

## BIOENERGIJA IZ SVINJSKOG GNOJA

Lj. Tomerlin <sup>(1)</sup>, L. Dvoraček <sup>(2)</sup>

Izvorni znanstveni članak  
Original scientific paper

### SAŽETAK

*U uzorku svinjskog gnoja prije i nakon fermentacije stajanjem odvajaju se različiti slojevi: pjena, fini koloidi, plivajuće čestice-koloidi i talog-grube čestice. Za anaerobnu obradu ispitano je koji je od slojeva najpogodniji za održanje mikroorganizama u biomasi anaerobne mješovite kulture. Kao najbolje pokazalo se cjepivo uzeto iz sloja koji sadrži talog-grube čestice. Anaerobnom obradom tekući svinjski gnoj se stabilizira čime se poboljšavaju njegova svojstva kao gnojiva, a proizvedeni bioplin sadrži više od 88 vol.% metana. Tijekom anaerobne fermentacije organska se tvar razgradi do 50 % tijekom 7 dana, pri početnoj pH-vrijednosti 6,5 i temperaturi od 35 °C.*

**Ključne riječi:** svinjski gnoj, bioplin, metan

### UVOD

Velike količine svježe i kvalitetne vode troše se za potrebe domaćinstava, industrije i farmi. Nakon uporabe, voda mijenja kakvoću te postaje otpadna voda. U većini slučajeva neobrađena ispušta se u rijeke ili u neodgovarajuće lagune (Monnet i Fabian, 2003.).

Zbog neodgovarajućeg odlaganja na tlo ili ispuštanja u vodotok, otpadne vode farmi (svinja, goveda ili peradi) velik su problem za okoliš. Te vode prema količini otopljene otpadne organske tvari (izražene kao KPK- ili BPK<sub>5</sub>-vrijednost) spadaju među jako onečišćene vode (Tomerlin i sur., 1987.; Burton i Turner, 2003.; Kirchmayer i sur., 2003.). Međutim, one se mogu koristiti kao izvor za dobivanje energije, odnosno kao supstrat za proizvodnju bioplina (Glanser i sur., 1986.; Poulsen, 2003.), odnosno topline ili električne energije (Anderson, 1995.; Bergius i sur., 2003.). Metan (CH<sub>4</sub>) je energijski vrijedna komponenta bioplina, čija je ukupna energijska vrijednost prikazana u Tablici 1. (Glancer-Šoljan i sur., 1989.; Burton, 2003.).

**Tablica 1. Sastav bioplina i njegova energijska vrijednost**

*Table 1. The content of biogas and its energy value*

Sastojak <i>Component</i>	Bioplin <i>Biogas</i> vol. %	Energ. vrijednost <i>Energy value</i> MJ/m <sup>3</sup>
CH <sub>4</sub>	50 do 80	35,8
CO <sub>2</sub>	20 do 40	-
N <sub>2</sub>	0 do 5	-
H <sub>2</sub>	< 1	10,8
O <sub>2</sub>	0,4	-
H <sub>2</sub> S	0,1 do 3	22,8

(1) Dr.sc. Ljiljanka Tomerlin, znan. savjetnik, J. Huttlera 27a, 31000 Osijek; (2) Dr.sc. Lujo Dvoraček, PLIVA – Istraživački institut d.o.o., Prilaz Baruna Filipovića 29, 10000 Zagreb

U cilju postizanja strogih kriterija koje efluenti moraju zadovoljiti prije njihova ispuštanja u vodotok, za pročišćavanje otpadnih voda mogu se primijeniti anaerobni procesi (fermentacija do bioplina), kao i aerobni procesi u reaktoru, laguni, prokapsniku ili u biodisku, do stanične biomase – mulja (Poulsen, 2003.). Svi ti postupci u osnovi su mikrobiološki procesi, pomoću kojih se može postići visoki stupanj redukcije organskih sastojaka (Burton i Turner, 2003.; Monnet, 2003.). Poznavanje mikroorganizama koji sudjeluju u aerobnim i anaerobnim procesima razgradnje organske tvari uvjet su za održavanje tehnološkog procesa, njegove stabilnosti, kao i ravnoteže u međudjelovanju različitih grupa mikroorganizama. To je vrlo važno zbog promjenjivog sastava tekućeg svinjskog gnoja koji često sadrži spojeve koji mogu nepovoljno djelovati na rad mikroorganizama u fermentoru, naročito nakon čišćenja ili dezinfekcije farme.

