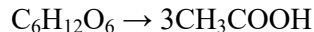
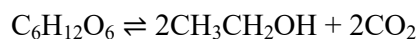
Slika 1 Koraci anaerobne kodigestije [21]

Hidroliza je korak u kojem se polimerne makromolekule (ugljikohidrati, lipidi i proteini) depolimeriziraju u monosaharide (engl. *Monosaccharides*, MS), aminokiseline (engl. *Aminoacids*, AA) i dugolančane masne kiseline (engl. *Long Chain Fatty Acids*, LCFA) u prisutnosti hidrolitičkih ekso-enzima (celulaze, amilaze, proteaze i lipaze) izlučenih od strane mikroorganizama [22]. Pojednostavljena reakcija hidrolize može se prikazati kao [22]:

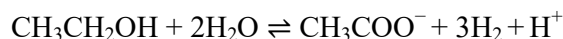


S obzirom na to da u ovom procesu dolazi do cijepanja makromolekula proces hidrolize je relativno spor i može limitirati ukupnu brzinu anaerobne razgradnje.

Nakon hidrolize slijedi acidogeneza, korak u kojem dolazi do stvaranja kiselina. Produkti razgradnje hidrolize pod utjecajem acidogenih bakterija raspadaju se na organske kiseline – propionsku, butansku i valerijansku. Osim navedenih kiselina, u manjoj mjeri još nastaju octena kiselina, voda i ugljikov (IV) oksid prema reakcijama [22]:



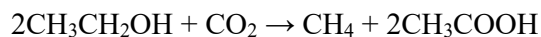
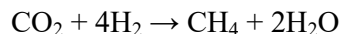
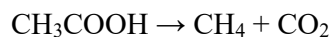
Nakon acidogeneze slijedi acetogeneza u kojoj se organske kiseline formirane u prethodnom koraku raspadaju na octenu kiselinu i vodik. Između procesa acidogeneze i acetogeneze nema oštre granice, stoga se oni događaju simultano [23]. Acetogeneza se može prikazati reakcijama [22]:



Vodik nastao u acetogenezi može se smatrati neželjenim nusproduktom budući da inhibira metaboličke aktivnosti acetogenih bakterija. S druge strane, služi kao reaktant u zadnjem koraku anaerobne razgradnje, metanogenezi [24].

Metanogene bakterije su u mogućnosti da iz mravlje i octene kiseline, metanola, ugljikovog (II) oksida, ugljikovog (IV) oksida i vodika stvore metan. Predstavljaju bitan značaj u procesu

anaerobne razgradnje s obzirom na njihov spor rast i osjetljivost na promjene u okolini (ponajprije na prisutnost kisika). Proces metanogeneze može se prikazati reakcijama [22]:



Oko dvije trećine nastalog metana rezultat je mikrobiološke razgradnje octene kiseline i acetata, a ostatak je nastao redukcijom ugljikovog (IV) oksida [24]. Metanogeneza je izuzetno bitan korak jer se u tom procesu organskoj tvari značajno smanjuje kemijska i biokemijska potrošnja kisika, odnosno smanjuje se njezina opasnost za okoliš, a kao rezultat dobivaju se bioplin i digestat.

2.1.2 Parametri procesa

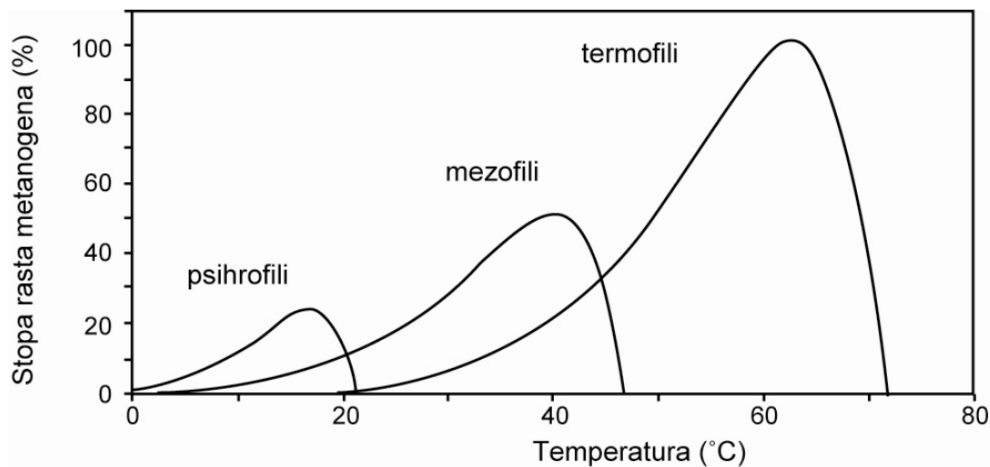
Kako bi se proces anaerobne razgradnje odvijao nesmetano potrebno je podesiti optimalne uvjete. Neki od bitnijih parametara su [25]:

1. unos supstrata
2. vrijeme hidrauličke retencije
3. temperatura

Povećanjem unosa supstrata može doći do pojave pjenjenja i nestabilnosti u procesu zbog većeg rizika u povećanju kiselosti [26].

Vrijeme hidrauličke retencije utječe na kolonije bakterija i prinos bioplina. Optimalna vrijednost HRT ovisi o faktorima kao što su: svojstva supstrata i njegov sastav, uvjeti procesa te konfiguracija reaktora [11]. Vrijeme hidrauličke retencije u pravilu je veće od 30 dana kako bi se izbjegla nestabilnost u procesu, odnosno akumulacija hlapljivih masnih kiselina.

Temperatura vođenja procesa utječe na termodinamiku acetogeneze i metanogeneze. Kodigestija se općenito provodi pri mezofilnim uvjetima (35 °C ÷ 38 °C) ili pri termofilnim uvjetima (50 °C ÷ 70 °C). Pri višim temperaturama razgradnja organskih kiselina je puno brža, ali je proces nestabilniji. Isto tako, termofilna razgradnja zahtjeva dodatno dovodenje topline za održavanje viših temperatura. Slika 2 prikazuje utjecaj temperature na brzinu rasta bakterija u metanogenezi [27].



Slika 2 Utjecaj temperature na brzinu rasta bakterija u metanogenezi [27]

2.1.3 Stabilnost procesa

Korištenje neprikladnih supstrata ili neadekvatne količine istih može dovesti do smanjenja učinkovitosti anaerobne razgradnje – manjeg prinosa bioplina i manjeg udjela metana. Ta pojava povezana je s inhibicijom akumuliranih međuprodukata kao što su [25]:

1. amonijak (NH_3)
2. hlapljive masne kiseline (VFA)
3. dugolančane masne kiseline (LCFA).

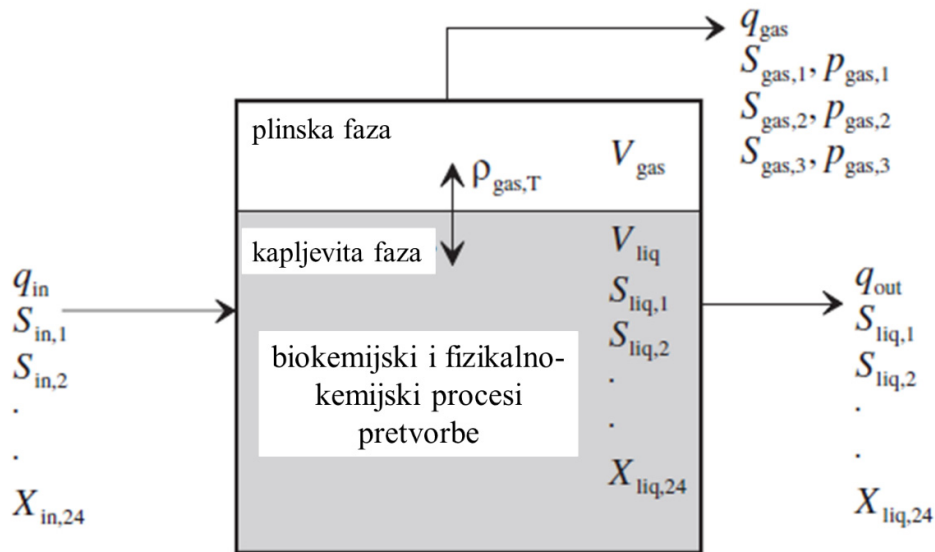
Autori u [28] ustanovili su da povećana koncentracija amonijaka rezultira opadanjem pH sustava što rezultira inhibicijom procesa anaerobne razgradnje.

Inhibicija pomoću VFA dosad je značajnije proučavana samo eksperimentalno zbog kompleksnosti matematičkog modeliranja inhibicije. Očituje se u konverziji VFA u octenu kiselinu prije nastanka metana. Butanska kiselina je podložnija konverziji u octenu kiselinu nego propionska kiselina. Omjer količina propionske i octene kiseline koristi se kao indikator inhibicije u procesu [29]. Ako je taj faktor veći od 1.4 to je inhibicija izraženija.

Nastanak dugolančanih masnih kiselina je intenzivniji ukoliko je supstrat bogatiji lipidima. Visoke koncentracije LCFA rezultiraju u potiskivanju kolonije mikroorganizama što rezultira akumulacijom VFA i smanjenim prinosom metana. Nastale LCFA mogu izazvati biokemijsku inhibiciju tako da potaknu razgradnju mikroorganizama [30], ili fizikalnu inhibiciju zbog njihove adsorpcije na površinu mikroorganizama [31].

2.2 Model anaerobne razgradnje

Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) uveden je od strane IWA Task Group [32] s ciljem razvoja općenitog modela anaerobne razgradnje. Model uključuje više stupnjeva u kojima se opisuju biokemijski i fizikalno-kemijski procesi prikazani na Slici 1. U model su implementirane algebarske i diferencijalne jednadžbe za opis bilance tvari u pojedinom koraku. Model je opisan pomoću 26 statičkih koncentracijskih varijabli stanja, 32 dinamičke koncentracijske varijable stanja te 8 implicitnih algebarskih varijabli za opis reaktora. Najbitnije kiselo-bazne ravnoteže u sustavu su: $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$, VFA/VFA^- i $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-/\text{H}^+$. Zbog veće brzine reakcija asocijacije/disocijacije u odnosu na ostale procese one se promatraju kao ravnotežni procesi i mogu se opisati algebarskim jednadžbama. Za nastali bioplin prema ADM1 glavne komponente su: CH_4 , CO_2 , H_2 te vodena para. Slika 3 prikazuje karakteristike ulaznih i izlaznih struja ADM1 modela na jednostupanjskom reaktoru [32].



Slika 3 Karakteristike ulaznih i izlaznih struja ADM1 modela na jednostupanjskom reaktoru [32]

Na Slici 5 prikazane su karakteristične oznake čiji je opis dan u Prilogu.

Bilanca tvari za topljive komponente u kapljevitoj fazi može se prikazati kao [32]:

$$\frac{dS_{\text{liq},i}}{dt} = \frac{q_{\text{in}} S_{\text{in},i}}{V_{\text{liq}}} - \frac{q_{\text{out}} S_{\text{liq},i}}{V_{\text{liq}}} + \sum_{j=1-19} \rho_j \nu_{i,j} \quad (1)$$

gdje je:

$\sum_{j=1-19} \rho_j v_{i,j}$ – suma specifičnih kinetičkih brzina za proces j pomnožena sa stehiometrijskim koeficijentom $v_{i,j}$.

Bilanca tvari za netopljive komponente u kapljevitoj fazi prikazuje se kao [32]:

$$\frac{dX_{\text{liq},i}}{dt} = \frac{q_{\text{in}} X_{\text{in},i}}{V_{\text{liq}}} - \frac{X_{\text{liq},i}}{t_{\text{res},X} + \frac{V_{\text{liq}}}{q}} + \sum_{j=1-19} \rho_j v_{i,j} \quad (2)$$

gdje je:

$t_{\text{res},X}$ – ostatno vrijeme čvrstih tvari u reaktoru uvećano za vrijeme hidrauličke retencije

$\sum_{j=1-19} \rho_j v_{i,j}$ – suma specifičnih kinetičkih brzina za proces j pomnožena sa stehiometrijskim koeficijentom $v_{i,j}$.

Za opis prijenosa plinovite komponente iz kapljevite u plinsku fazu koriste se dinamičke jednačbe pošto je brzina prijenosa tvari reda veličine brzine bioloških procesa. Primjer takve jednačbe je dan za prijenos CO_2 [32]:

$$\rho_{\text{T},\text{CO}_2} = k_L a_{\text{CO}_2} (S_{\text{CO}_2,\text{liq}} - K_{\text{H},\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2,\text{gas}}) \quad (3)$$

bilanca tvari za komponentu u plinovitoj fazi prikazuje se kao [32]:

$$\frac{dS_{\text{gas},i}}{dt} = -\frac{q_{\text{gas}} S_{\text{gas},i}}{V_{\text{gas}}} + \rho_{\text{T},i} \frac{V_{\text{liq}}}{V_{\text{gas}}} \quad (4)$$

gdje je:

$\rho_{\text{T},i}$ – brzina prijenosa plina

$\frac{V_{\text{liq}}}{V_{\text{gas}}}$ – omjer volumena kapljevite i plinovite faze.

Parcijalni tlakovi komponenata bioplina računaju se korištenjem jednačbe stanja idealnog plina [32]:

$$p_{\text{gas, H}_2} = S_{\text{gas, H}_2} RT / 16 \quad (5)$$

$$p_{\text{gas, CH}_4} = S_{\text{gas, CH}_4} RT / 64 \quad (6)$$

$$p_{\text{gas, CO}_2} = S_{\text{gas, CO}_2} RT \quad (7)$$

Za računanje parcijalnog tlaka vodene pare u nastalom bioplinu koristi se sljedeći izraz [32]:

$$p_{\text{gas, H}_2\text{O}} = 0.0313 \exp\left(5,290\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (8)$$

Ukupni tlak bioplina računa se preko Daltonovog zakona [32]:

$$P_{\text{gas}} = p_{\text{gas, H}_2} + p_{\text{gas, CH}_4} + p_{\text{gas, CO}_2} + p_{\text{gas, H}_2\text{O}} \quad (9)$$

Protok nastalog bioplina izračunava se iz [32]:

$$q_{\text{gas}} = \frac{RT}{P_{\text{gas}} - p_{\text{gas, H}_2\text{O}}} V_{\text{liq}} \left(\frac{\rho_{\text{T, H}_2}}{16} + \frac{\rho_{\text{T, CH}_4}}{64} + \rho_{\text{T, CO}_2} \right) \quad (10)$$

U Popisu oznaka na kraju rada dana je korištena nomenklatura, akronimi te pripadajuće mjerne jedinice. Tablica 1 prikazuje izraze za inhibiciju ADM1 modela

Tablica 1 Izrazi za inhibiciju [32]

Opis	Izraz	Upotreba
nekompetitivna inhibicija	$I = \frac{1}{1 + S_1 / K_1}$	inhibicija vodikom i amonijakom
ograničenje supstratom	$I = \frac{S_1}{S_1 + K_1}$	ograničenje ukupnog amonijaka
empirijska	$I = \frac{1 + 2 \cdot 10^{0.5(pH_{LL} - pH_{UL})}}{1 + 10^{(pH - pH_{UL})} + 10^{(pH_{LL} - pH)}}$	pH inhibicija u slučajevima visokih i niskih pH vrijednosti
	$I = \exp\left(-3\left(\frac{pH - pH_{UL}}{pH_{UL} - pH_{LL}}\right)^2\right)$	pH inhibicija u slučaju niskih pH vrijednosti

Tablica 2 i Tablica 3 prikazuju biokemijske stehiometrijske koeficijente i brzine procesa za topljive i netopljive komponente ADM1 modela.

Tablica 2 Biokemijski stehiometrijski koeficijenti ($v_{i,j}$) i brzina procesa (ρ_j) za topljive komponente ($i=1-12, j=1-19$) [32]

j	Component → Process ↓	i	1 S_{su}	2 S_{aa}	3 S_{fa}	4 S_{va}	5 S_{bu}	6 S_{pro}	7 S_{ac}	8 S_{h2}	9 S_{ch4}	10 S_{ic}	11 S_{in}	12 S_i	Rate (ρ_j , kg COD·m ⁻³ ·d ⁻¹)	
1	Disintegration														$f_{sl,xc}$	$k_{dec} X_c$
2	Hydrolysis carbohydrates	1														$k_{hyd,ch} X_{ch}$
3	Hydrolysis of proteins			1												$k_{hyd,pr} X_{pr}$
4	Hydrolysis of lipids	$1-f_{fa,li}$			$1-f_{fa,li}$											$k_{hyd,l} X_{li}$
5	Uptake of sugars	-1					$(1-Y_{su})f_{bu,su}$	$(1-Y_{su})f_{pro,su}$	$(1-Y_{su})f_{ac,su}$	$(1-Y_{su})f_{h2,su}$		$-\sum_{i=0,11-24} C_i V_{i,\beta}$	$-(Y_{su}) N_{bac}$			$k_{m,su} \frac{S_{su}}{K_S + S} X_{su} / I_1$
6	Uptake of amino acids			-1		$(1-Y_{aa})f_{va,aa}$	$(1-Y_{aa})f_{bu,aa}$	$(1-Y_{aa})f_{pro,aa}$	$(1-Y_{aa})f_{ac,aa}$	$(1-Y_{aa})f_{h2,aa}$		$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i V_{i,\beta}$	$N_{aa} - (Y_{aa}) N_{bac}$			$k_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_S + S_{aa}} X_{aa} / I_1$
7	Uptake of LCFA				-1				$(1-Y_{fa}) 0.7$	$(1-Y_{fa}) 0.3$			$-(Y_{fa}) N_{bac}$			$k_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_S + S_{fa}} X_{fa} / I_2$
8	Uptake of valerate				-1			$(1-Y_{cd}) 0.54$	$(1-Y_{cd}) 0.31$	$(1-Y_{cd}) 0.15$			$-(Y_{cd}) N_{bac}$			$k_{m,cd} \frac{S_{va}}{K_S + S_{va}} X_{va} \frac{1}{1 + S_{su} / S_{va}}$
9	Uptake of butyrate					-1			$(1-Y_{cd}) 0.8$	$(1-Y_{cd}) 0.2$			$-(Y_{cd}) N_{bac}$			$k_{m,cd} \frac{S_{bu}}{K_S + S_{bu}} X_{bu} \frac{1}{1 + S_{va} / S_{bu}}$
10	Uptake of propionate							-1	$(1-Y_{pro}) 0.57$	$(1-Y_{pro}) 0.43$		$-\sum_{i=1-9,11-24} C_i V_{i,10}$	$-(Y_{pro}) N_{bac}$			$k_{m,pr} \frac{S_{pro}}{K_S + S_{pro}} X_{pro} / I_2$
11	Uptake of acetate								-1			$(1-Y_{ac}) - \sum_{i=1-9,11-24} C_i V_{i,11}$	$-(Y_{ac}) N_{bac}$			$k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_S + S_{ac}} X_{ac} / I_3$
12	Uptake of hydrogen									-1		$(1-Y_{h2}) - \sum_{i=1-9,11-24} C_i V_{i,12}$	$-(Y_{h2}) N_{bac}$			$k_{m,h2} \frac{S_{h2}}{K_S + S_{h2}} X_{h2} / I_1$
13	Decay of X_{su}															$k_{dec,Xsu} X_{su}$
14	Decay of X_{aa}															$k_{dec,Xaa} X_{aa}$
15	Decay of X_{fa}															$k_{dec,Xfa} X_{fa}$
16	Decay of X_{cd}															$k_{dec,Xcd} X_{cd}$
17	Decay of X_{pro}															$k_{dec,Xpro} X_{pro}$
18	Decay of X_{ac}															$k_{dec,Xac} X_{ac}$
19	Decay of X_{h2}															$k_{dec,Xh2} X_{h2}$
			Monosaccharides (kgCOD·m ⁻³)	Amino acids (kgCOD·m ⁻³)	Long chain fatty acids (kgCOD·m ⁻³)	Total valerate (kgCOD·m ⁻³)	Total butyrate (kgCOD·m ⁻³)	Total propionate (kgCOD·m ⁻³)	Total acetate (kgCOD·m ⁻³)	Hydrogen gas (kgCOD·m ⁻³)	Methane gas (kgCOD·m ⁻³)	Inorganic carbon (kmoleC·m ⁻³)	Inorganic nitrogen (kmoleN·m ⁻³)	Soluble inerts (kgCOD·m ⁻³)	Inhibition factors: $I_1 = \frac{1}{1 + I_{N,lim}}$ $I_2 = \frac{1}{1 + I_{N,lim} + I_{H_2}}$ $I_3 = \frac{1}{1 + I_{N,lim} + I_{H_2} + X_{ac}}$	