Cilj je ovog rada bio da se istraži koji je od istaloženih slojeva tekućeg svinjskog gnoja najpogodniji za korištenje kao cjepivo za provođenje anaerobne fermentacije do bioplina, nakon adaptacije mikrobnog kulture.

## MATERIJAL I METODE

### Supstrat - tekući svinjski gnoj

U radu je kao supstrat korišten tekući svinjski gnoj, uzet iz lagune u koju se gnoj ispušta. Približan sastav uzoraka s obzirom na suhu, organsku i anorgansku tvar te pH-vrijednost, prikazan je u Tablici 2.

**Tablica 2. Analiza uzoraka svinjskog gnoja s obzirom na suhu, organsku i anorgansku tvar, te pH-vrijednost**

Table 2. *The analysis of pigs manure samples regarding to dry, organic and inorganic matter and pH value*

Red broj <i>Number</i>	Suha tvar <i>Dry matter</i> %	Organska tvar <i>Organic matter</i> %	Anorganska tvar <i>Inorganic matter</i> %	pH-vrijednost <i>pH value</i>
1	1,63	75,10	24,90	6,85
2	1,80	65,78	34,22	6,80
3	1,47	73,71	26,29	6,80
4	1,14	74,15	25,85	7,05
5	1,31	74,42	25,58	7,00
6	3,00	80,90	19,06	6,60
7	2,38	76,90	23,20	6,90
8	2,12	76,82	23,18	6,80
9	2,16	77,11	22,89	6,90
10	1,87	81,28	18,72	6,80
11	1,13	76,29	23,71	6,95
12	1,02	78,65	21,35	7,20
13	1,65	73,61	26,39	6,80

### Fermentacija

Fermentacija je proces dobivanja energije u stanicama, pri čemu se organski spojevi koriste kao davatelji i primatelji elektrona. Bakterije koje sudjeluju u anaerobnim procesima razgradnje pripadaju različitim rodovima, a zajedničko im je da trebaju anaerobne uvjete rasta. Potpuna anaerobna razgradnja organskih sastojaka zahtijeva sudjelovanje različitih grupa anaerobnih i fakultativno anaerobnih bakterija. Bakterije uključene u hidrolizu razgrađuju kompleksne molekule organske tvari do monomernih jedinica, a daljnjim djelovanjem drugih grupa stvara se supstrat koji mogu koristiti metanogene bakterije i proizvoditi bioplin (Glanser i sur., 1986.; Tomerlin i sur., 1987.; Bergius i sur., 2003.; Poulsen, 2003.).

Fermentacija tekućeg svinjskog gnoja prvo je ispitana s nativnom kulturom, odnosno s mikroorganizmima koji su bili prisutni u svinjskom gnoju, a zatim s adaptiranom kulturom mikroorganizama (Slike 1.-3.). Početni anaerobni pokusi ukazivali su da nativna mikrobnog kultura nije

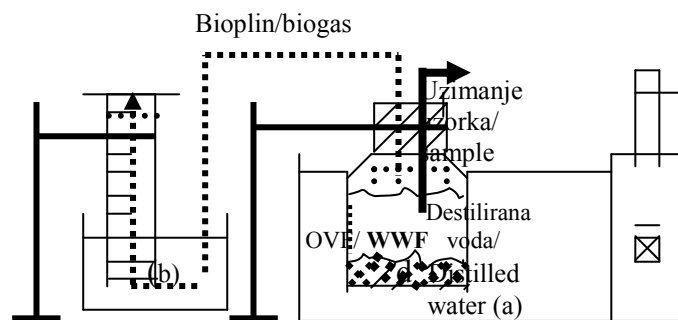
dovoljno aktivna, što se odražavalo u maloj produkciji bioplina, kao i u kašnjenju s početkom njegove produkcije: tek je nakon 5 dana počela proizvodnja bioplina. Iz tog razloga bilo je potrebno provesti adaptaciju, odnosno umnažanje mikrobne kulture tekućeg svinjskog gnoja pa tek onda provesti fermentaciju. Prilagodba mješovite kulture mikroorganizama na organsku tvar tekućeg svinjskog gnoja ponavljana je precjepljivanjem, tako da je jedan dio fermentiranog tekućeg svinjskog gnoja uklonjen, a ista količina svježeg tekućeg svinjskog gnoja je dodana. Fermentacija je u početku trajala 11 i više dana, da bi se tijekom 5 mjeseci vrijeme prilagodbe postupno smanjilo na 7 dana.

### Analičke metode

Analiza i promjena sastava svinjskog gnoja tijekom anaerobne fermentacije određivana je prema APHA-standardima. Suha, organska, anorganska, suspendirana tvar, zatim topljivo i netopljivo, određivani su centrifugiranjem, sušenjem te vaganjem. Hlapive kiseline određivane su destilacijom s vodenom parom, dok je aciditet određen titracijski. Amonijačni dušik određen je titracijski, dok je fosfor određivan spektrofotometrijski. Kalij je određivan ion-selektivnom elektrodom. Bioplin je određivan volumetrijski, a analiza metana provedena je plinskom kromatografijom (APHA, 1998).

### Laboratorijska aparatura

Laboratorijska aparatura (Slika 1.) za provođenje pokusa fermentacije tekućeg svinjskoga gnoja, kao i za adaptaciju anaerobne mješovite kulture mikroorganizama provedena je u bocama od 2 L koje su bile uronjene u vodenu kupelj (a). Volumen oslobođenog plina mjereno je putem istisnute tekućine iz graduiranog cilindra napunjenog sa zasićenom otopinom NaCl (b).



**Slika 1. Shema laboratorijske aparature za anaerobnu fermentaciju otpadne vode farme (OVF). a-destilirana voda, b-zasićena otopina NaCl**

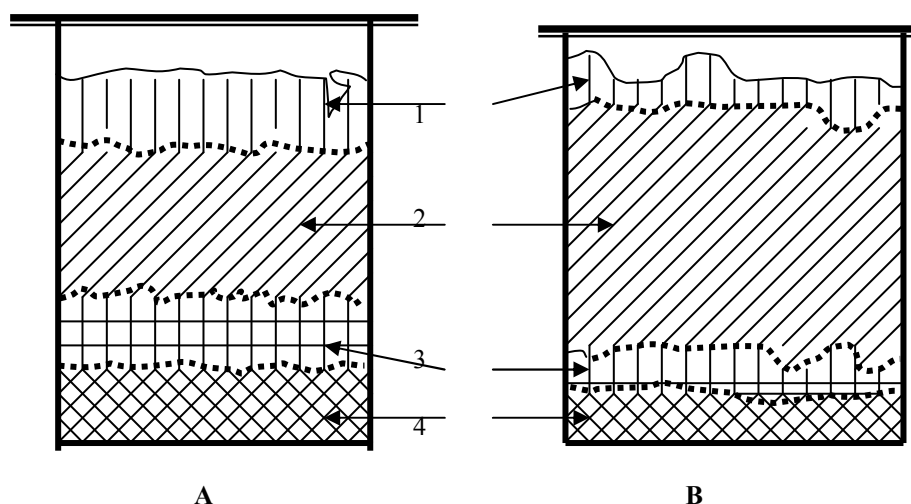
Figure 1. Scheme of laboratory equipment for anaerobic fermentation of farm wastewater (WWF). a-distilled water, b-sodium chloride saturated solution

### REZULTATI I RASPRAVA

Uočeno je da se tekući svinjski gnoj, prije i nakon fermentacije, stajanjem odvajaju na različite slojeve (slojevi s različitim veličinama čestica), koji su se sastojali od: pjene (1), finih koloida (2), plivajućih čestica-koloida (3) i taloga-grubih čestica (4), kako je to shematski prikazano u Slici 2.