Tablica 3 Biokemijski stehiometrijski koeficijenti ($v_{i,j}$) i brzina procesa (ρ_j) za netopljive komponente ($i=13-24, j=1-19$) [32]

j	Component → Process ↓	i	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	Rate (ρ_j , kg COD·m ⁻³ ·d ⁻¹)
			X_c	X_{ch}	X_{pr}	X_{li}	X_{su}	X_{aa}	X_{fa}	X_{c4}	X_{pro}	X_{ac}	X_{h2}	X_i	
1	Disintegration		-1												$f_{xl,xc}$
2	Hydrolysis carbohydrates			$f_{ch,xc}$											$k_{dis} X_c$
3	Hydrolysis of proteins			-1	$f_{pr,xc}$										$k_{hyd,ch} X_{ch}$
4	Hydrolysis of lipids					-1									$k_{hyd,pr} X_{pr}$ $k_{hyd,li} X_{li}$
5	Uptake of sugars						Y_{su}								$k_{m,su} \frac{s_{su}}{K_S + S} X_{su} / I_1$
6	Uptake of amino acids							Y_{aa}							$k_{m,aa} \frac{s_{aa}}{K_S + S_{aa}} X_{aa} / I_1$
7	Uptake of LCFA								Y_{fa}						$k_{m,fa} \frac{s_{fa}}{K_S + S_{fa}} X_{fa} / I_2$
8	Uptake of valerate									Y_{c4}					$k_{m,v4} \frac{s_{v4}}{K_S + S_{v4}} X_{v4} \frac{1}{1 + S_{su} / S_{su}}$
9	Uptake of butyrate									Y_{c4}					$k_{m,b4} \frac{s_{b4}}{K_S + S_{b4}} X_{b4} \frac{1}{1 + S_{su} / S_{su}}$
10	Uptake of propionate										Y_{pro}				$k_{m,pr} \frac{s_{pro}}{K_S + S_{pro}} X_{pro} / I_2$
11	Uptake of acetate											Y_{ac}			$k_{m,ac} \frac{s_{ac}}{K_S + S_{ac}} X_{ac} / I_3$
12	Uptake of hydrogen												Y_{h2}		$k_{m,h2} \frac{s_{h2}}{K_S + S_{h2}} X_{h2} / I_1$
13	Decay of X_{su}	13	1				-1								$k_{dec,Xsu} X_{su}$
14	Decay of X_{aa}	14	1					-1							$k_{dec,Xaa} X_{aa}$
15	Decay of X_{fa}	15	1						-1						$k_{dec,Xfa} X_{fa}$
16	Decay of X_{c4}	16	1							-1					$k_{dec,Xc4} X_{c4}$
17	Decay of X_{pro}	17	1								-1				$k_{dec,Xpro} X_{pro}$
18	Decay of X_{ac}	18	1									-1			$k_{dec,Xac} X_{ac}$
19	Decay of X_{h2}	19	1										-1		$k_{dec,Xh2} X_{h2}$

Composites (kgCOD·m ⁻³)	Carbohydrates (kgCOD·m ⁻³)	Proteins (kgCOD·m ⁻³)	Lipids (kgCOD·m ⁻³)	Sugar degraders (kgCOD·m ⁻³)	Amino acid degraders (kgCOD·m ⁻³)	LCFA degraders (kgCOD·m ⁻³)	Valerate and butyrate degraders (kgCOD·m ⁻³)	Propionate degraders (kgCOD·m ⁻³)	Acetate degraders (kgCOD·m ⁻³)	Hydrogen degraders (kgCOD·m ⁻³)	Particulate inerts (kgCOD·m ⁻³)	Inhibition factors: $I_1 = \frac{1}{1 + [NH_4]_{lim}}$ $I_2 = \frac{1}{1 + [pH]_{lim}^{-1} \cdot I_2}$ $I_3 = \frac{1}{1 + [NH_4]_{lim}^{-1} \cdot NH_4, X_{ac}}$
--	---	--------------------------------------	------------------------------------	---	--	--	--	--	---	--	--	--

2.3 AQUASIM

Program AQUASIM dizajniran je za identifikaciju i simulaciju vodenih sustava (engl. *Aquatic Systems*) u laboratoriju, na postrojenjima i u prirodi [33]. Moguće ga je besplatno preuzeti s Interneta (engl. *Open Source Programme*). U AQUASIM-u je moguće provesti sljedeće operacije:

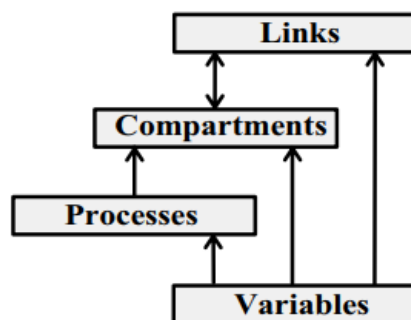
- simulacija
- procjena parametara
- analiza osjetljivosti

Usporedbom rezultata simulacije s rezultatima eksperimenta istražuje se primjenjivost programa. AQUASIM dopušta korisniku jednostavno mijenjanje strukture modela i vrijednosti parametara.

Sljedeća operacija koja se može izvršiti u programu je procjena parametara modela korištenjem eksperimentalnih podataka. Kvantitativna mjera odstupanja rezultata modela od eksperimentalnih rezultata, temeljena na algoritmu procjene parametara, može biti korisna za statistički opis primjenjivosti modela.

Zadnja operacija koja se može izvršiti u programu je analiza osjetljivosti modela. Ona uključuje računanje linearne osjetljivosti funkcija za proizvoljne varijable uz adekvatne parametre. Funkcije osjetljivosti pomažu u procjenjivanju prepoznatljivosti parametara modela.

Program se zasniva na četiri podsustava: varijablama (engl. *Variables*), procesima (engl. *Processes*), odjeljcima procesnog prostora (engl. *Compartments*) i poveznicama (engl. *Links*) kako je prikazano na Slici 4.

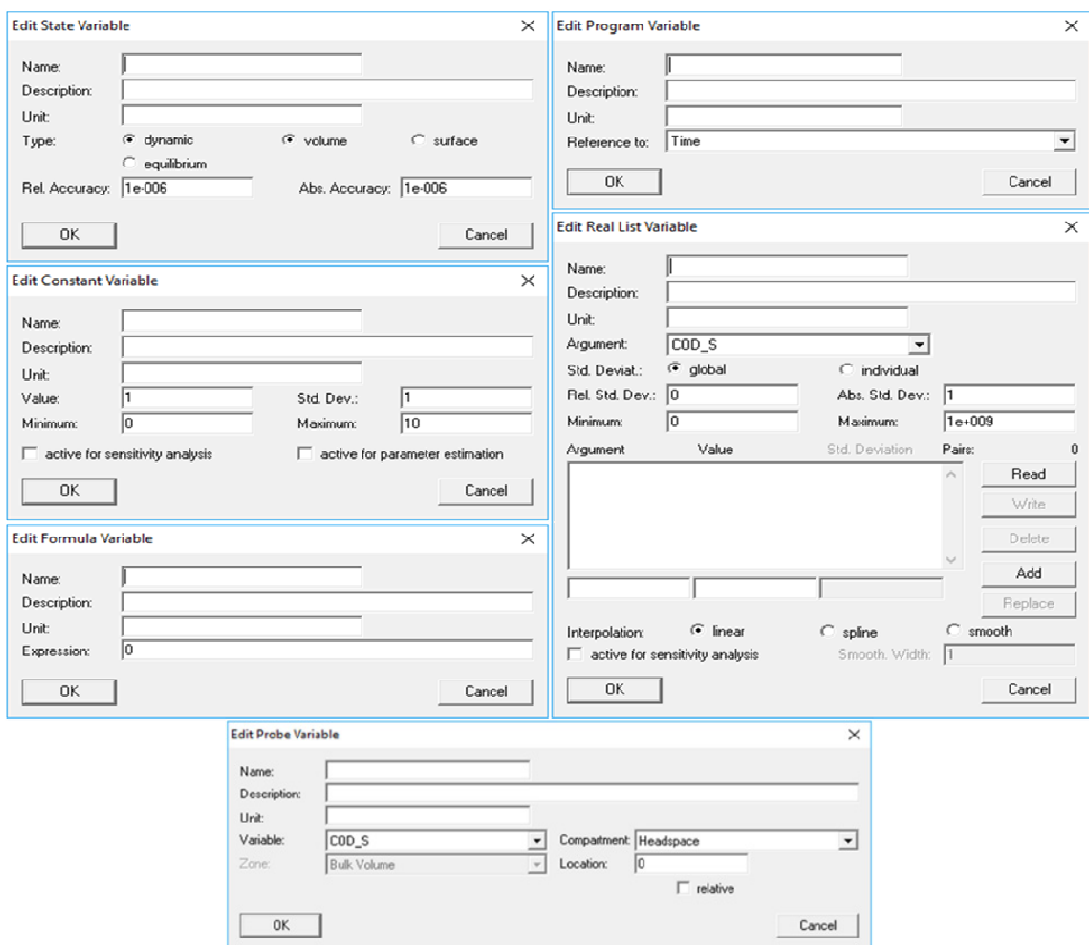


Slika 4 Podsustavi strukture programa AQUASIM [33]

2.3.1 Varijable

Varijable su objekti modela koji poprimaju određene numeričke vrijednosti. Postoji 6 vrsta varijabli koje su prikazane na Slici 5 [33]:

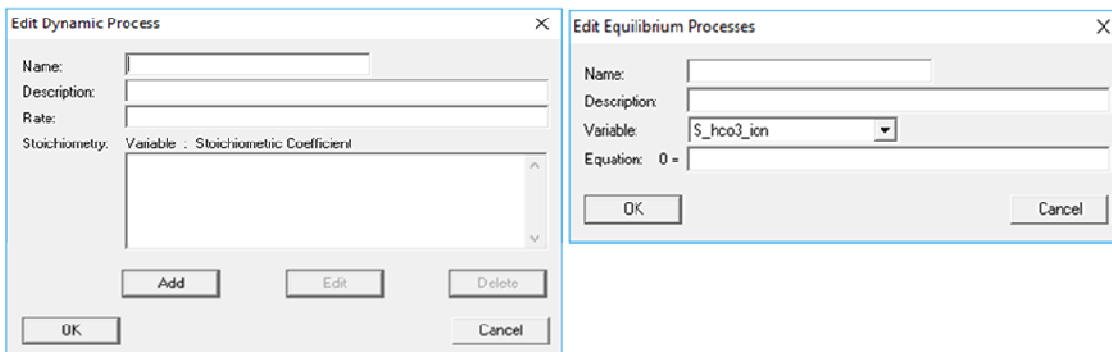
- Varijable stanja (engl. *State Variables*), opisuju svojstva vode ili površine koja je u kontaktu s vodom (temperatura, masa, koncentracija tvari u masi fluida ili na graničnoj površini).
- Varijable programa (engl. *Program Variables*), s matematičkog stajališta varijable programa su nezavisne varijable (vrijeme, prostor) i parametri (broj proračuna, indeks odjeljka procesnog prostora).
- Konstantne varijable (engl. *Constant Variables*), parametri (konstante) modela koji se koriste za analizu osjetljivosti i procjenu ostalih parametara, ne mijenjanju se tijekom proračuna.
- Mjerene varijable (engl. *Real List Variables*), mjereni podatci koji služe za analizu osjetljivosti i procjenu parametara.
- Varijable formula (engl. *Formula Variables*), služe za stvaranje funkcijskih ovisnosti između definiranih parametara, odnosno varijabli.
- Varijable položaja (engl. *Probe Variables*), iznos varijable na određenom položaju u podsustavu procesnog prostora.



Slika 5 Varijable u AQUASIM-u [33]

2.3.2 Procesi

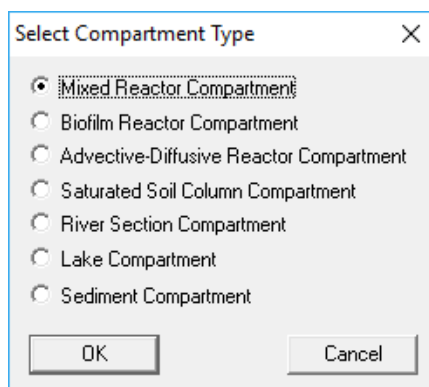
Procesi pretvorbe mogu se definirati preko brzine provođenja procesa opisane pomoću promjene koncentracije određene tvari u vremenu. Dijele se na dinamičke i ravnotežne. Dinamički procesi opisuju transformaciju tvari, ili njihov prijenos, te su okarakterizirani brzinom zbivanja procesa i individualnim stehiometrijskim koeficijentima. Ravnotežni procesi opisani su algebarskim jednadžbama. Unos varijabli u AQUASIM-u koje opisuju dinamičke i ravnotežne procese prikazani su na Slici 6 [33].



Slika 6 Procesi u AQUASIM-u [33]

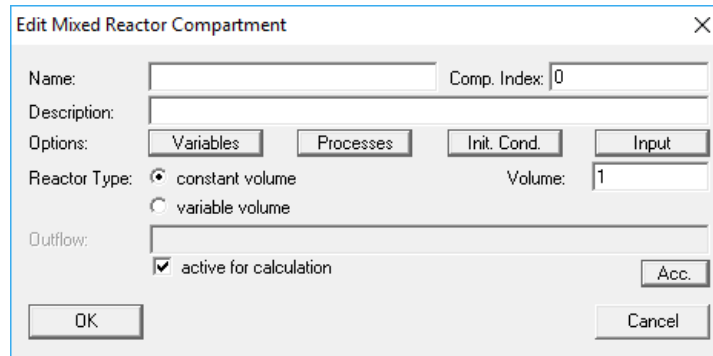
2.3.3 Odjeljci procesnog prostora

Odjeljci procesnog prostora rezultati su podjele sustava na segmente radi lakšeg opisivanja i istraživanja. Načelno se procesni prostor dijeli na reaktorske sustave i sustave koji služe za opis prirodnih pojava kao što je prikazano na Slici 7 [33].



Slika 7 Odjeljci procesnog prostora u AQUASIM-u [33]

Za modeliranje u ovom radu korišten je odjeljak procesnog prostora definiran kao reaktor s miješanjem (engl. *Mixed Reactor Compartment*). Korišteni odjeljak opisuje ulaznu struju tvari, izlaznu struju tvari i procese transformacije tvari u reaktoru s potpunim miješanjem, promjenjivog ili konstantnog volumena. Unos varijabli, procesa, početnih uvjeta te ulaznih veličina definira se u prozoru prikazanom na Slici 8 [33].



Slika 8 Odjeljak procesnog prostora – reaktor s miješanjem u AQUASIM-u [33]

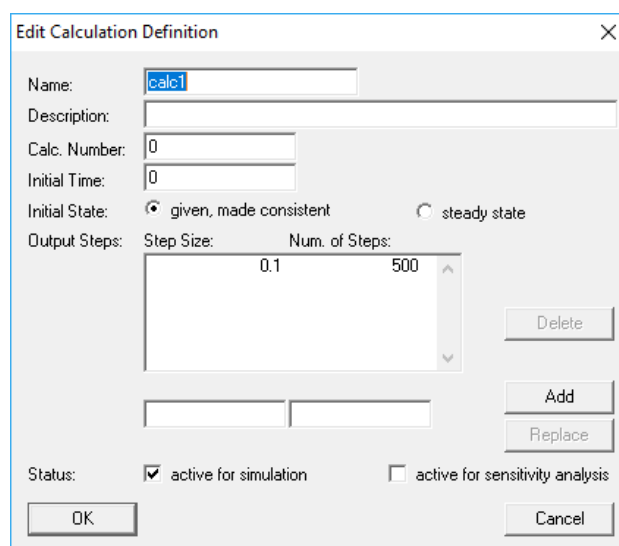
Ostali odjeljci procesnog prostora služe za opis kompleksnijih pojava i detaljnije se mogu proučiti u [33].

2.3.4 Poveznice

Zadnji podsustav su poveznice koje služe za međusobno povezivanje procesnih prostora. Postoje difuzivne (engl. *Diffusive*) i advektivne (engl. *Advective*) poveznice koje se razlikuju prema mehanizmu prijenosa tvari.

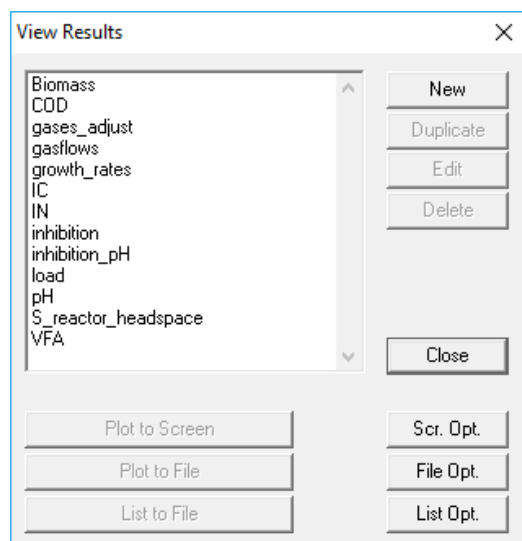
2.3.5 Simulacija

U ovom radu provedena je simulacija procesa anaerobne kodigestije s procjenom parametara. Nakon što se unesu sve varijable, opišu procesi, definiraju procesni prostori i poveznice može se provesti simulacija. U izborniku odabere se Calc pa potom Simulation. Nakon što se otvori novi prozor za proračun, definira se veličina koraka te njihov broj kao što je prikazano na Slici 9 [33].



Slika 9 Definiranje i provedba simulacije u AQUASIM-u [33]

Vizualizacija rezultata provodi se tako da se u izborniku odabere View i potom Results. Unose se varijable koje se žele prikazati i potom se prikazuju grafički ili se rezultati prikazuju tablično i izvoze u neki program kako je prikazano na Slici 10 [33].



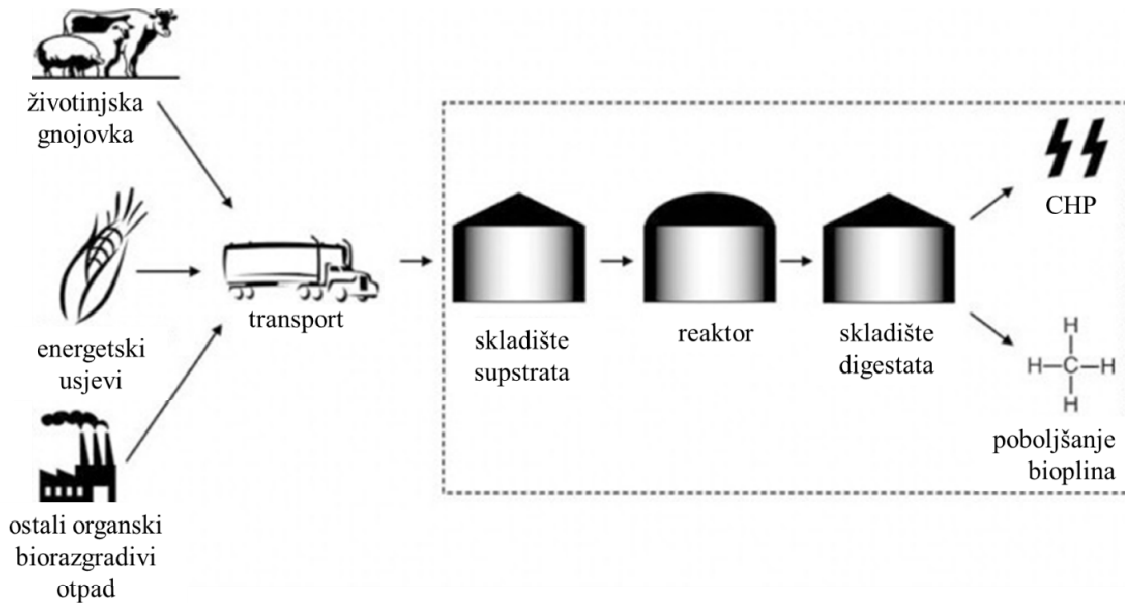
Slika 10 Prikaz rezultata modela u AQUASIM-u [33]

2.4 Potencijal i korištenje bioplina

Sastav bioplina prema [34] je sljedeći:

- metan, CH₄ (50 % ÷ 75 %)
- ugljikov (IV) oksid, CO₂ (25 % ÷ 45 %)
- sumporovodik, H₂S (0 % ÷ 1 %)
- vodik, H₂ (0 % ÷ 1 %)
- ugljikov (II) oksid, CO (0% ÷ 2 %)
- dušik, N₂ (0 % ÷ 2 %),
- amonijak, NH₃ (0 % ÷ 1 %)
- kisik, O₂ (0 % ÷ 2 %)
- voda, H₂O (2 % ÷ 7 %)

Bioplin se može koristiti u različite svrhe, ponajviše u tehnološkim procesima i dobivanju energije [35]. Na Slici 11 prikazan je put od unosa supstrata za anaerobnu razgradnju pa do konačne uporabe nastalog bioplina [36].



Slika 11 Shema nastanka i uporabe bioplina [36]

Osnovne tehnologije korištenja bioplina su:

- proizvodnja toplinske i električne energije u CHP jedinicama

U članku [37] opisuje se dobivanje bioplina iz smjese kukuruzne i travnate silaže s životinjskom gnojovkom za proizvodnju električne i toplinske energije. Prosječna toplinska vrijednost bioplina iznosi oko 26 MJ/m^3 , dok ona prirodnog plina iznosi oko 33.5 MJ/m^3 . Iz tog slijedi da je 1 m^3 bioplina prema toplini izgaranja ekvivalentan 0.77 m^3 prirodnog plina [38]. Prije korištenja bioplina u proizvodnji električne i toplinske energije potrebno je ukloniti vodu i sumporovodik kako ne bi došlo do korozije metalnih dijelova [39].

- pročišćavanje bioplina i dobivanje biometana koji se može utiskivati u plinsku mrežu ili za dobivanje biogoriva

Nakon što se uklone sve nečistoće iz bioplina, dobiveni čisti metan može se primjenjivati za dobivanje stlačenog biometana (Bio-CNG) ili ukapljenog biometana (LBG), sinteznog plina te biometanola i biogoriva [40]. Ovakve tehnologije zahtijevaju složene procese separacije.

3 Eksperimentalni dio

Eksperimentalni dio rada podijeljen je u dva dijela. Prvo se istražuje kontinuirani proces anaerobne razgradnje na bioplinskom postrojenju. Potom se u opisanom računalnom programu provodi simulacija anaerobne razgradnje supstrata u kontinuiranom procesu i ispituje njegova primjenjivost.

3.1 Bioplinsko postrojenje

Kontinuirani proces anaerobne razgradnje organske tvari istraživani je na bioplinskom postrojenju tvrtke Bioplinara Organica Kalnik 1 d.o.o. u blizini Križevaca, Slika 12 [41].



Slika 12 Bioplinara Organica Kalnik 1 d.o.o. [41]

Postrojenje radi s dva reaktora (R1 i R2) neto kapaciteta $3,000 \text{ m}^3$ (promjera 26.34 m i visine 7.25 m) i $3,820 \text{ m}^3$ (promjera 26.34 m i visine 7.75 m) i jednim post-reaktorom (PR) kapaciteta $5,880 \text{ m}^3$ (promjera 32.14 m i visine 8 m). Reaktori su izvedeni s dvostrukom stijenkom, zidovi pokriveni s 10 cm vanjske izolacije i sivim trapeznim limom za zaštitu od vremenskih utjecaja. Reaktor R1 spojen je s reaktorom R2 pomoću preljeva instaliranog na

visini 4.25 m. Reaktor R2 spojen je s post-reaktorom pomoću preljeva na visini 4.36 m. Post-reaktor spojen je s reaktorom R1 pomoću preljeva na visini 3.86 m. Svaki reaktor je opremljen s dva kontrolna prozora za vizualnu inspekciju. Tlak u reaktorima održava se u uskim granicama, predtlak ne smije prijeći 3.5 mbar, a podtlak -1 mbar.

Vrijeme hidrauličke retencije supstrata iznosi između 30 i 40 dana. Miješala služe za miješanje i homogeniziranje smjese energetske usjeva, svinjske i goveđe gnojovke s niskom do srednjom viskoznošću (maksimalni udio suhe tvari 12 % i pH vrijednost između 5 i 9). Slika 13 prikazuje propelersko miješalo u reaktoru (lijevo) i elektromotor za pogon miješala (desno).



Slika 13 Propelersko miješalo i elektromotor za pogon istog [41]

Za postizanje temperature u procesu između 35 °C i 55 °C na unutarnjim zidovima reaktora postavljene su grijaće cijevi od nehrđajućeg čelika kako je prikazano na Slici 14.



Slika 14 Grijaće cijevi u reaktoru [41]

Jedinica za desulfurizaciju služi za otklanjanje H_2S nastalog u bioplinu. Na postrojenju je implementirana biotehnologija otklanjanja sumpora *in-situ* metodom [42]. Zrak se dozira zračnom pumpom u reaktor u količini do 6% na proizvedeni bioplin, svakog sata. Uvođenjem zraka u reaktor H_2S se oksidira do elementarnog sumpora i sulfata u prisustvu bakterija *Thiobacillus*. Unos zraka ne smije biti previsok jer se time remeti rad metanogenih bakterija koje iziskuju anaerobnu atmosferu. S druge strane, doziranjem zraka smanjuje se i udio metana u bioplinu. Granične vrijednosti koncentracija sumporovodika u bioplinu nakon njegove obrade desulfurizacijom definirane su namjenom bioplina [42].

Nastala voda u bioplinu uklanja se kondenzacijom u cijevima koje su ukopane u zemlju. Analizom sastava nastalog bioplina određuju se udjeli metana, sumporovodika i kisika. Izgled uređaja za analizu sastava bioplina instaliranog na bioplinskom postrojenju prikazan je na Slici 15.



Slika 15 Uređaj za analizu sastava bioplina [41]

Generirani bioplin služi kao gorivo za CHP jedinicu u proizvodnji električne i toplinske energije. Prema podacima s postrojenja [41] ukupna učinkovitost proizvodnje korisnih oblika energije je 83.8%, od čega je 42.1 % odlazi na električnu energiju, a 41.7 % na toplinsku energiju. Izgled energetske jedinice prikazan je na Slici 16 [41]. Bioplin koji ne izgori u plinskom motoru odvodi se na baklju gdje izgara u potpunosti i time se sprječava njegovo otpuštanje u atmosferu.



Slika 16 Energetska jedinica na bioplinskom postrojenju Organica Kalnik 1 [41]

Instalirana električna snaga postrojenja Organica Kalnik 1 je 2.4 MW_e. Dio proizvedene električne energije postrojenje koristi za vlastite potrebe, a ostatak šalje u nacionalnu mrežu. Bioplinsko postrojenje ima ugovor o otkupu električne energije s Hrvatskim operatorom tržišta energije (HROTE) na period od 14 godina. Kao povlašteni proizvođač električne energije postrojenje se nalazi u sustavu poticanja (engl. *Feed-in Tariff*). Iznosi poticajnih cijena (tarifnih sustava) za proizvodnju električne energije iz obnovljivih izvora i kogeneracije mogu se preuzeti na [43].

Rezultati mjerenja na bioplinskom postrojenju prikazani su u Tablici 4 i Tablici 5.

Tablica 4 Mjereni podatci s bioplinskog postrojenja Organica Kalnik 1 – dio 1

Dan	Unos supstrata [t]		Temperatura [°C]		pH		TVFA [gHAc _{ccq} / dm ³]		TIC [gCaCO _{3ccq} /dm ³]	
	Kukuruzna silaža	Životinjska gnojovka	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2
1	80	56.70	39	39	7.75	7.79	3.347	3.353	12.476	12.587
2	80	74.06	39.1	39.1	7.83	7.84	3.071	3.181	12.032	12.396
3	80	0	39.1	39.1	7.82	7.84	3.164	3.055	12.568	12.144
4	80	0	39.1	39.1	7.78	7.88	2.797	3.389	11.149	13.193
5	80	0	39.1	39	7.77	7.88	2.944	3.148	12.937	12.301
6	80	0	39.1	39	7.8	7.82	3.073	2.827	12.174	11.425
7	80	74.20	39	39.2	7.81	7.82	3.098	2.838	12.368	11.648
8	80	22.26	39.1	39.1	7.82	7.82	3.355	2.832	12.245	11.676
9	85	25.16	38.9	39	7.8	7.88	3.313	3.308	13.045	13.297
10	90	52.42	39.1	39.2	7.88	7.9	2.918	3.099	11.088	12.084
11	95	46.72	39	39.2	7.81	7.87	3.206	2.991	12.398	11.833
12	100	0	39	39						
13	105	0	39.1	39.1	7.72	7.79	2.540	3.232	10.413	12.434
14	110	0	39	39	7.82	7.79	2.953	3.448	11.036	11.047
15	115	92.66	39.1	39.1	7.86	7.89	3.008	3.125	11.583	11.798
16	120	99.58	39	39.2	7.86	7.88	2.990	3.047	11.768	11.716
17	115	106.66	39.2	39	7.87	7.89	3.099	3.386	12.428	12.826
18	115	17.58	39.1	39.2	7.87	7.89	3.137	3.288	12.22	12.556
19	115	0	39.1	39						
20	115	0	39.2	39						
21	115	57.74	39	39	7.8	7.86	3.319	3.202	12.539	12.215
22	115	58.20	39.1	39.2	7.83	7.87	3.190	3.356	11.973	12.063
23	115	52.06	39.3	39.2	7.84	7.87	3.113	2.972	12.129	11.974
24	115	73.44	39.1	39.1	7.84	7.85	2.874	2.961	11.489	11.846
25	115	55.46	39.2	39.1	7.86	7.85	2.894	3.150	11.397	12.156
26	115	59.46	39.1	39.1						
27	115	0	39.1	39.1						
28	115	30.04	39.1	39	7.85	7.85	3.292	2.901	12.6	11.87
29	115	40.66	39.2	39	7.81	7.83	3.000	2.995	11.731	11.555
30	115	0	39.1	39	7.85	7.86	3.376	3.120	12.024	11.738
31	115	42.78	39.2	39.3	7.81	7.85	3.083	3.013	12.101	11.74
32	115	57.90	39.1	39.2	7.85	7.86	3.348	3.359	11.903	12.231
33	115	44.12	39	39.2						
34	115	0	39	39.1						
35	115	37.14	39.1	39.1	7.89	7.9	2.840	2.999	11.377	11.955

Tablica 5 Mjereni podatci s bioplinskog postrojenja Organica Kalnik 1 – dio 2

Dan	Unos supstrata [t]		R1			R2			Proizvedena električna energija
	Kukuruzna silaža	Životinjska gnojovka	CH ₄ [%]	O ₂ [%]	H ₂ S [ppm]	CH ₄ [%]	O ₂ [%]	H ₂ S [ppm]	[MWh _e]
1	80	56.70	58.9	0.7	224	58.8	0.8	265	29.40
2	80	74.06	59.3	0.7	163	59.4	0.8	136	37.40
3	80	0	59.1	0.6	149	59.1	0.7	114	28.50
4	80	0	58.2	0.5	139	58.2	0.6	142	28.50
5	80	0	58	0.7	124	58.1	0.8	132	26.10
6	80	0	58.6	0.5	166	58.6	0.6	224	28.00
7	80	74.20	58.3	0.5	213	58.1	0.6	172	28.30
8	80	22.26	58.8	0.5	205	58.2	0.6	138	25.70
9	85	25.16	59.4	0.4	166	57.7	0.6	104	25.72
10	90	52.42	60.7	0.3	161	59.3	0.4	181	28.50
11	95	46.72	60.4	0.3	187	59.1	0.4	223	28.50
12	100	0	60.5	0.3	140	60.3	0.3	194	28.60
13	105	0	59.5	0.2	171	59.7	0.3	207	28.50
14	110	0	59.4	0.2	151	59.7	0.3	176	28.50
15	115	92.66	59.6	0.3	128	59.8	0.3	130	34.30
16	120	99.58	58.7	0.5	117	58.9	0.6	184	38.00
17	115	106.66	59.2	0.5	117	59.3	0.6	160	40.70
18	115	17.58	59.1	0.5	92	59.3	0.6	90	40.60
19	115	0	57.9	0.7	141	58	0.7	189	40.80
20	115	0	58.8	0.6	93	58.7	0.7	109	40.20
21	115	57.74	58.3	0.7	134	58.3	0.7	161	41.80
22	115	58.20	57.8	0.6	100	56.7	1.1	121	46.70
23	115	52.06	59.1	0.7	84	58.7	0.9	66	40.30
24	115	73.44	57.8	0.6	111	57.3	0.9	142	41.10
25	115	55.46	58.5	0.6	118	58.2	0.8	88	39.50
26	115	59.46	58.5	0.5	119	58.1	0.7	96	36.00
27	115	0	57.7	0.5	116	57.3	0.7	132	41.10
28	115	30.04	58.3	0.6	93	57.9	0.8	77	40.10
29	115	40.66	57.5	0.6	66	57	0.8	69	42.50
30	115	0	57.6	0.6	74	57.1	0.8	66	33.90
31	115	42.78	58.2	0.7	53	57.3	1	63	46.40
32	115	57.90	57.7	0.7	169	57.3	0.9	143	46.90
33	115	44.12	60	0.4	102	59	0.6	151	47.60
34	115	0	58.6	0.6	167	58	0.9	136	42.50
35	115	37.14	58.8	0.7	147	58	0.9	115	41.60

3.2 Modeliranje u AQUASIM-u

Za provedbu simulacije anaerobne razgradnje korišten je simulator AQUASIM koji je opisan u poglavlju 2.3. Numerički iznosi ulaznih varijabli preuzeti su iz [32]. S obzirom na to da je temperatura u oba reaktora iznosila oko 39 °C za modeliranje je uzeta ta vrijednost. Tablica 6 sadrži vrijednosti konstanti kiselobaznih ravnoteža pri temperaturi provođenja procesa na referentnom bioplinskom postrojenju.

Tablica 6 Vrijednosti pK_a funkcija pri temperaturi provođenja procesa (39° C)

Komponenta	pK_a
HAc	4.417 [44]
NH ₃	8.833 [45]
H ₂ O	13.72 [46]
CO ₂	6.298 [47]

Na propionsku, butansku i valerijansku kiselinu promjena temperature ne utječe na promjenu iznosa pK_a funkcija u odnosu na referentnu temperaturu od 25 °C [48]. Stoga su vrijednosti pK_a funkcija za te kiseline preuzete iz [32]. Volumen prvog reaktora postavljen je na 3,000 m³, a volumen drugog reaktora na 3,820 m³ kao što to odgovara podacima s postrojenja. Volumen koji se odnosi na plinovitu fazu (Headspace) u oba reaktora je postavljen na 1,000 m³.

U radu se primjenjuje odjeljak procesnog prostora pod nazivom Mixed Reactor Compartment. Tablica 7, Tablica 8 i Tablica 9 sadrže detaljan opis korištenih odjeljaka procesnog prostora (varijable, procesi, početni uvjeti).

Tablica 7 Mixed Reactor Compartment-Headspace [32]

Description	Variables	Processes	Initial conditions (bulk volume)	Input	Volume
Gas space above acidification	S_{ch4}	—	$S_{ch4}=1.67043 \text{ M}$	Water Inflow: gasflow1	1,000 m ³
	S_{co2}		$S_{co2}=0.0112951 \text{ M}$		
	S_{h2}		$S_{h2}=1.18e-005 \text{ M}$		

Tablica 8 Mixed Reactor Compartment-Outlet [32]

Description	Variables	Processes	Initial conditions (bulk volume)	Input	Volume
Outlet		—	$S_{aa}=0.0056389 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$	Water Inflow: 0	200 m ³
	S_{ac}		$S_{ac}=0.0479978 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$		
	S_{an}		$S_{an}=0.0035714 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$		
	S_{bu}		$S_{bu}=0.0149139 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$		
	S_{ch4}		$S_{cat}=0.0398156 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$		
	S_{co2}		$S_{ch4}=0.176865 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$		
	S_{fa}		$S_{co2}=0.00858583 \text{ M}$		
	S_{h2}		$S_{fa}=0.106057 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$		
	S_{hco3_ion}		$S_{h2}=2.54954e-007 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$		
	S_I		$S_{hco3_ion}=0.0670644 \text{ M}$		
	S_{IN}		$S_{h_ion}=6.26757e-008 \text{ M}$		
	S_{pro}		$S_I=1.67074 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$		
	S_{su}		$S_{IN}=0.0324416 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$		
	S_{va}		$S_{pro}=0.0179604 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$		
	X_{aa}		$S_{su}=0.0126099 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$		
	X_{ac}		$S_{va}=0.0117712 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$		
	X_c		$X_{aa}=0.356825 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$		
	X_{c4}		$X_{ac}=0.470459 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$		
	X_{ch}		$X_c=1.04008 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$		
	X_{fa}		$X_{c4}=0.144872 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$		
	X_{h2}		$X_{ch}=0.0103454 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$		
	X_I		$X_{fa}=0.390943 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$		
	X_{li}		$X_{h2}=0.223982 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$		
	X_{pr}		$X_I=19.9415 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$		
	X_{pro}		$X_{li}=0.0129432 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$		
	X_{su}		$X_{pr}=0.0103454 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$		
	$X_{pro}=0.0609099 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$				
	$X_{su}=0.354137 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$				

Tablica 9 Mixed Reactor Compartment-Reactor [32]

Description	Variables	Processes	Initial conditions (bulk volume)	Input	Volume	
Liquid reactor	S_{ac_ion}					
	S_{bu_ion}					
	S_{cat}					
	S_{h_ion}					
	S_{nh3}					
	S_{nh4_ion}	dyn_acid_base_co2		$S_{aa}=0.0056389 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$		
	S_{oh_ion}	decay_aa		$S_{ac}=0.0492285 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$		
	S_{pro_ion}	decay_ac		$S_{an}=0.0035714 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$		
	S_{va_ion}	decay_c4		$S_{bu}=0.0148542 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$		
	S_{aa}	decay_h2		$S_{cat}=0.04 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$		
	S_{an}	decay_h2		$S_{ch4}=0.0542531 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$		
	S_{ac}	decay_fa		$S_{co2}=0.0078805 \text{ M}$	Water Inflow: input_Qin	
	S_{bu}	decay_pro		$S_{fa}=0.109845 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$		
	S_{ch4}	decay_su		$S_{h2}=2.55e-007 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$		
	S_{co2}	equilib_ac		$S_{hco3_ion}=0.0671877 \text{ M}$		
	S_{fa}	equilib_bu		$S_{h_ion}=5.79e-008 \text{ M}$	Variable: Loading	
	S_{h2}	equilib_charge		$S_{I}=1.67072 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$	S_{su} : input_Qin*input_S_su_in	
	S_{hco3_ion}	equilib_h2o		$S_{IN}=0.0324451 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$	S_{fa} : input_Qin*input_S_fa_in	3,000 m ³
	S_{I}	equilib_IN		$S_{pro}=0.0179604 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$	S_{aa} : input_Qin*input_S_aa_in	
	S_{IN}	equilib_IN_bal		$S_{su}=0.0126099 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$	S_{co2} : input_Qin*input_S_IC_in	3,820 m ³
	S_{pro}	equilib_prop		$S_{va}=0.0117245 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$	X_c : input_Qin*input_X_c_in	
	S_{su}	equilib_va		$X_{aa}=0.356823 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$	S_{IN} : input_Qin*input_S_IN_in	
	S_{va}	hyd_ch		$X_{ac}=0.470399 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$	S_{cat} : input_Qin*(input_S_IC_in+0.035)	
	X_{aa}	hyd_li		$X_c=1.04006 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$	S_{an} : input_Qin*input_S_IN_in	
	X_{ac}	hyd_pr		$X_{c4}=0.144876 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$	X_I : input_Qin*input_X_I_in	
	X_c	uptake_aa		$X_{ch}=0.0103452 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$	S_I : input_Qin*input_S_I_in	
	X_{c4}	uptake_aa		$X_{fa}=0.390669 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$		
	X_{ch}	uptake_h2		$X_{h2}=0.223732 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$		
	X_{fa}	uptake_fa		$X_I=19.9414 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$		
	X_{h2}	uptake_fa		$X_{li}=0.0155177 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$		
X_I	uptake_pro		$X_{pr}=0.0103452 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$			
X_{li}	uptake_su		$X_{pro}=0.0609795 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$			
X_{pr}	uptake_va		$X_{su}=0.354125 \text{ kg O}_2/\text{m}^3$			
X_{pro}	disintegration					
X_{su}						

Advektivni prijenos komponenata (Effluent) iz reaktora opisan je u Tablici 10, a difuzivni prijenos komponenata bioplina iz reaktora u plinsku fazu (Headspace) opisan je u Tablici 11.