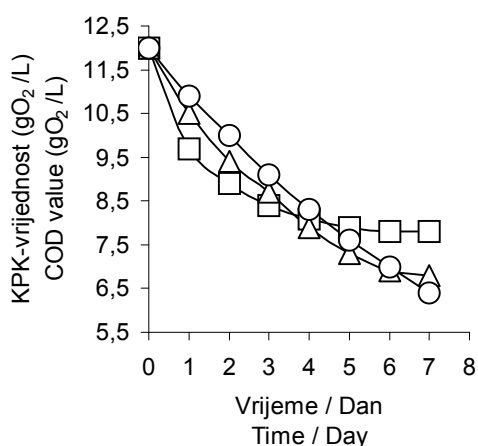
Promjena organske tvari tijekom anaerobne fermentacije tekućeg svinjskog gnoja (izraženo kao KPK-vrijednost) prikazana je u Slici 3, dok je promjena hlapljivih kiselina u svinjskom gnoju tijekom fermentacije prikazana u Slici 4. Proizvodnja bioplina koja se odvijala tijekom fermentacije prikazana je u Slici 5.

Analizom svinjskog gnoja ustanovljeno je da suha tvar u uzorcima iznosi od 1,02-3,00%, sa srednjom vrijednosti od 1,74 % (Tablica 2.). To su dosta mali rezultati sadržaja suhe tvari, ako se uzme u obzir da svinjski gnoj obično ima oko 7 % suhe tvari. Vjerojatno je suha tvar (uglavnom je to suspendirana tvar) zaostajala u lagunama te je uzorkovan pretežito tekući dio.



**Slika 2. Shema slojeva koji se javljaju u svinjskom gnoju prije (A) i nakon (B) fermentacije (1-pjena, 2-fini koloidi, 3-plivajuće čestice i koloidi i 4-grube čestice, talog)**

Figure 2. Schematic layers which appears in pigs manure before (A) and after (B) fermentation (1-foam, 2-fine colloids, 3-floating particles and colloids and 4-large particles, sediment)



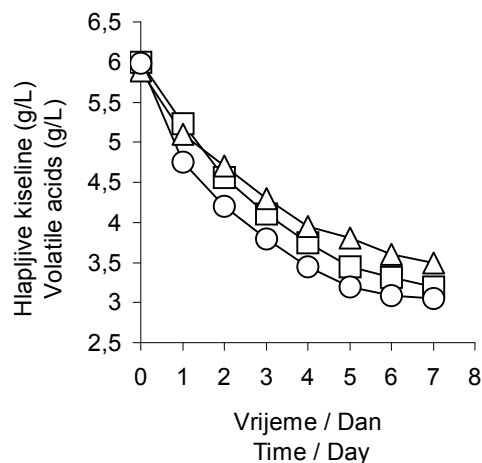
**Slika 3. Anaerobna fermentacija organske tvari svinjskog gnoja (mjereno kao KPK-vrijednost)**

**koncentracije 12 g/L postignuta djelovanjem cjepiva uzetog iz slojeva 2 (-□-), 3 (-Δ-) i 4 (-○-), kao što je prikazano u Slici 2.**

Figure 3. Anaerobic fermentation of organic matter of pigs manure (as COD value) concentration of 12 g/L obtained by inoculum taken from layers 2 (-□-), 3 (-Δ-) and 4 (-○-), as it is shown in Fig 2

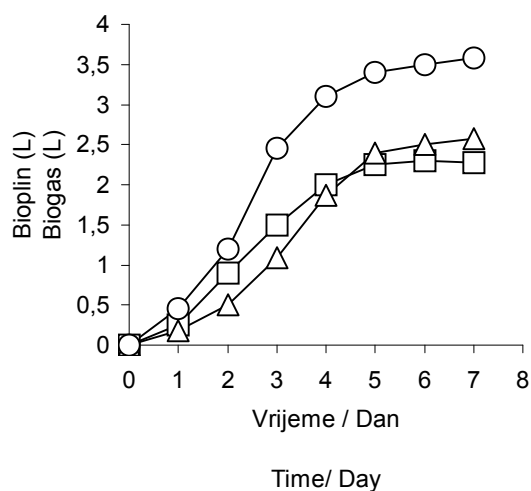
Prema literaturnim podacima (Anderson, 1995.; Burton i Turner, 2003.; Laguë, 2003.; Monnet, 2003.), da bismo postigli što veće iskorištenje organske tvari svinjskog gnoja do bioplina (metana), nužno je poznavati sastav otpadne vode i omjer ugljika i dušika (C/N).