Tablica 10 Advektivna poveznica za izlaz koponenata iz reaktora [32]

From compartment	To compartment	Bifurcations
		Description: Biomass recirculation
		From compartment: Reactor, connection outflow
		To compartment: Outlet, connection inflow
		Water flow: 0
		Variable: Loading
Reactor	Outlet	$X_{ac}: X_{ac} * (Q_{out} - V_{reactor} / (tres_x + V_{reactor} / Q_{out}))$
		$X_{c4}: X_{c4} * (Q_{out} - V_{reactor} / (tres_x + V_{reactor} / Q_{out}))$
		$X_{fa}: X_{fa} * (Q_{out} - V_{reactor} / (tres_x + V_{reactor} / Q_{out}))$
		$X_{h2}: X_{h2} * (Q_{out} - V_{reactor} / (tres_x + V_{reactor} / Q_{out}))$
		$X_{su}: X_{su} * (Q_{out} - V_{reactor} / (tres_x + V_{reactor} / Q_{out}))$
		$X_{pro}: X_{pro} * (Q_{out} - V_{reactor} / (tres_x + V_{reactor} / Q_{out}))$
		$X_{aa}: X_{aa} * (Q_{out} - V_{reactor} / (tres_x + V_{reactor} / Q_{out}))$
		$X_{pr}: X_{pr} * (Q_{out} - V_{reactor} / (tres_x + V_{reactor} / Q_{out}))$
		$X_c: X_c * (Q_{out} - V_{reactor} / (tres_x + V_{reactor} / Q_{out}))$
		$X_{li}: X_{li} * (Q_{out} - V_{reactor} / (tres_x + V_{reactor} / Q_{out}))$
		$X_I: X_I * (Q_{out} - V_{reactor} / (tres_x + V_{reactor} / Q_{out}))$
		$X_{ch}: X_{ch} * (Q_{out} - V_{reactor} / (tres_x + V_{reactor} / Q_{out}))$

Tablica 11 Difuzivna poveznica za prijenos bioplina iz kapljevite faze u plinovitu [32]

Compartment 1	Compartment 2	Exchange	
		Exchange Coefficient: KLa	
Headspace	Reactor	Variable	Conversion factor
		S_{ch4}	K_{H_ch4}
		S_{h2}	K_{H_h2}
		S_{co2}	K_{H_co2}

Eksperimentalni podatci za koncentracije TVFA i TIC izraženi su u mjernim jedinicama $[gHAc_{eq}/dm^3]$ i $[gCaCO_{3eq}/dm^3]$. Kako bi se rezultat modela mogli usporediti s izmjerenima potrebno je pretvoriti jedinice modela, COD $[kgO_2/m^3]$ u opisane jedinice.

Za pretvorbu mjernih jedinica koncentracija VFA iz $[kgO_2/m^3]$ u $[gVFA/dm^3]$ korišteni su odnosi prikazani u Tablici 12 [49]:

Tablica 12 Odnosi mjernih jedinica VFA [gO_2/dm^3] i [g/dm^3] [49]

VFA	$[\text{gO}_2/\text{dm}^3] / [\text{gVFA}/\text{dm}^3]$
HAc	1.07
HPro	1.51
HBu	1.82
HVa	2.04

Nakon što se pretvore jedinice za koncentraciju potrebno je svesti sve koncentracije kiselina $S(\text{VFA})$ na ekvivalentnu koncentraciju HAc prema [50]:

$$S_{\text{HAc}_{\text{eq}}}(\text{VFA}) = S(\text{VFA}) \cdot \frac{M(\text{HAc})}{M(\text{VFA})} \quad (11)$$

Dobivene ekvivalentne koncentracije kiselina zbroje se prema izrazu kako bi se dobila ukupna koncentracija hlapljivih masnih kiselina:

$$S(\text{TVFA}) = \sum_{i=1}^4 S_{\text{HAc}_{\text{eq}}}(\text{VFA}) \quad (12)$$

Koncentracija HCO_3^- iona dobivena modelom i izražena u [mol/dm^3] množi se molarnom masom HCO_3^- iona kako bi se dobila koncentracija izražena u [g/dm^3].

$$S(\text{HCO}_3^-)[\text{g}/\text{dm}^3] = S(\text{HCO}_3^-)[\text{mol}/\text{dm}^3] \cdot M(\text{HCO}_3^-)[\text{g}/\text{mol}] \quad (13)$$

Dobivena vrijednost dijeli se s faktorom 1.22 da bi se dobio alkalitet izražen u [$\text{gCaCO}_{3\text{eq}}/\text{dm}^3$] prema [51]:

$$S_{\text{CaCO}_{3\text{eq}}}(\text{HCO}_3^-)[\text{g}/\text{dm}^3] = \frac{S(\text{HCO}_3^-)[\text{g}/\text{dm}^3]}{1.22} \quad (14)$$

Koncentracija CO_2 dobivena modelom i izražena u [mol/dm^3] množi se molarnom masom CO_2 kako bi se dobila koncentracija izražena u [g/dm^3].

$$S(\text{CO}_2)[\text{g}/\text{dm}^3] = S(\text{CO}_2)[\text{mol}/\text{dm}^3] \cdot M(\text{CO}_2)[\text{g}/\text{mol}] \quad (15)$$

Dobivena vrijednost množi se s faktorom 2.28 da bi se dobio alkalitet izražen u [$\text{gCaCO}_{3\text{eq}}/\text{dm}^3$] prema [52]:

$$S_{\text{CaCO}_{3\text{eq}}}(\text{CO}_2)[\text{g}/\text{dm}^3] = S(\text{CO}_2)[\text{g}/\text{dm}^3] \cdot 2.28 \quad (16)$$

Ukupna koncentracija anorganskog ugljika računa se prema:

$$S(\text{TIC}) = S_{\text{CaCO}_3\text{eq}}(\text{HCO}_3^-) + S_{\text{CaCO}_3\text{eq}}(\text{CO}_2) \quad (17)$$

Nakon što se provede simulacija, slijedi procjena parametara modela s obzirom na raspoložive eksperimentalne podatke. U ovoj analizi procijenjeni su parametri za konstante hidrolize ugljikohidrata, lipida i proteina.

3.3 Valorizacija bioplina

Modelom dobiveni protok bioplina je pri temperaturi od 39 °C. Za proračun nastalog bioplina po toni unesenog supstrata, kao i proizvedene električne energije potrebno je volumen bioplina svesti na normalne uvjete. Prema ISO (International Organization for Standardization) [53] normalni uvjeti za prirodni plin, odnosno plinove, 15° C i 101,325 Pa [54]. Volumen normiranog bioplina po toni unesenog supstrata u danu izražava se kao:

$$\frac{V(\text{bioplin}) \left[\frac{\text{m}^3}{\text{t}} \right]}{m(\text{supstrat}) \left[\text{t} \right]} \quad (18)$$

Za proračun proizvedene električne energije pretpostavljeno je da iz nastalog bioplin izgara samo metan, s obzirom na to da je koncentracija vodika iznimno mala. Iz normiranog volumena bioplina i srednjeg prosječnog sastava u danu dobivenog modelom određen je volumen metana:

$$V(\text{CH}_4) = V(\text{bioplin}) \cdot \varphi(\text{CH}_4) \quad (19)$$

Energija izgaranja čistog metana preuzeta je iz [55] i iznosi $\Delta H_c = 37.78 \text{ MJ/m}^3$. Izgaranjem bioplina nastaje toplina prema:

$$Q = V(\text{CH}_4) \cdot \Delta H_c \quad (20)$$

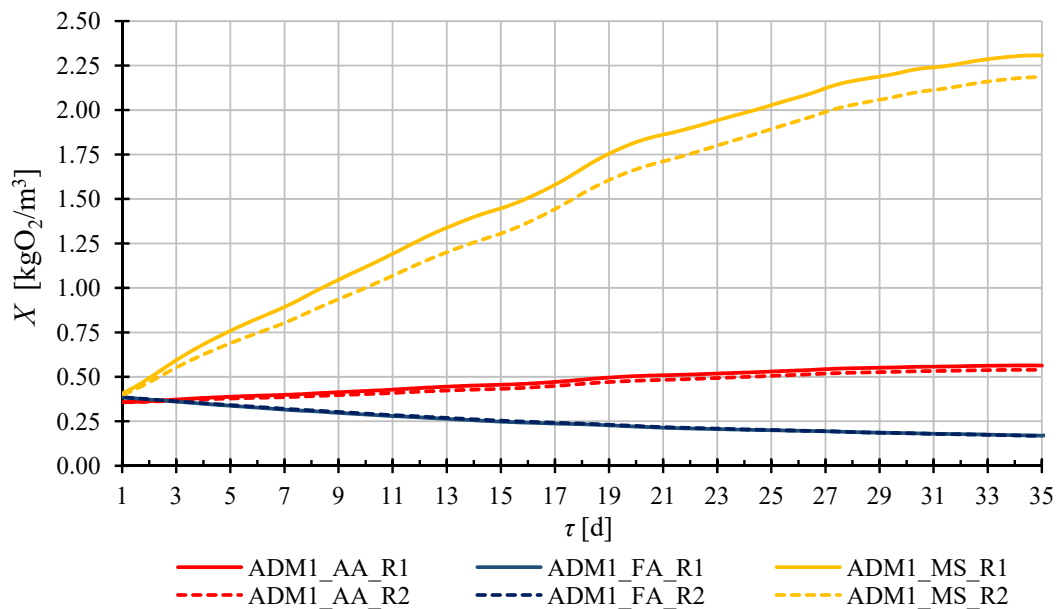
Množenjem iznosa nastale topline s udjelom proizvedene električne energije η dobiva se proizvedena električna energija:

$$E = Q \cdot \eta \quad (21)$$

Rezultati modela su iz AQUASIM-a prikazani su u programskom paketu MS Office Excel.

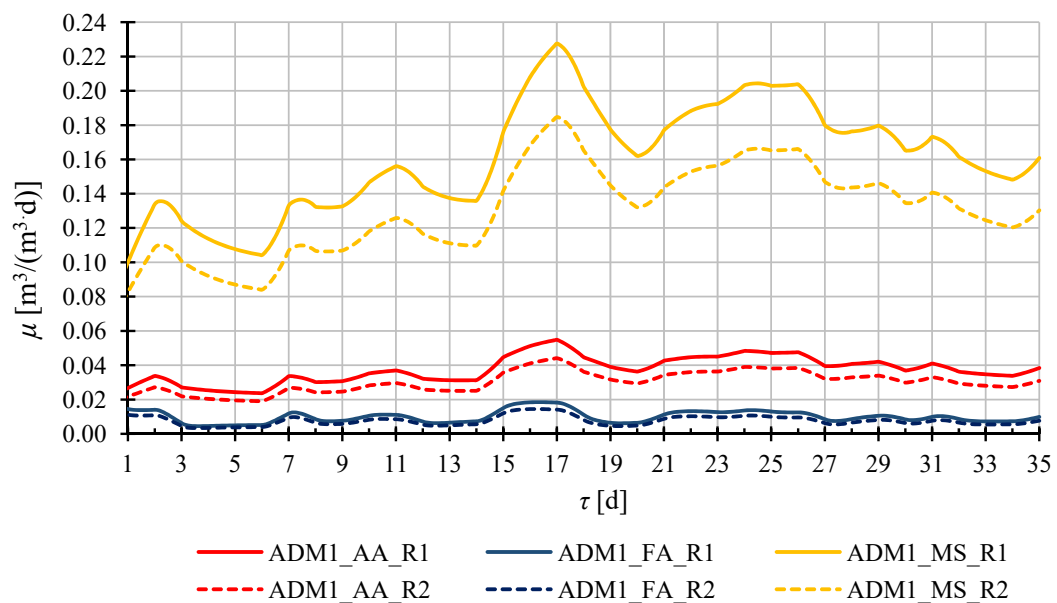
4 Rezultati

Slika 17 prikazuje rezultat modeliranja koncentracije produkata hidrolize u netopljivoj fazi u oba reaktora.



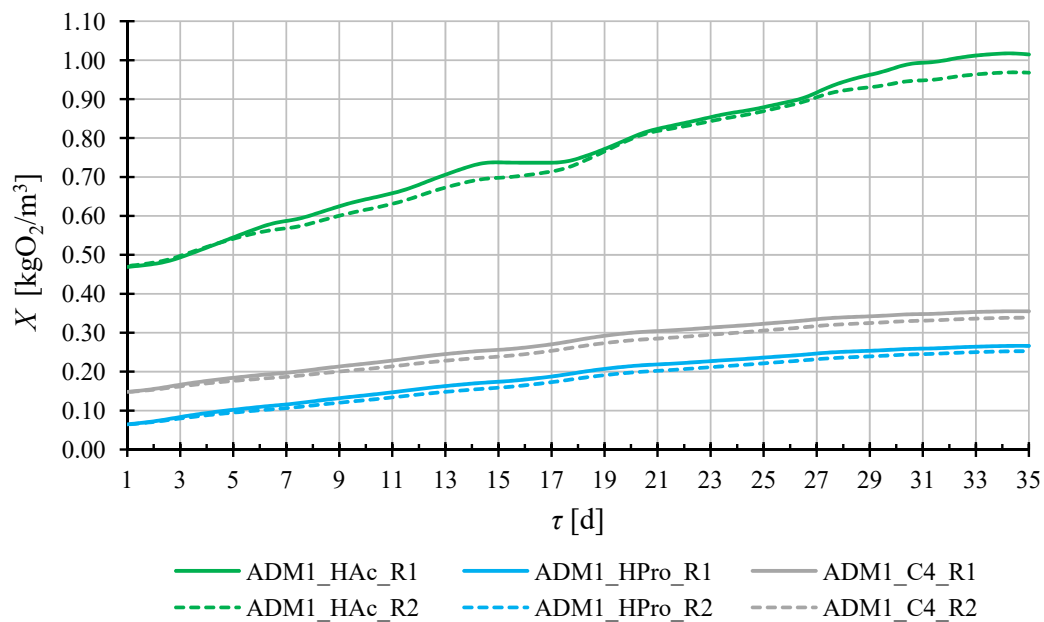
Slika 17 Modelom dobivene koncentracije produkata hidrolize u netopljivoj fazi u oba reaktora

Slika 18 prikazuje rezultat modeliranja specifičnog rasta produkata hidrolize u netopljivoj fazi u oba reaktora.



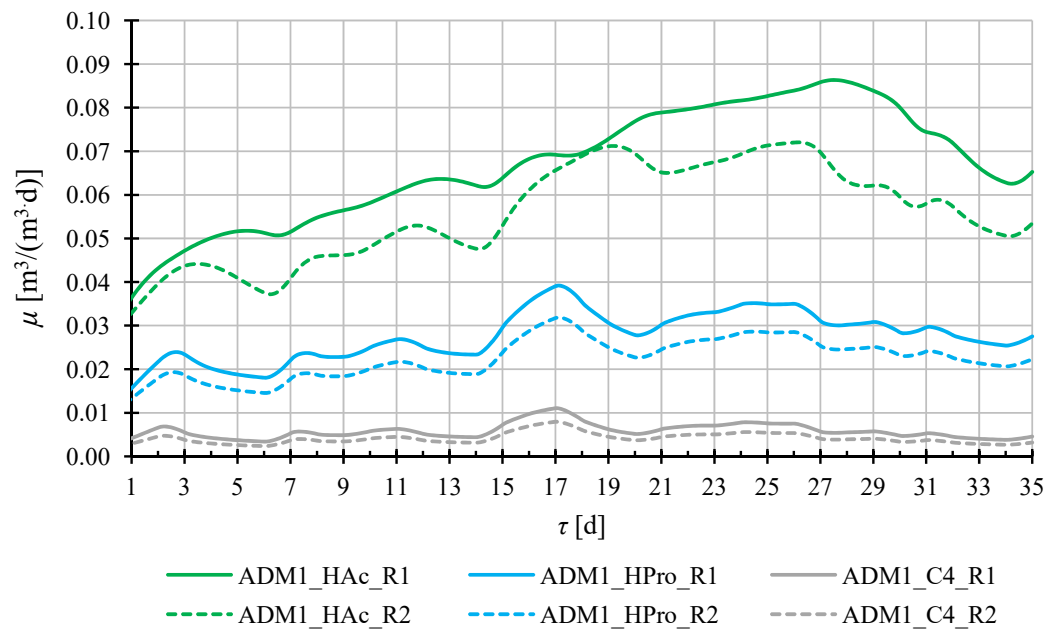
Slika 18 Specifičan rast produkata hidrolize dobiven modelom u oba reaktora

Slika 19 prikazuje rezultat modeliranja koncentracija organskih kiselina u netopljivoj fazi u oba reaktora.



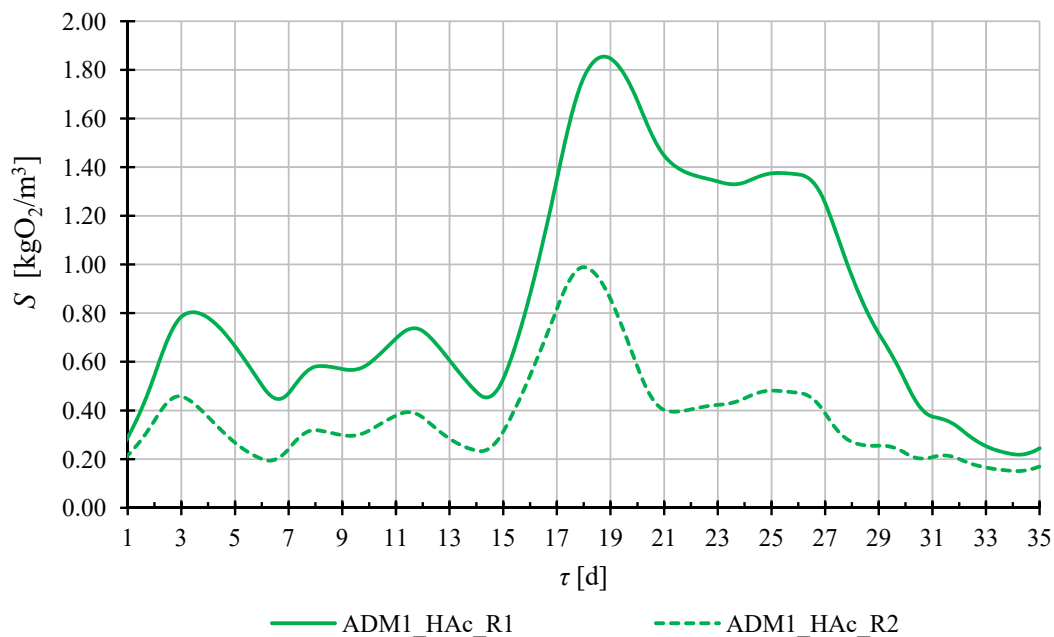
Slika 19 Koncentracije organskih kiselina u netopljivoj fazi dobivene modelom u oba reaktora

Slika 20 prikazuje rezultat modeliranja specifičnog rasta organskih kiselina u oba reaktora.



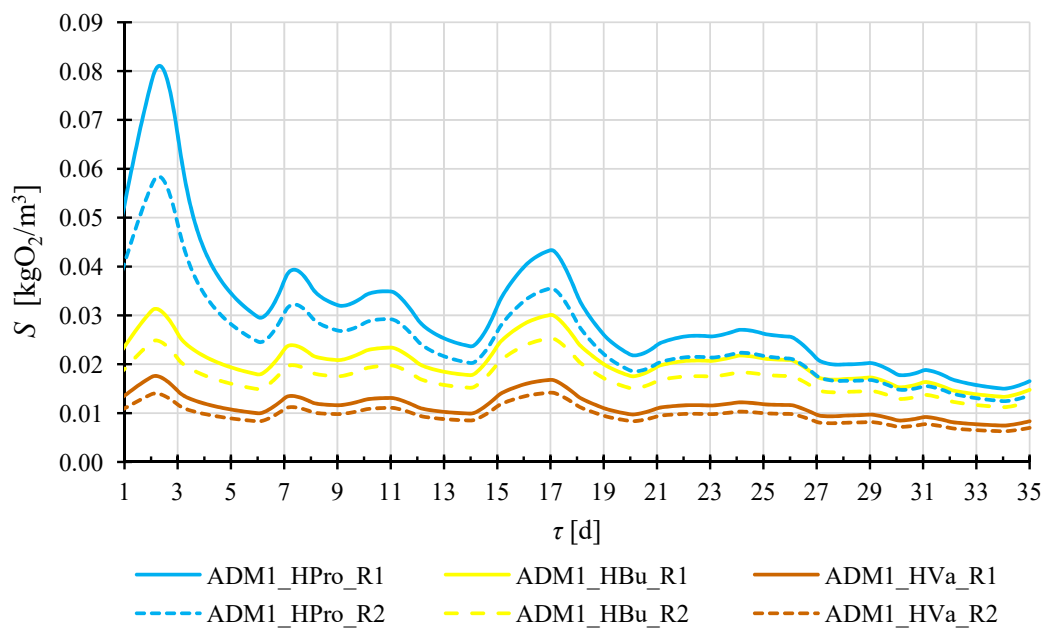
Slika 20 Specifičan rast organskih kiselina dobiven modelom u oba reaktora

Slika 21 prikazuje rezultat modeliranja koncentracije octene kiseline u topljivoj fazi u oba reaktora.



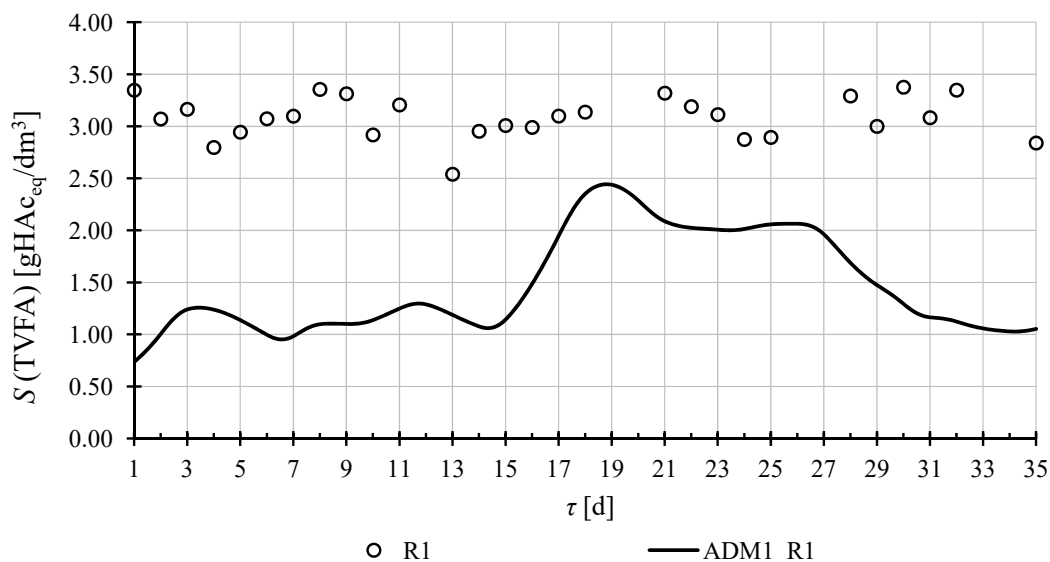
Slika 21 Koncentracija octene kiseline u topljivoj fazi dobivena modelom u oba reaktora

Slika 22 prikazuje koncentracije propionske, butanske i valerijanske kiseline u topljivoj fazi dobivene modelom u oba reaktora.

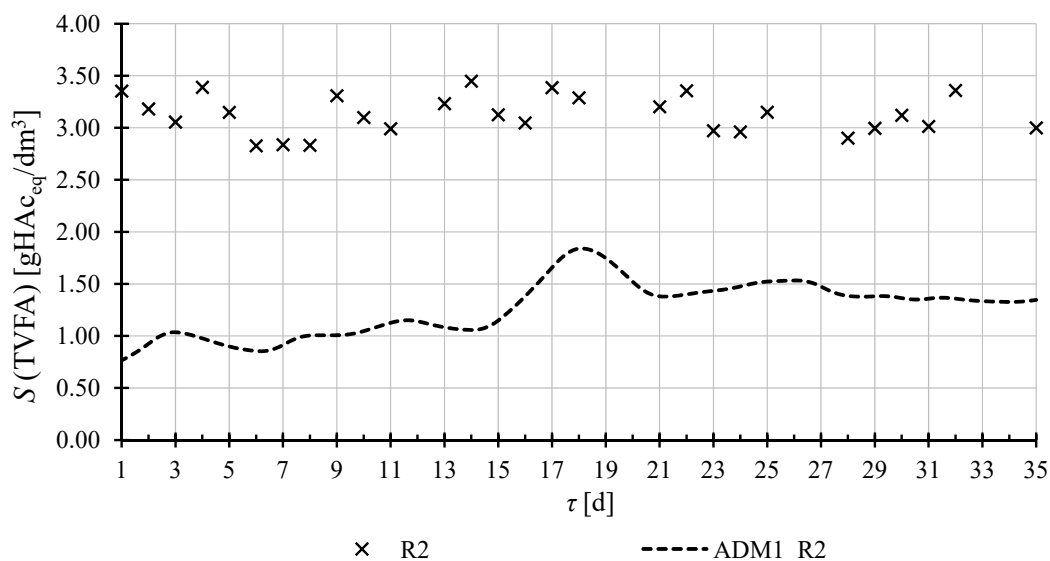


Slika 22 Koncentracije propionske, butanske i valerijanske kiseline u topljivoj fazi dobivene modelom u oba reaktora

Slika 23 i Slika 24 prikazuju ukupne koncentracije VFA dobivene modelom i izmjerene na postrojenju u oba reaktora.



Slika 23 Ukupne koncentracije VFA u reaktoru R1 dobivene modelom i izmjerene vrijednosti na postrojenju

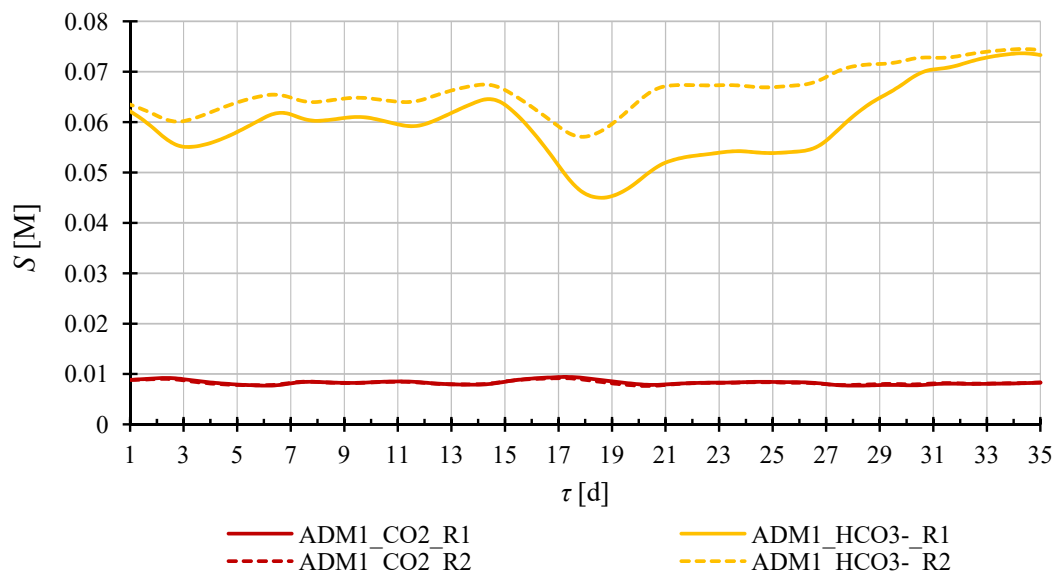


Slika 24 Ukupna koncentracija VFA u reaktoru R2 dobivene modelom i izmjerene vrijednosti na postrojenju

Za propionsku kiselinu u rektoru R1 koncentracija u trećem danu prema modelu ADM1 iznosi $0.067 \text{ kgO}_2/\text{m}^3$ ($0.067 \text{ gO}_2/\text{dm}^3$). Iz Tablice 1 slijedi da to odgovara koncentraciji od $0.0443 \text{ gHPro}/\text{dm}^3$. Koristeći izraz (11) i poznate molarne mase HAc i HPro slijedi da je ekvivalentna koncentracija HPro izražena preko HAc jednaka $0.0359 \text{ gHAc}_{\text{eq}}/\text{dm}^3$. Prema

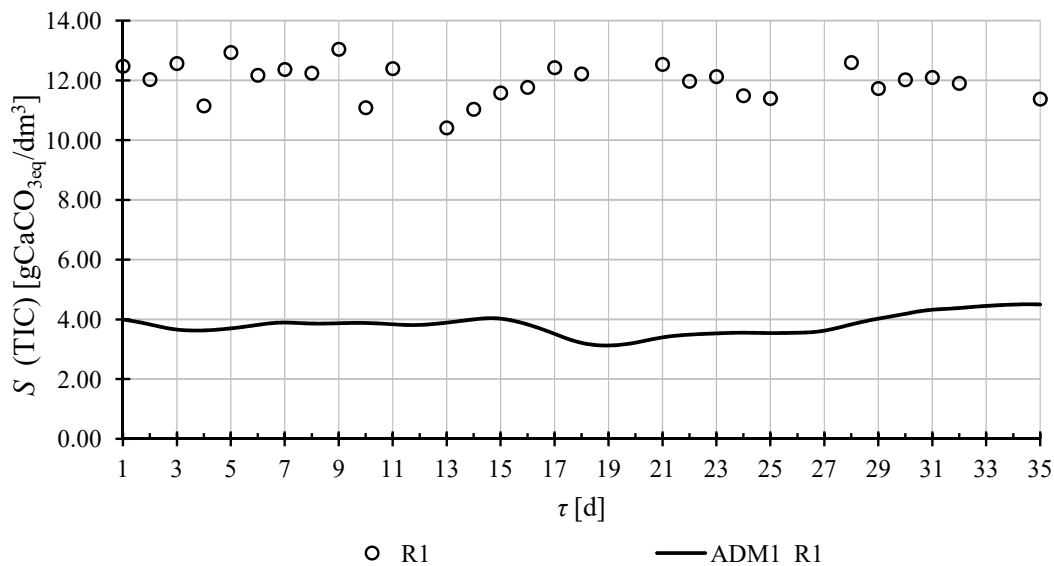
izrazu (12) slijedi da je ukupna koncentracija kiselina prema modelu u trećem danu jednaka $0.2981 \text{ gHAc}_{\text{c}q}/\text{dm}^3$.

Slika 25 prikazuje koncentracije molekulskih vrsta anorganskog ugljika dobivene modelom u oba reaktora.



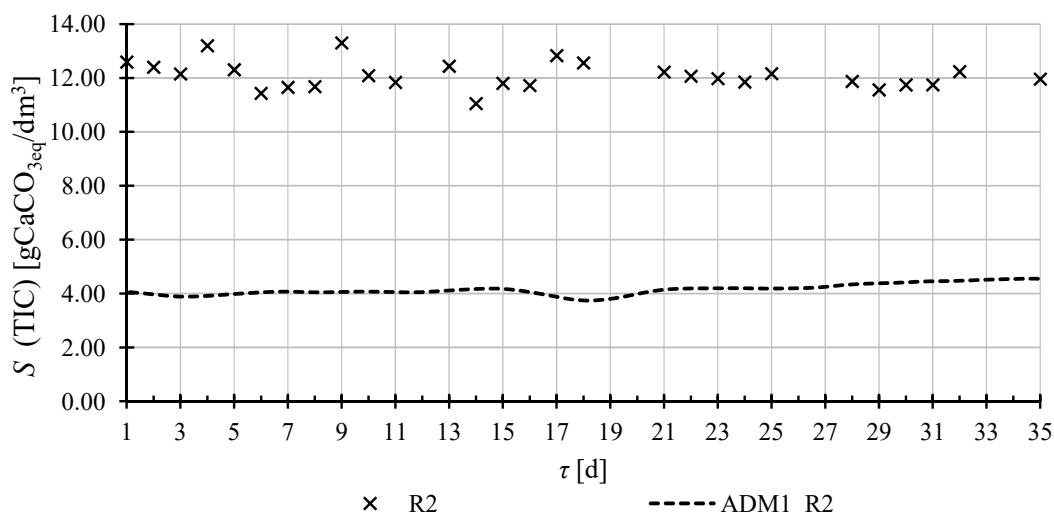
Slika 25 Koncentracije molekulskih vrsta anorganskog ugljika dobivene modelom u oba reaktora

Slika 26 i Slika 27 prikazuju ukupni anorganski ugljik dobiven modelom i izmjerene vrijednosti na postrojenju u oba reaktora.



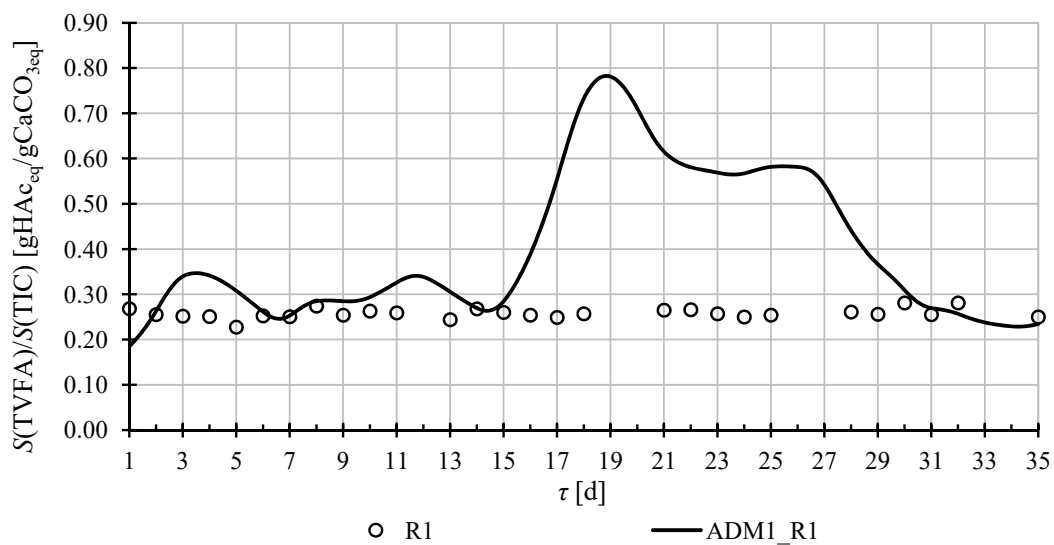
Slika 26 Ukupni alkalitet dobiven modelom u reaktoru R1 i izmjerene vrijednosti na postrojenju

Molarna koncentracija HCO_3^- iona u reaktoru R1 u trećem danu prema ADM1 iznosila 0.0551 mol/dm^3 . Prema (13) i (14) iznos te koncentracije ekvivalentan je $2.756 \text{ gCaCO}_{3\text{eq}}/\text{dm}^3$. U istom danu model predviđa koncentraciju CO_2 u kapljevitoj fazi od 0.0090 mol/dm^3 što odgovara ekvivalentnoj koncentraciji CaCO_3 od 0.900 g/dm^3 s obzirom na (15) i (16). U ukupnom zbroju alkalitet u trećem danu iznosi $3.656 \text{ gCaCO}_{3\text{eq}}/\text{dm}^3$ prema izrazu (17).



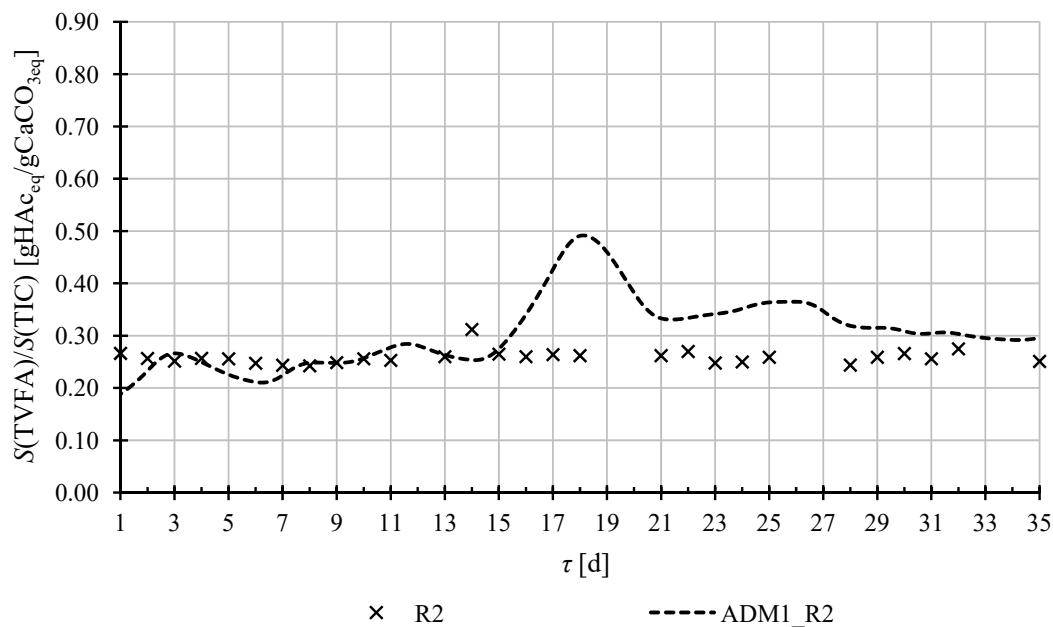
Slika 27 Ukupni alkalitet dobiven modelom u reaktoru R2 i izmjerene vrijednosti na postrojenju

Slika 28 i Slika 29 prikazuju omjer koncentracija TVFA i TIC dobiven modelom i izmjeren na postrojenju u oba reaktora.



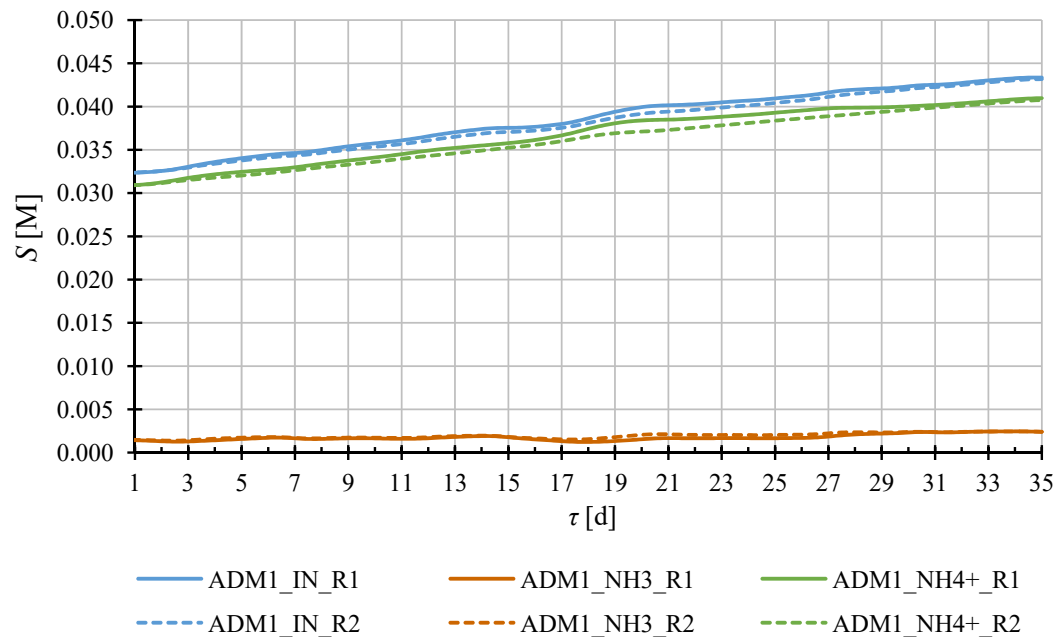
Slika 28 Omjer koncentracija TVFA i TIC u reaktoru R1 dobiven modelom i izmjeren na postrojenju

Omjer koncentracija TVFA i TIC prema modelu u trećem danu u reaktoru R1 iznosi 0.34 $\text{gHAc}_{\text{eq}}/\text{gCaCO}_{3\text{eq}}$.