Da bi se istražio koji od slojeva svinjskog gnoja sadrži najaktivniju kulturu, uzimani su uzorci iz različitih slojeva, kako je shematski naznačeno u Slici 2. Pojedinačno je iz slojeva 2, 3, ili 4 uzet dio koji je korišten kao cjepivo za fermentaciju tekućeg svinjskog gnoja. Najbolji rezultati postignuti su cjepivom uzetim iz najdonjeg sloja (Slika 3.), gdje je početna KPK-vrijednost od 12 g/L tijekom 7 dana fermentacije smanjena do 6 g/L (odnosno 50%). Promjene u koncentraciji hlapljivih kiselina ukazuju da se unutar adaptirane anaerobne mješovite kulture uspostavio omjer između kiselinskih i metanogenih bakterija (Slika 4.), dok je plinskom kromatografijom ustanovljeno da bioplina u svom sastavu sadrži do 88,6 % metana (Slika 5.).



**Slika 4. Promjene hlapljivih kiselina tijekom anaerobne fermentacije organske tvari svinjskog gnoja koncentracije 12 g/L postignuta djelovanjem cjevica uzetog iz slojeva 2 (-□-), 3 (-Δ-) i 4 (-○-), kao što je prikazano u Slici 2.**

Figure 4. Changes of volatile acids during anaerobic fermentation of organic matter of pigs manure concentration of 12 g/L obtained by inoculum taken from layers 2 (-□-), 3 (-Δ-) and 4 (-○-), as it is shown in Fig 2



**Slika 5. Nastanak bioplina tijekom anaerobne fermentacije organske tvari tekućeg svinjskog gnoja koncentracije 12 g/L postignuto djelovanjem cjevica uzetog iz slojeva 2 (-□-), 3 (-Δ-) i 4 (-○-), kao što je prikazano u Slici 2**

Figure 5. Releasing of biogas during anaerobic fermentation of organic matter of pigs manure concentration of 12 g/L obtained by inoculum taken from layers 2 (-□-), 3 (-Δ-) and 4 (-○-), as it is shown in Fig 2.

Rezultati analize prosječnog uzorka svinjskog gnoja prije i nakon anaerobne fermentacije prikazani su u Tablici 3. Rezultati analize uzorka bioplina nastalog tijekom 7 dana anaerobne fermentacije prikazani su u Tablici 4.

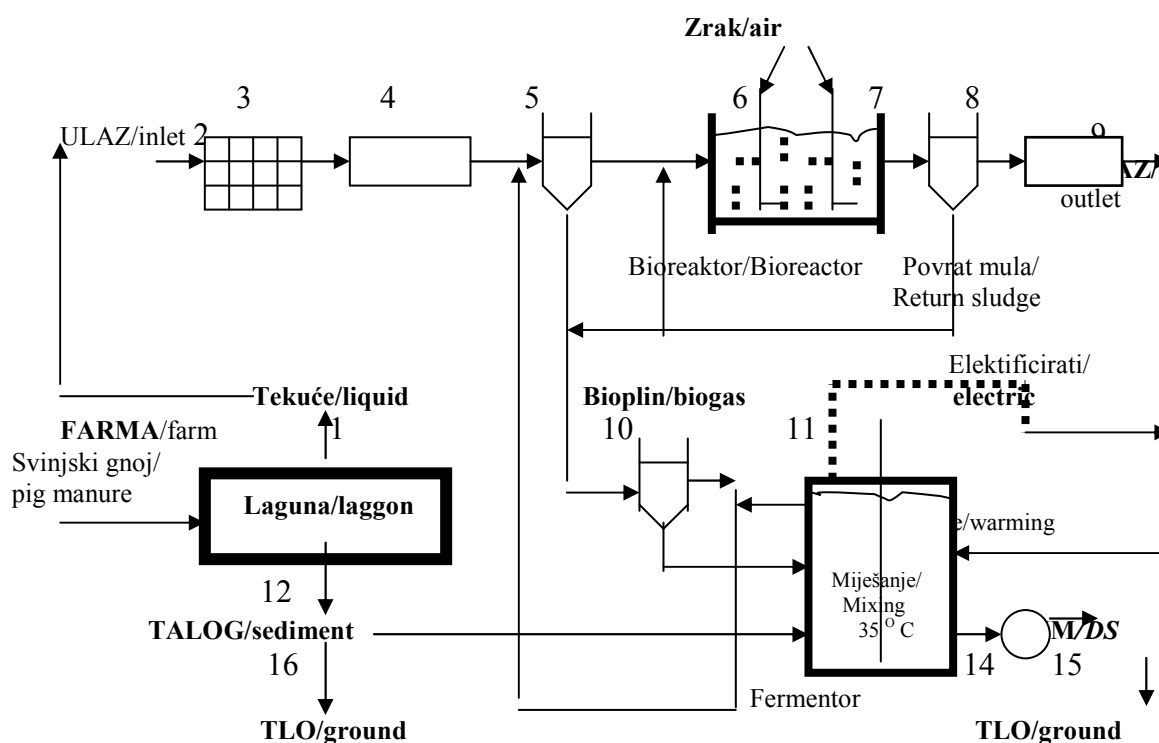
**Tablica 3. Rezultati analize prosječnog uzorka svinjskog gnoja prije i nakon anaerobne fermentacije**  
 Table 3 . Result of analysis of average sample of pigs manure before and after anaerobic fermentation