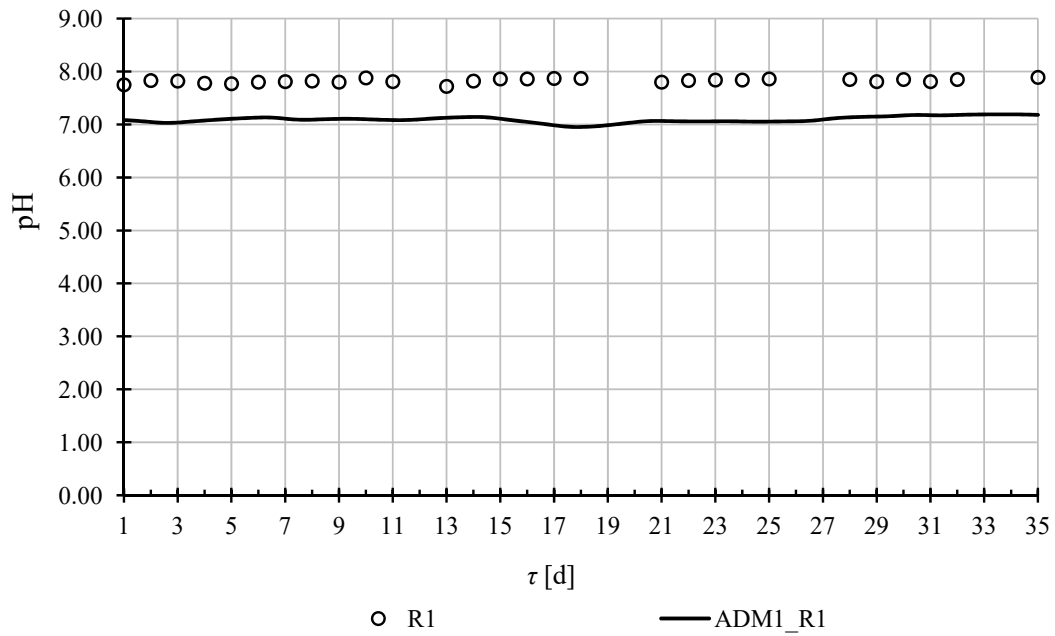
Slika 29 Omjer koncentracija TVFA i TIC u reaktoru R2 dobiven modelom i izmjeren na postrojenju

Slika 30 prikazuje koncentracije amonijaka, amonijevog iona i ukupnog dušika dobivenih modelom u oba reaktora.

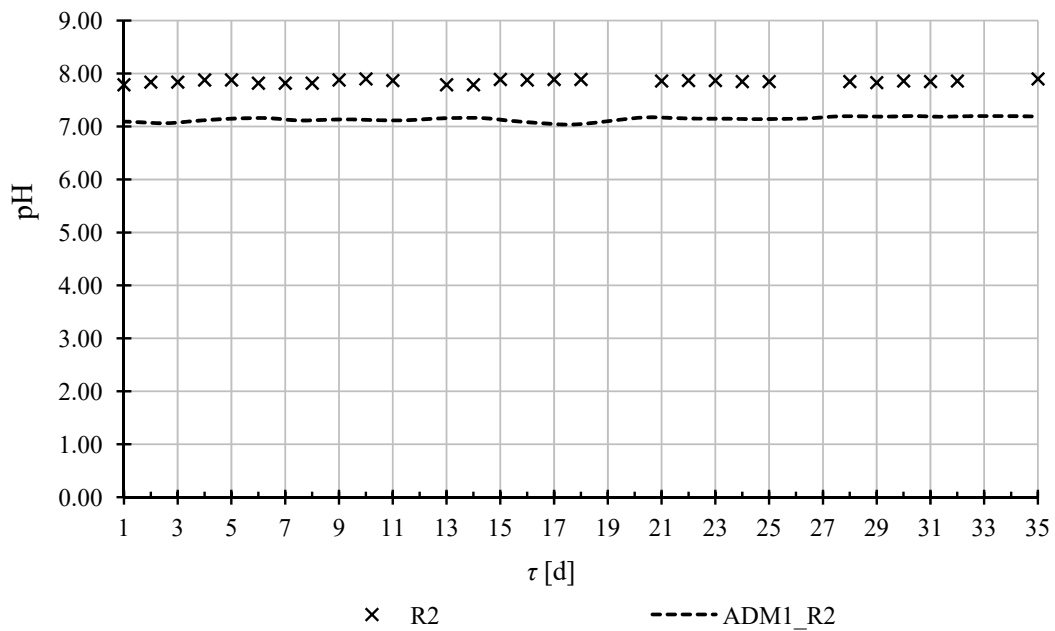


Slika 30 Koncentracije molekularnih vrsta anorganskog dušika dobivene modelom u oba reaktora

Slika 31 i Slika 32 prikazuju rezultat modeliranja pH vrijednosti u oba reaktora.

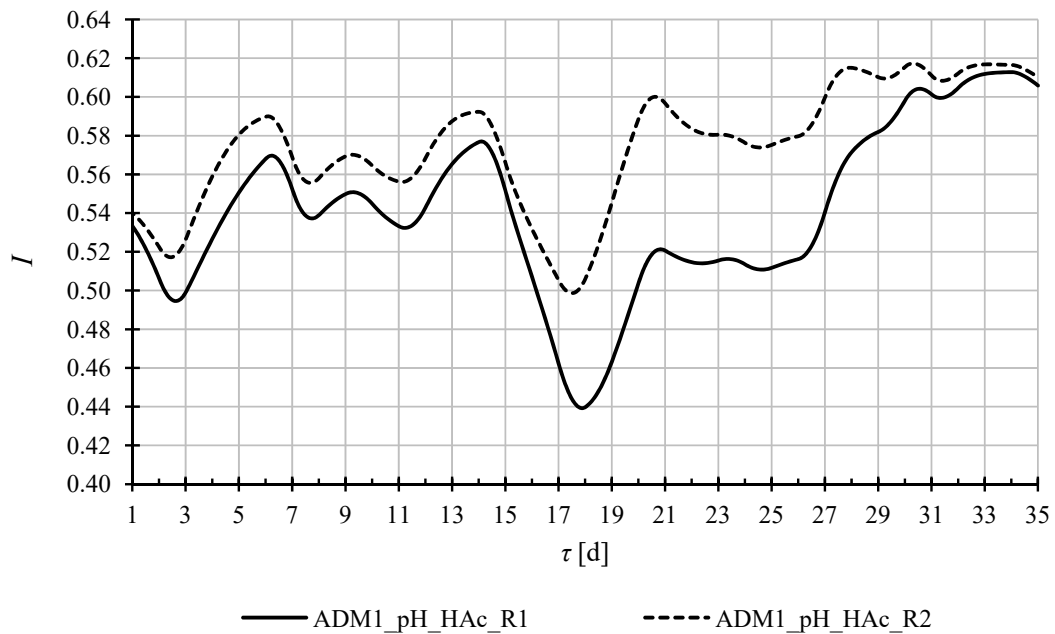


Slika 31 Izmjerene i modelirane vrijednosti pH u reaktoru R1



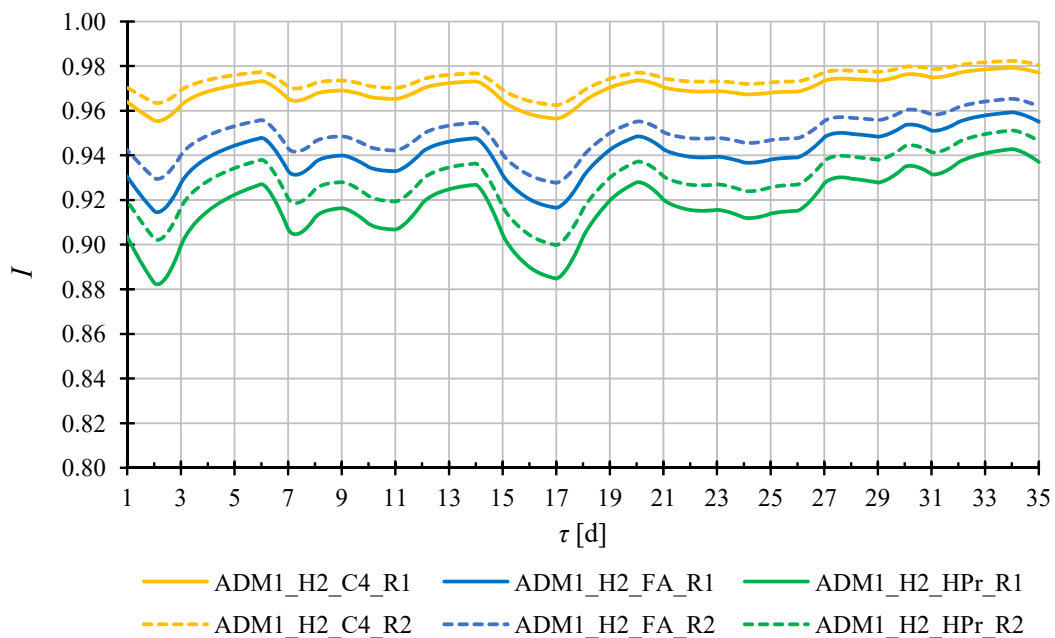
Slika 32 Izmjerene i modelirane vrijednosti pH u reaktoru R2

Slika 33 prikazuje inhibiciju acetogeneze putem pH vrijednosti u oba reaktora.



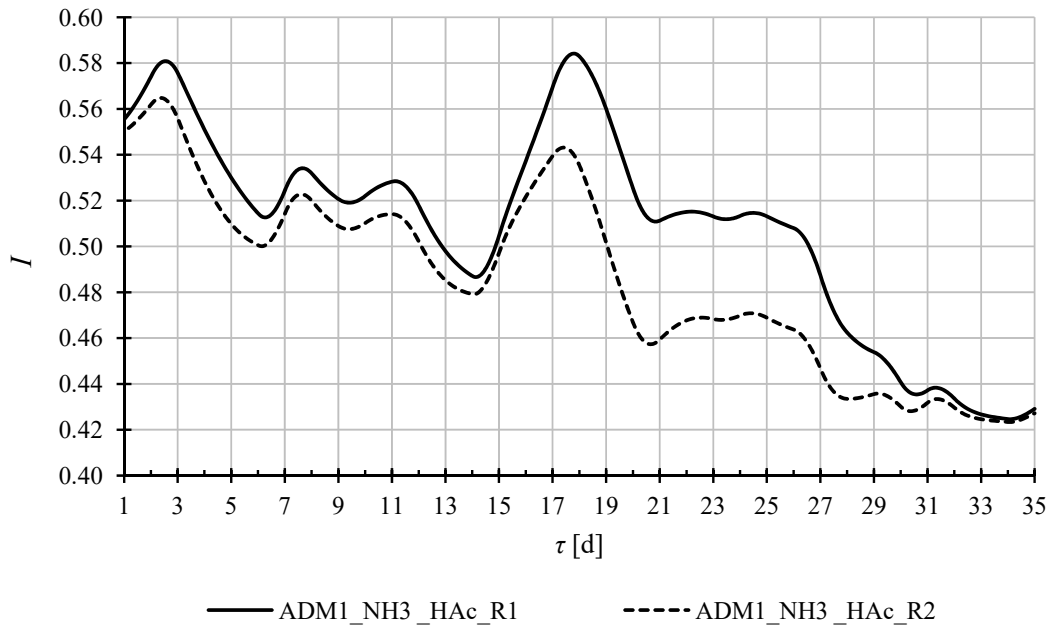
Slika 33 Inhibicija acetogeneze putem pH vrijednosti dobivena modelom u oba reaktora

Slika 34 prikazuje inhibiciju vodikom određenih molekulskih vrsta dobivenu modelom u oba reaktora.



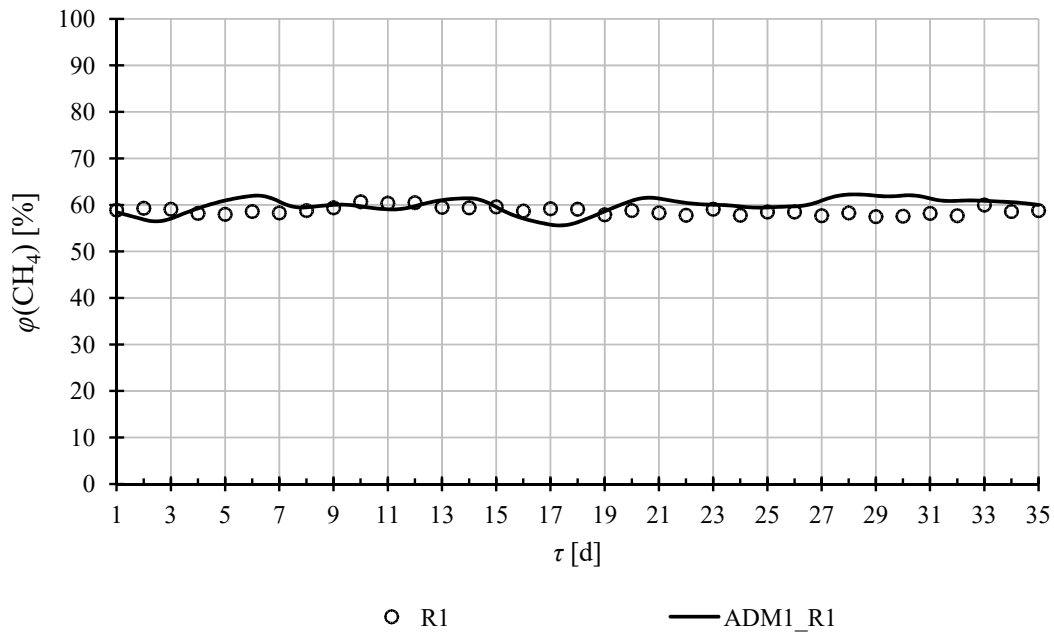
Slika 34 Inhibicija vodikom određenih molekulskih vrsta dobivena modelom u oba reaktora

Slika 35 prikazuje inhibiciju acetogeneze pomoću amonijaka dobivenu modelom u oba reaktora.

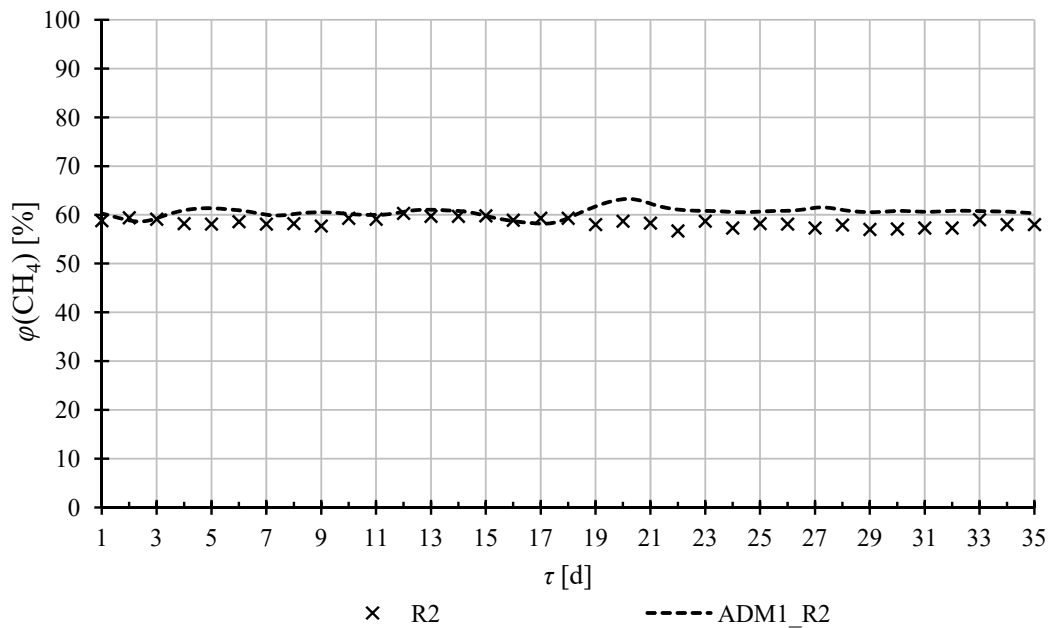


Slika 35 Inhibicija amonijakom u procesu acetogeneze dobivenu modelom u oba reaktora

Slika 36 i Slika 37 prikazuju rezultat modeliranja udjela metana u bioplinu i izmjenog udjela metana u oba reaktora.

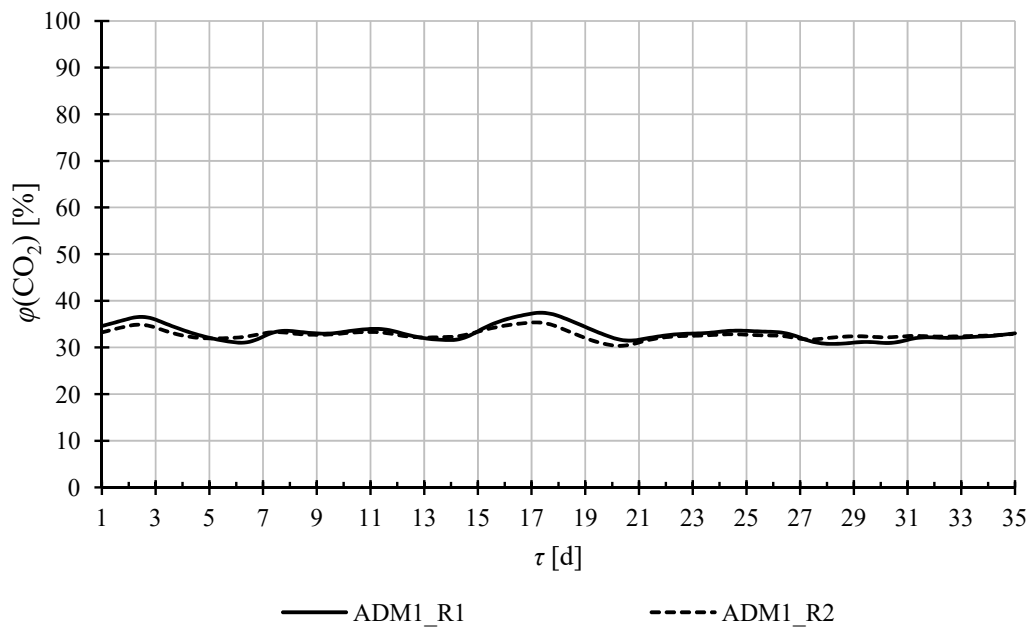


Slika 36 Sastav bioplina dobiven modelom u reaktoru R1 i izmjeren udio metana



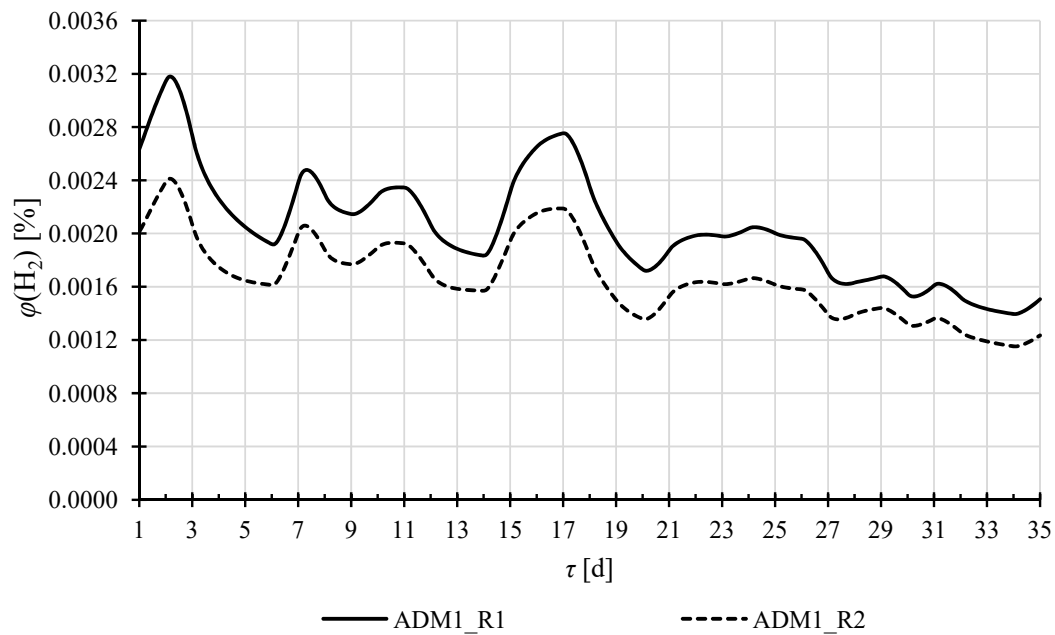
Slika 37 Sastav bioplina dobiven modelom u reaktoru R2 i izmjeren udio metana

Slika 38 prikazuje rezultat modeliranja udjela ugljikovog (IV) oksida u bioplinu u oba reaktora.



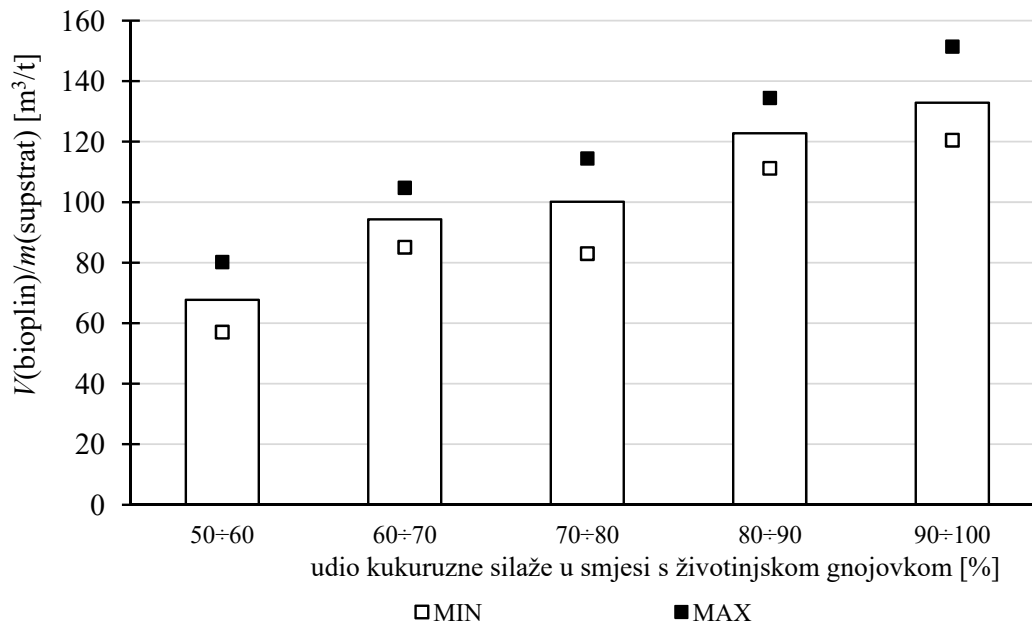
Slika 38 Udio ugljikovog (IV) oksida u bioplinu dobiven modelom u oba reaktora

Slika 39 prikazuje rezultat modeliranja udjela vodika u bioplinu u oba reaktora.



Slika 39 Udio vodika u bioplinu dobiven modelom u oba reaktora

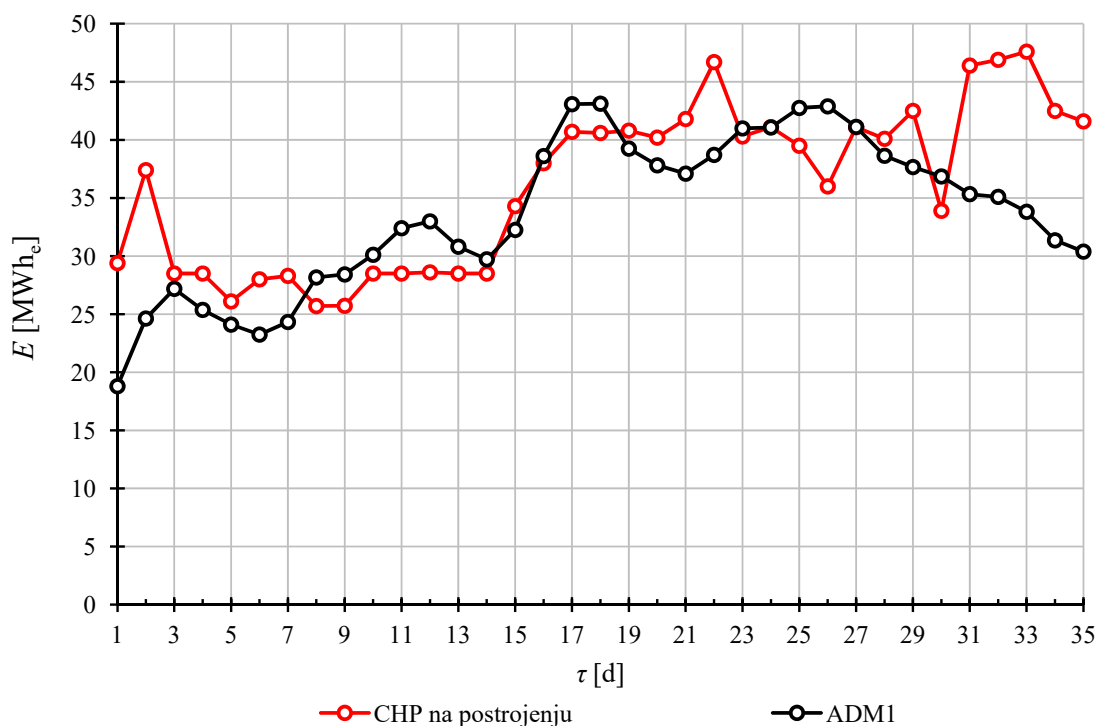
Slika 40 prikazuje rezultat modeliranja volumena nastalog bioplina po toni sirovog unesenog supstrata ovisno o udjelu kukuruzne silaže u supstratu.



Slika 40 Normirani volumen bioplina dobiven modelom po toni unesenog supstrata

Prema modelu u trećem danu generiralo se 11,238.54 m³ bioplina iz 80 tona unesenog supstrata (kukuruzna silaža). Koristeći izraz (18) slijedi da je po toni unesenog supstrata nastalo 140.48 m³ bioplina.

Slika 41 prikazuje rezultat proračune električne energije dobivene iz nastalog bioplina prema modelu i stvarno proizvedene električne energije na bioplinskom postrojenju.



Slika 41 Proizvedena električna energija na bioplinskom postrojenju i izračunata električna energija prema nastalom bioplinu

Prema modelu i korištenjem izraza (19) u trećem danu nastalo je 6,641.98 m³ čistog metana. Prema izrazu (20) metan bi oslobodio 69.70 MWh_t toplinske energije, od koje bi se prema izrazu (21) 42.1 % pretvorilo u električnu energiju, odnosno 29.35 MWh_e. Takav je proračun napravljen za ostale dane provođenja procesa.

Prema raspoloživim podacima o udjelu metana u bioplinu sa bioplinskog postrojenja i rezultatima modela za udio metana u bioplinu napravljena je procjena parametara za hidrolizu ugljikohidrata, lipida i proteina. Inicijalna vrijednost konstante hidrolize za sve tri skupine spojeva iznosila je 10.00 d⁻¹ prema autorima u [32], dok s obzirom na raspoložive eksperimentalne podatke procijenjen iznos konstante je 58.65 d⁻¹.

5 Rasprava

Na Slici 17 prikazane su koncentracije produkata hidrolize u netopljivoj fazi. Za reaktor R1 ustanovljeno je da koncentracija monosaharida raste od cca $0.35 \text{ kgO}_2/\text{m}^3$ do cca $2.31 \text{ kgO}_2/\text{m}^3$. Istovremeno u reaktoru R2 trend rasta je sličan, ali su vrijednosti koncentracija nešto manje. Koncentracije aminokiselina u reaktoru R1 sporije rastu u vremenu, od cca $0.36 \text{ kgO}_2/\text{m}^3$ pa do cca $0.56 \text{ kgO}_2/\text{m}^3$. U reaktoru R2 modelirane vrijednosti koncentracija aminokiselina su nezamjetno manje od vrijednosti u R1. Koncentracija masnih kiselina pada u vremenu, u oba reaktora prikazao je da se vrijednosti kreću između cca $0.39 \text{ kgO}_2/\text{m}^3$ i cca $0.17 \text{ kgO}_2/\text{m}^3$.

Iz Slike 18 vidljivo je da su vrijednosti specifičnog rasta produkata hidrolize u netopljivoj fazi veće u reaktoru R1 nego u reaktoru R2. Za reaktor R1 model je predvidio sljedeće vrijednosti specifičnih brzina rasta: aminokiseline — cca $0.020 \text{ m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ do $0.055 \text{ m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{d})$, masne kiseline — cca $0.005 \text{ m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ do cca $0.030 \text{ m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{d})$, monosaharidi — cca $0.026 \text{ m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ do cca $0.228 \text{ m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{d})$. Supstrat se unosi u reaktor R1 gdje započinje njegova razgradnja. Nakon određenog vremena reakcijska smjesa prenosi se u reaktor R2 gdje se nastavlja njegova razgradnja. Model predviđa da produkti hidrolize imaju više nešto koncentracije i nešto veći specifični rast u reaktoru R1 nego u reaktoru R2.

Prema rezultatu ADM1 koncentracije organskih kiselina u netopljivoj fazi rastu u vremenu kako je prikazano na Slici 19. Iznos koncentracija organskih kiselina u netopljivoj fazi malo je veći za reaktor R1 nego u reaktoru R2. Za reaktor R1 vrijedi da najveći rast koncentracije pokazuje octena kiselina ($0.468 \text{ kgO}_2/\text{m}^3 \div 1.017 \text{ kgO}_2/\text{m}^3$) dok se koncentracije propionske kiseline te smjese butanske i valerijanske mijenjaju; za propionsku ($0.061 \text{ kgO}_2/\text{m}^3 \div 0.266 \text{ kgO}_2/\text{m}^3$), za smjesu kiselina ($0.145 \text{ kgO}_2/\text{m}^3 \div 0.355 \text{ kgO}_2/\text{m}^3$). Ovakav trend rasta može se vidjeti i na Slici 20 gdje najbrži specifični rast pokazuje octena kiselina, potom propionska kiselina i na kraju smjesa butanske i valerijanske kiseline. Produkti hidrolize su u višim koncentracijama prisutni u reaktoru R1 u odnosu na reaktor R2 (Slika 17). Iz tog slijedi da će i koncentracije produkata acidogeneze, kao i iznosi specifičnog rasta poprimiti više vrijednosti za reaktor R1 nego za reaktor R2.

Na Slici 21 prikazane su koncentracije octene kiseline u topljivoj fazi gdje su više vrijednosti predviđene za reaktor R1 nego za reaktor R2.

Koncentracije propionske, butanske i valerijanske kiseline prikazane na Slici 22 poprimaju mnogo niže vrijednosti u odnosu na koncentraciju octene kiseline na Slici 21. Kako raste broj

ugljkovih atoma u kiselinama tako je i njihova koncentracija niža u sustavu. To znači da se kiseline s većim brojem ugljikovih atoma (dužim lancem) stvaraju u manjim količinama u procesu acidogeneze, ali i da se intenzivno razlažu na octenu kiselinu u procesu acetogeneze. Ponovno slijedi da nešto više koncentracije VFA u reaktoru R1 u odnosu na reaktor R2 rezultiraju višom koncentracijom octene kiseline.

Uspoređujući ukupne koncentracije VFA izražene preko ekvivalentne octene kiseline na Slici 23 i Slici 24 slijedi da su predviđene koncentracije modela manje od onih izmjerenih. Za reaktor R1 raspon izmjerenih koncentracija je od 2.540 gHAc_{eq}/dm³ pa do 3.376 gHAc_{eq}/dm³; dok model predviđa vrijednosti od 0.485 gHAc_{eq}/dm³ pa do 2.443 gHAc_{eq}/dm³. U reaktoru R2 izmjerene koncentracije VFA variraju između 2.827 gHAc_{eq}/dm³ i 3.448 gHAc_{eq}/dm³. Model predviđa vrijednosti koncentracije VFA u reaktoru R2 između 0.591 gHAc_{eq}/dm³ pa do 1.839 gHAc_{eq}/dm³. U oba reaktora modelom predviđene ukupne koncentracije VFA značajnije odstupaju od izmjerenih vrijednosti. Model dobro ne opisuje rezultate za ukupne koncentracije hlapljivih organskih kiselina.

Koncentracije ugljikovog (IV) oksidu i hidrogen karbonatnog iona u oba reaktora prikazane su na Slici 25. Model predviđa vrlo slične, gotovo iste vrijednosti koncentracija ugljikovog (IV) oksida u kapljevitoj fazi za reaktore R1 i R2. U reaktoru R1 koncentracija ugljikovog (IV) oksida ne mijenja se značajnije, od cca 0.0077 kmol/m³ pa do cca 0.0094 kmol/m³. Koncentracija hidrogenkarbonatnog iona dobivena modelom viša je u reaktoru R2 nego u reaktoru R1. Model predviđa minimuma koncentracije hidrogenkarbonatnog iona između petnaestog (15.) i dvadesetprvog (21.) dana. U tom periodu na bioplinskom postrojenju postojao je značajan unos supstrata čime je došlo do pada alkaliteta, odnosno porast kiselosti (pad pH vrijednosti) što se može vidjeti i na Slici 31, odnosno Slici 32 gdje je prikazan rezultat modeliranja pH vrijednosti.

Na Slici 26 i Slici 27 prikazana je ukupna koncentracija anorganskog ugljika u reaktorima izražena u [gCaCO_{3eq}/dm³] kao i rezultati mjerenja. U oba slučaja model predviđa niži alkalitet u odnosu na izmjerene vrijednosti. Izmjerene vrijednosti ukupnog alkaliteta izraženog preko gCaCO_{3eq}/dm³ ne razlikuju se značajno između reaktora R1 i R2. Kao i kod modeliranja ukupne koncentracije VFA može se izjaviti da model dobro ne opisuje ponašanje sustava.

Model predviđa koncentracije TVFA i TIC na temelju sastava supstrata koji je unesen u reaktore. U samom radu postrojenja u reaktore se dodaju različite tvari za sprječavanje

inhibicije, kontrolu kolonija bakterija i slično što može rezultirati promjenama u vrijednosti koncentracija molekulskih vrsti koje se nalaze u procesu razgradnje. Model sam po sebi ne može uključiti vanjske utjecaje na proces anaerobne razgradnje koji su u realnom radu postrojenja nezaobilazni. Time bi se mogla protumačiti razlika između vrijednosti dobivenih modelom i izmjerenih vrijednosti na postrojenju.

Omjer koncentracija TVFA i TIC indikator je stabilnosti procesa u bioplinskom postrojenju [56]. Ako je taj omjer između 0.3 i 0.4 tada je proizvodnja bioplina maksimalna i proces je stabilan. Omjer TVFA i TIC manji od 0.2 ukazuje na prenizak unos supstrata, a ako je omjer iznad 0.6 tada je unos biomase previsok. Prema Slici 28 reaktor R1 radi s omjerom TVFA i TIC između 0.26 i 0.32. Model značajnije odstupa od izmjerenih vrijednosti u periodu između 15. i 21. dana kada je u reaktor postojao značajan unos supstrata što je vidljivo u rezultatima mjerenja. Reaktor R2 radi s omjerom TVFA i TIC između 0.25 i 0.30. Iako su rezultati modela za koncentracije TVFA i TIC značajno različiti od onih mjerenih na postrojenju, model zadovoljavajuće predviđa njihov omjer, naročito za reaktor R2. U prilog tome govori da je model predvidio niže vrijednosti koncentracija TVFA u reaktoru R2 te time "približio" omjer TVFA i TIC izmjerenim vrijednostima. Na temelju rezultata može se konstatirati da model značajno ne odstupa od mjerenih vrijednosti za indikator stabilnosti i kao takav može se uzeti u daljnje razmatranje opisa procesa.

Koncentracije amonijaka, amonijevog iona i ukupnog anorganskog dušika dobivene modelom za reaktor R1 i reaktor R2 ne razlikuju se međusobno značajno. U reaktoru R1 ustanovljeno je da se koncentracije amonijaka proteže između cca 0.00062 kmol/m^3 i 0.00225 kmol/m^3 što je daleko niže od koncentracije amonijevog iona (NH_4^+) u reaktoru R1 koja raste od 0.031 kmol/m^3 pa do 0.041 kmol/m^3 . Ukupna koncentracija anorganskog dušika (IN) dobivena modelom u reaktoru R1 raste od cca 0.032 kmol/m^3 pa do cca 0.043 kmol/m^3 . Rezultati modela navode da je gotovo sav anorganski dušik prisutan u reaktoru zapravo amonijev ion, a da slobodnog amonijaka ima vrlo malo. Tako niske koncentracije amonijaka djeluju zanemarivo u odnosu na amonijev ion, no uspoređujući s rezultatima prikazanim na Slici 35 inhibicija procesa acetogeneze amonijakom nije zanemariva.

Izmjerene vrijednosti pH u reaktorima R1 i R2 ne razlikuju se značajno kao što je i prikazano na Slici 31 i Slici 32. Modelirane vrijednosti pH u oba reaktora vrlo su slične. Model odstupa od izmjerenih vrijednosti, no nalazi se u rasponu pH vrijednosti koje odgovaraju ovakvom sustavu, između 7 i 8 [57].

Slika 33 prikazuje inhibiciju acetogeneze putem pH vrijednosti koja fluktuirala između 0.44 i 0.61 za reaktor R1. U istom vremenu model predviđa izraženiju inhibiciju acetogeneze za reaktor R2 nego za reaktor R1. Značajan pad inhibicije određen modelom prikazan je između četrnaestog i osamnaestog dana perioda. Upravo u tom periodu unesene su značajne količine supstrata što je snizilo pH što je i prikazano na Slici 31 i Slici 32 i time usporila inhibiciju putem pH vrijednosti.

Na Slici 34 pokazano je da nastali vodik ima veliki utjecaj na inhibiciju anaerobne razgradnje što se vidi iz iznosa inhibicijskih funkcija koji poprimaju vrlo velike vrijednosti (između 0.88 i 0.98). Najveći utjecaj na inhibiciju VFA s više od četiri ugljikova atoma (primarno butansku i valerijansku kiselinu), potom na masne kiseline i na kraju na propionsku kiselinu. Inhibicija vodikom na kiseline s više od 3 ugljikova atoma malo je veća u reaktoru R2 nego u reaktoru R1.

Slika 35 prikazuje inhibiciju amonijakom na proces acetogeneze. Inhibicija amonijakom izraženija je u reaktoru R1 nego u reaktoru R2. Iznos inhibicije niži je i više fluktuirala u odnosu na inhibiciju vodikom prikazanu na Slici 34. Inhibicija amonijakom osjetljivija je na alternaciju u unosu supstrata nego inhibicija vodikom.

Slika 36 prikazuje udio metana u bioplinu u reaktoru R1, dobiven modelom i izmjerene vrijednosti. Raspon mjerenih udjela metana je između 57.5 % i 60.7 %. Modelom predviđene vrijednosti udjela metana u bioplinu nalaze se između 55.6 % i 62.1 %. Na Slici 37 prikazani su udjeli metana u reaktoru R2, dobiveni modelom i izmjerene vrijednosti. Raspon mjerenih udjela metana je između 56.7 % i 60.3 %. Modelom predviđene vrijednosti udjela metana u bioplinu nalaze se između 58.2 % i 64.1 %. Može se konstatirati da model ADM1 uspješno opisuje udio metana u bioplinu s obzirom na prikazane vrijednosti na Slici 36 i Slici 37.

Prema Slici 38 modelirani udio ugljikovog (IV) oksida u bioplinu u reaktoru R1 i reaktoru R2 gotovo iste. Rezultati modela su u skladu s dosadašnjim istraživanjima iz ovog područja [58].

Rezultati modela na Slici 39 prikazuju da se u bioplinu nalazi vrlo mala, gotovo neznatna količina vodika koja istovremeno ima veliki utjecaj na inhibiciju procesa anaerobne razgradnje što se vidi iz Slike 34.

Omjer normiranog volumena bioplina (dobiven modelom) i mase ulaznog supstrata prikazan je na Slici 40. Vidljivo je da povećanjem udjela kukuruzne silaže u smjesi supstrata raste i količina proizvedenog bioplina po toni supstrata. Ovi rezultati se slažu s prije provedenim

mjerenjima gdje se dobiva između 15 m³ i 25 m³ bioplina po toni životinjske gnojovke odnosno da se iz tone kukuruzne silaže dobiva između 200 m³ i 220 m³ bioplina [59].

Na Slici 41 uočava se podudaranje rezultata proračunate električne energije i proizvedene električne energije na postrojenju, uz postojanje nekih odstupanja. Podudarnost prikazanih podataka ide u prilog tome da model vrlo dobro opisuje plinsku fazu u procesu anaerobne razgradnje.

Rezultati procjene parametara prikazuju da se procijenjeni parametri za proces hidrolize na temelju eksperimentalnih podataka unesenih u model razlikuju od inicijalnih vrijednosti uzetih iz [32]. Procjena parametara predviđa da se proces hidrolize makromolekula u opisanom sustavu događa puno brže nego što je to početno pretpostavljeno. Bułkowska i suradnici istražili su postupak kalibracije parametara i verifikacije ADM1xp modela na sustavu goveđa gnojovka – kukuruzna silaža u istraživanju [60]. Rezultati pokazuju da se procijenjeni parametri ne razlikuju značajno od vrijednosti parametara preuzetih iz [32]. ADM1xp proširena je verzija osnovnog ADM1 modela korištenog u izradi ovog diplomskog rada. Proširenje osnovnog modela uključuje razgradnju monosaharida u mliječnu kiselinu koja se potom razgrađuje u propionsku i butansku kiselinu [61]. Primjena detaljnijih modela, kao i dovoljna raspoloživost eksperimentalnih podataka daju bolji uvid u ponašanje sustava, što ujedno i olakšava procjenu parametara.