Broj Number	Analiza Analysis	Ulaz Influent	Izlaz Effluent
1	pH-vrijednost - <i>pH value</i>	6,85	8,25
2	Suha tvar - <i>Dry matter (g/L)</i>	14,12 (1,41 %)	10,88 (1,08 %)
3	Organska tvar - <i>Organic matter (g/L)</i>	10,54 (74,65 %)	7,04 (64,73 %)
4	Anorganska tvar - <i>Inorganic matter (g/L)</i>	3,58 (25,35 %)	3,84 (35,27 %)
5	Topljivo - <i>Dissolved (g/L)</i>	4,42	3,84
6	Netopljivo - <i>Not dissolved (g/L)</i>	9,70	7,92
7	Suspendirana tvar - <i>Suspended solid/cm<sup>3</sup></i>	150	120
8	Hlapive kiseline - <i>Volatile acids (g/L)</i>	6,09	3,09
9	Aciditet (kao Ca CO <sub>3</sub> ), mg/L <i>Acidity (as Ca CO<sub>3</sub>), mg/L</i>	850	525
10	Amonijačni dušik - <i>Ammonia nitrogen (g/L)</i>	1,281	1,232
11	Dušik po Kjeldahlu - <i>Kjeldahl nitrogen (g/L)</i>	1,990	1,948
12	Fosfor - <i>Phosphorus (g/L)</i>	2,330	1,120
13	Kalij - <i>Potassium (g/L)</i>	0,508	0,527
14	KPK; COD (g O <sub>2</sub> /L)	12,426	6,154
15	BPK <sub>5</sub> ; BOD <sub>5</sub> (g O <sub>2</sub> /L)	10,220	4,150

**Tablica 4. Rezultati analize uzorka bioplina nastalog anaerobnom fermentacijom svinjskog gnoja tijekom 7 dana pri 35 °C.**

Table 4. Result of analysis of biogas sample released in anaerobic fermentation of pigs manure during 7 days at 35 °C

Sastojak - <i>Component</i>	Iznos - <i>Amount</i> vol. %
CH <sub>4</sub>	88,6
Zrak - <i>Air (N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>)</i>	9,0
CO <sub>2</sub>	2,4
H <sub>2</sub> S	-



**Slika 6 . Prijedlog zajedničke obrade otpadnih voda grada i farme. Svinjski gnoj (1-laguna ili separator) + klasična obrada otpadnih voda grada aktivnim muljem (2-ulaz, 3-rešetka, 4-pjeskolov, 5-primarni taložnik, 6-aerobni reaktor 7-sekundarni taložnik, 8-dezinfekcija, 9-izlaz, 10-ugušćivač, 11-fermentor, 12-talog, 13-vakuum filter,14-stabilizirani mokri mulj, 15 i 16-talog na tlo)**

Figure 6. *Proposal of together treatment wastewater of city and farm, pig manure (1-lagoon) + classic scheme of treatment of wastewater by activated sludge technology (2- inlet, 3-bar rack, 4-sand chamber, 5-primary clarifier, 6-bioreactor, 7