6 Zaključak

Kontinuirani proces anaerobne razgradnje smjese kukuruzne silaže i životinjske gnojovke opisan je pomoću matematičkog modela ADM1 implementiranog u program AQUASIM.

Model je uspješno opisao ponašanje plinovite faze s obzirom na raspoložive izmjerene podatke. Rezultati modela za udio metana u bioplinu slažu se s eksperimentalnim podacima preuzetima s postrojenja, kao i onima iz već objavljenih istraživanja. Prinos bioplina po supstratu dobiven modelom podudara se s dosadašnjim znanstvenim ispitivanjima, uz mala odstupanja. ADM1 je potvrdio da povećanje udjela kukuruzne silaže u ulaznom supstratu daje veći prinos bioplina.

Rezultati modela za kapljevitu fazu značajno odstupaju od onih izmjerenih na postrojenju. Kompleksnost interakcija između različitih molekulskih vrsta u kapljevitoj fazi mogle bi se opisati korištenjem nekih od proširenih i nadograđenih verzija ADM1, ili primjenu nekog još složenijeg modela. Uz takav pristup potrebno je i raspolagati s više mjernih podataka s postrojenja što često ograničava njihovu primjenu.

Dostupnost programa i jednostavnost korištenja čine AQUASIM prikladnim za preliminarna matematička ispitivanja koja mogu zamijeniti provedbu niza eksperimenta. Potrebno je istaknuti da je u izradi ovog rada korištena jedna od mogućnosti modeliranja pojava u prirodi koje nudi AQUASIM. Za potpuno vrednovanje ovog simulatora potrebno je istražiti sve njegove mogućnosti i usporediti ih sa vrijednostima dobivenim eksperimentom. Općenito, korištenje modela nije dovoljno za detaljnije analize, ali može ukazati na smjer istraživanja.

7 Popis oznaka i indeksa

Tablica 13 Nomenklatura i jedinice ADM1 [32]

Oznaka	Jedinica	Značenje
C_i	kmolC/kgO ₂	sadržaj ugljika u komponenti i
$f_{\text{product,substrate}}$	kgO ₂ /kgO ₂	prinos produkta prema supstratu
i		indeks komponente
I		funkcija inhibicije
j		indeks procesa
$k_{A/Bj}$	1/(M·d)	kiselo bazna konstanta za komponentu i
k_{dec}	1/d	konstanta brzine reakcije prvog reda za raspad biomase
k_{La}	1/d	koeficijent prijenosa tvari plin-kapljevina
k_m	kgO ₂ /m ³ ·S·kgO ₂ /m ³ ·X/d	specifična Monodova brzina potrošnje reaktanta
K_a	M	kiselo-bazna konstanta ravnoteže
K_H	M/bar	Henry-jeva konstanta topljivosti plina
K_I	kgO ₂ /m ³	konstanta inhibicije
K_S	kgO ₂ /m ³	Monodova konstanta poluzasićenja
N_i	kmol N/kgO ₂	sadržaj dušika u komponenti i
p_{gas}	bar	tlak
pH		$-\log[S_H^+]$
pK_a		$-\log[K_a]$
q	m ³ /h	protok
S_i	kgO ₂ /m ³	koncentracija topljivih i plinovitih komponentata i
S_I	kgO ₂ /m ³	komponenta inhibicije
T	K	temperatura
X_i	kgO ₂ /m ³	koncentracija čvrstih, netopljivih komponentata i
$Y_{\text{substrate}}$	kgO ₂ ·X·kgO ₂ ·S	sadržaj biomase u supstratu
$v_{i,j}$	kgO ₂ /m ³	stehiometrijski koeficijent za komponentu i u procesu j
ρ_j	kgO ₂ /m ³	brzina procesa j

Tablica 14 Akronimi ADM1 modela [32]

Oznaka	Značenje
AA	Aminokiseline
AN	Anioni
CAT	Kationi
CH	Ugljikohidrati
C4	organske kiseline s 4 ili više ugljikovih atoma
FA	masne kiseline
HAc	octena kiselina
HBu	butanska kiselina
HPro	propionska kiselina
HVa	valerijanska (pentanska) kiselina
I	Inerti
IC	anorganski ugljik
IN	anorganski dušik
LCFA	dugolančane masne kiseline
LI	Lipidi
MS	Monosaharidi
PR	Proteini
SI	topljivi inertni
TIC	ukupni anorganski ugljik
TVFA	ukupne hlapljive masne kiseline
VFA	hlapljive masne kiseline

Tablica 15 Nomenklatura i jedinice ostalih oznaka

Oznaka	Jedinica	Značenje
E	MWh _e	električna energija
m	t	Masa
Q	MWh _t	toplinska energija
V	m ³	Volumen
ΔH_C	MJ/m ³	energija izgaranja plinovitog goriva
τ	d	Vrijeme
φ	%	volumni udio komponente u bioplinu termodinamička učinkovitost
η	%	(postotak topline izgaranja pretvoren u električnu energiju)

8 Literatura

- [1]<http://european-biogas.eu/wp-content/uploads/2015/07/Digestate-paper-final-08072015.pdf> (pristup 2. veljače 2018.)
- [2] Raposo, F., De La Rubia, M. A., Fernández-Cegri, V., Borja, R., Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures, *Renew. Sustain. Energy. Rev.*, **16** (2012) 861–877.
- [3] Li, J., Rui, J., Yao, M., Zhang, S., Yan, X., Wang, Y., Substrate type and free ammonia determine bacterial community structure in full-scale mesophilic anaerobic digesters treating cattle or swine manure, *Front. Microbiol.*, **6** (2015);. Doi:10.3389/fmicb.2015.01337.
- [4] Hutňan, M., Špalková, V., Bodík, I., Kolesárová, N., Lazor, M., Biogas production from maize grains and maize silage, *Polish J. Environ. Stud.*, **19** (2010) 323–329.
- [5] Himanshu, H., Murphy, J. D., Grant, J., O’Kiely, P., Antagonistic effects on biogas and methane output when co-digesting cattle and pig slurries with grass silage in in vitro batch anaerobic digestion, *Biomass Bioenergy*, **109** (2018) 190–198.
- [6] Meyer-Aurich, A., Lochmann, Y., Klauss, H., Prochnow, A., Comparative advantage of maize- and grass-silage based feedstock for biogas production with respect to greenhouse gas mitigation, *Sustain.*, **8** (2016) 1–14.
- [7] Mattioli, A., Boscaro, D., Dalla Venezia, F., Correale Santacroce, F., Pezzuolo, A., Sartori, L., Biogas from Residual Grass: A Territorial Approach for Sustainable Bioenergy Production, *Waste Biomass Valorization*, **8** (2017) 2747–2756.
- [8] Moukazis, I., Pellerá, F.-M., Gidarakos, E., Slaughterhouse by-products treatment using anaerobic digestion, *Waste Manag.*, **71** (2018) 652–662.
- [9] Xu, F., Li, Y., Ge, X., Yang, L., Li, Y., Anaerobic digestion of food waste – Challenges and opportunities, *Bioresour. Technol.*, **247** (2018) 1047–1058.
- [10] Bajpai, P., Process Parameters Affecting Anaerobic Digestion. *Anaerob Technol Pulp Pap Ind* (2017) 13–27., doi:https://doi.org/10.1007/978-981-10-4130-3_3.
- [11] Anggarini, S., Hidayat, N., Sunyoto, N. M. S., Wulandari, P. S., Optimization of Hydraulic Retention Time (HRT) and Inoculums Addition in Wastewater Treatment Using Anaerobic Digestion System, *Agric. Agric. Sci. Procedia.*, **3** (2015) 95–101.
- [12] Lauwers, J., Appels, L., Thompson, I. P., Degreè, J., Van Impe, J. F., Dewil, R., Mathematical modelling of anaerobic digestion of biomass and waste: Power and limitations, *Prog. Energy. Combust. Sci.*, **39** (2013) 383–402.
- [13] 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, *Bioresour. Technol.*, **100** (2009) 1539–1543.
- [14] Fezzani, B., Cheikh, R. B., Implementation of IWA anaerobic digestion model No. 1 (ADM1) for simulating the thermophilic anaerobic co-digestion of olive mill wastewater with olive mill solid waste in a semi-continuous tubular digester, *Chem. Eng. J.*, **141** (2008) 75–88.

- [15] Feng, Y., Behrendt, J., Wendland, C., Otterpohl, R., Parameter analysis of the IWA anaerobic digestion model No. 1 for the anaerobic digestion of blackwater with kitchen refuse, *Water Sci. Technol.*, **54** (2006) 139–147.
- [16] Koch, K., Lübken, M., Gehring, T., Wichern, M., Horn, H., Biogas from grass silage – Measurements and modeling with ADM1, *Bioresour. Technol.*, **101** (2010) 8158–8165.
- [17] Hagos, K., Zong, J., Li, D., Liu, C., Lu, X., Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives, *Renew. Sustain. Energy. Rev.*, **76** (2017) 1485–1496.
- [18] Amon, T., Amon, B., Kryvoruchko, V., Zollitsch, W., Mayer, K., Gruber, L., Biogas production from maize and dairy cattle manure — Influence of biomass composition on the methane yield, *Agric. Ecosyst. Environ.*, **118** (2007) 173–82.
- [19] Izumi, K., Okishio, Y., Nagao, N., Niwa, C., Yamamoto, S., Toda, T., Effects of particle size on anaerobic digestion of food waste, *Int. Biodeterior. Biodegradation*, **64** (2010) 601–608.
- [20] Mani, S., Sundaram, J., Das, K. C., Process simulation and modeling: Anaerobic digestion of complex organic matter, *Biomass Bioenergy*, **93** (2016) 158–167.
- [21] Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S. V., Pavlostathis, S. G., Rozzi, A., The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1), *Water Sci. Technol.*, **45** (2002) 65–73.
- [22] <https://www.epa.gov/biosolids/multi-stage-anaerobic-digestion> (pristupljeno 2. veljače 2018.)
- [23] Ostrem, K., Greening waste: anaerobic digestion for treating the organic fraction of municipal solid waste, *Dep. Earth Environ. Eng. Fu. Found. Sch. Eng. Appl. Sci., Columbia Univ.* (2004) 1–59.
- [24] Seadi, T. A., Rutz, D., Prassl, H., Köttner, M., Finsterwalder, T., Volk, S., *Biogas Handbook*, University of Southern Denmark, Esbjerg (2008) 1-125.
- [25] Xie, S., Hai, F. I., Zhan, X., Guo, W., Ngo, H. H., Price, W. E., Anaerobic co-digestion: A critical review of mathematical modelling for performance optimization, *Bioresour. Technol.*, **222** (2016) 498–512.
- [26] Li, D., Liu, S., Mi, L., Li, Z., Yuan, Y., Yan, Z., Effects of feedstock ratio and organic loading rate on the anaerobic mesophilic co-digestion of rice straw and cow manure, *Bioresour. Technol.*, **189** (2015) 319–326.
- [27] Van Lier, J. B., Rebac, S., Lettinga, G., High-rate anaerobic wastewater treatment under psychrophilic and thermophilic conditions, *Water Sci. Technol.*, **35** (1997) 199–206.
- [28] Sung, S., Liu, T., Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion, *Chemosphere*, **53** (2003) 43–52.
- [29] Marchaim, U., Krause, C., Propionic to acetic acid ratios in overloaded anaerobic digestion, *Bioresour. Technol.*, **43** (1993) 195–203.

- [30] Ma, J., Zhao, Q. B., Laurens, L. L. M., Jarvis, E. E., Nagle, N. J., Chen, S., Mechanism, kinetics and microbiology of inhibition caused by long-chain fatty acids in anaerobic digestion of algal biomass, *Biotechnol. Biofuels*, **8** (2015) doi:10.1186/s13068-015-0322-z.
- [31] Zonta, Ž., Alves, M. M., Flotats, X., Palatsi, J., Modelling inhibitory effects of long chain fatty acids in the anaerobic digestion process, *Water Res.*, **47** (2013) 1369–1380.
- [32] Batstone, D. J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S. V., Pavlostathis, S. G., Rozzi, I., Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1), IWA Task Gr Math Model Anaerob Dig Process, (2002) 1–78. Doi:10.2166/9781780403052.
- [33] Reichert, P., Computer Program for the Identification and Simulation of Aquatic Systems (AQUASIM). 1998.
- [34] http://www.spin-project.eu/downloads/0_Background_paper_biogas_Germany_en.pdf. (pristupljeno 8. veljače 2018.)
- [35] Claassen, P. A. M., van Lier, J. B., Lopez Contreras, A. M., van Niel, E. W. J., Sijtsma, L., Stams, A. J. M., Utilisation of biomass for the supply of energy carriers, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **52** (1999) 741–55.
- [36] Dumont, N. L. M., Luning, L., Yildiz, I., Koop, K., Methane emissions in biogas production, *The Biogas Handbook*, Woodhead Publishing, 11 (2013), 248–266.
- [37] Piñas, J. A. V., Venturini, O. J., Lora, E. E. S., Roalcaba, O. D. C., Technical assessment of mono-digestion and co-digestion systems for the production of biogas from anaerobic digestion in Brazil, *Renew. Energy*, **117** (2018) 447–458.
- [38] Arbon, I.M., Worldwide use of biomass in power generation and combined heat and power schemes, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: J. Power Energy Eng.*, **216** (2002) 41–58.
- [39] Biernatt, K., Samson-Bręk, I., Review of technology for cleaning biogas to natural gas quality, *Chemik*, **65** (2011) 435–444.
- [40] Shah, M. S., Halder, P. K., Shamsuzzaman, A. S. M., Hossain, M. S., Pal, S. K., ES. Perspectives of Biogas Conversion into Bio-CNG for Automobile Fuel in Bangladesh, *J. Renew. Energy*, (2017) doi:<https://doi.org/10.1155/2017/4385295>.
- [41] <http://bioplinara.com/en/bioplinara-organica-kalnik-1-d-o-o/> (pristupljeno 13. Veljače 2018.)
- [42] Bailon Allegue, L., Hinge, J., Biogas upgrading Evaluation of methods for H₂S removal, Danish Technological Institute, (2014)
- [43] <http://www.hrote.hr/poticajne-cijene> (pristupljeno 13. veljače 2018.)
- [44] <http://www.pedagogics.ca/files/IBWritingGuide/IBWritingGuide1.2/SampleReports/SamplePaper2.pdf> (pristupljeno 26. veljače 2018.)
- [45] Bates, R. G., Pinching, G. D., Acidic dissociation constant of ammonium ion at 0 to 50 °C, and the base strength of ammonia, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **42** (1949) 419.
- [46] Bandura, A. V., Lvov, S. N., The ionization constant of water over wide ranges of temperature and density, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **35** (2006) 15–30.

- [47] Harned, H. S., Davis, R., The Ionization Constant of Carbonic Acid in Water and the Solubility of Carbon Dioxide in Water and Aqueous Salt Solutions from 0 to 50 °C, *J. Am. Chem. Soc.*, **65** (1943) 2030–2037.
- [48] Shah, A., Determination of Dissociation Constants of Propionic Acid and Lactic Acid (2-hydroxypropionic acid) by Potentiometry and Conductometry, *Pak. J. Anal. Chem.*, **5** (2004) 24-29
- [49] Yuan, Q., Sparling, R., Oleszkiewicz, J. A., VFA generation from waste activated sludge: Effect of temperature and mixing, *Chemosphere*, **82** (2011) 603–607.
- [50] <https://www.awri.com.au/wp-content/uploads//TN14.pdf> (pristupljeno 26. Veljače 2018.)
- [51] https://www.waterboards.ca.gov/drinking_water/certlic/drinkingwater/documents/drinkingwaterlabs/AlkalinityConversions.pdf (pristupljeno 26. veljače 2018.)
- [52] <https://www.physicsforums.com/threads/calculating-alkalinity-and-expressing-it-in-as-caco3.430862/> (pristupljeno 26. Veljače 2018.)
- [53] <https://www.iso.org/standard/13531.html> (pristupljeno 26. veljače 2018.)
- [54] Wright, J. D., Johnson, A. N., Moldover, M. R., Design and uncertainty analysis for a PVTt gas flow standard, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **108** (2003) 21–47.
- [55] <http://unitrove.com/engineering/tools/gas/natural-gas-calorific-value> (pristupljeno 26. veljače 2018.)
- [56] Drosig, B., Process monitoring in biogas plants, IEA Bioenergy, (2013)
- [57] Tišma, M., Planinić, M., Bucić-Kojić, A., Panjičko, M., Zupančič, G.D., Zelić, B., Corn silage fungal-based solid-state pretreatment for enhanced biogas production in anaerobic co-digestion with cow manure, *Bioresour. Technol.*, **253** (2018) 220–226.
- [58] Augelletti, R., Conti, M., Annesini, M. C., Pressure swing adsorption for biogas upgrading. A new process configuration for the separation of biomethane and carbon dioxide, *J. Clean. Prod.*, **140** (2017) 1390–1398.
- [59] <http://www.biogas-info.co.uk/about/feedstocks/> (pristupljeno 26. Veljače 2018.)
- [60] Bułkowska, K., Białobrzewski, I., Gusiatin, Z. M., Klimiuk, E., Pokój, T., ADM1-based modeling of anaerobic codigestion of maize silage and cattle manure – calibration of parameters and model verification (part II), *Arch. Environ. Prot.*, **41** (2015) 20-27.
- [61] Satpathy, P., Biernacki, P., Cypionka, H., Steinigeweg, S., Modelling anaerobic digestion in an industrial biogas digester: Application of lactate-including ADM1 model (Part II), *J. Environ. Sci. Health A. Tox. Hazard Subst. Environ. Eng.*, **51** (2016), 1226-1232.

ŽIVOTOPIS

████████████████████ Osnovnu školu Vladimira Nazora pohađao sam od 2001. do 2009. godine u Križevcima. 2009. godine upisao sam Prirodoslovnu školu Vladimira Preloga u Zagrebu, smjer prirodoslovna gimnazija. 2013. godine maturirao sam i iste godine upisao Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer kemijsko inženjerstvo. U rujnu 2016. obranio sam završni rad *Analiza termodinamičkog procesa s realnim radnim tvarima* pod mentorstvom prof. dr. sc. Veljka Filipana. Iste godine upisao sam diplomski studij Kemijsko inženjerstvo, modul Kemijsko procesno inženjerstvo. Tijekom studiranja radio sam kao demonstrator na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije na sljedećim zavodima:

1. Zavod za termodinamiku, strojarstvo i energetiku
2. Zavod za mjerenja i automatsko vođenje procesa
3. Zavod za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo.

Akademске godine 2016./2017. bio sam dobitnik Rektorove nagrade za timski znanstveni rad pod nazivom *Povećanje energetske učinkovitosti procesa destilacije primjenom dizalica topline*. Dobitnik sam Sveučilišne stipendije za akademske godine 2016./2017. i 2017./2018. Tijekom studiranja bio sam izlagač na nekoliko stručnih kongresa i konferencija:

1. Bedoić, R., Filipan, V., Utjecaj svojstava radnih tvari na energetske značajke kompresijske dizalice topline, Energija i okoliš, Opatija 2016
2. Bedoić, R., Filipan, V., Primjena zeotropnih i azeotropnih smjesa kao radnih tvari u kompresijskoj dizalici topline, 7. Međunarodni forum o obnovljivim izvorima energije, Rovinj 2016.
3. Bedoić, R., Filipan, V., The Analysis Of Heat Transfer In A Compression Heat Pump Working With Different Zeotropic And Azeotropic Mixtures, 24th International Symposium on Heating, Refrigerating and Air Conditioning, Zagreb 2017.
4. Bedoić, R., Filipan, V., Heating Performances Analysis a GHP Working With Different Hydrocarbons and Heat Transfer in a Borehole Heat Exchanger, 8th International Natural Gas, Heat and Water Conference, Osijek 2017.

Do sada sam objavio jedan znanstveni rad: Bedoić, R., Filipan, V., Heating Performance Analysis of a Geothermal Heat Pump Working with Different Zeotropic and Azeotropic Mixtures, J. Sustain. Dev. Energy Water Environ. Syst., **6** (2018) 240-253.

Aktivno se služim engleskim jezikom (B2 razina), a pasivno njemačkim jezikom (A2 razina).

Trenutno radim kao suradnik na znanstvenim projektima na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu.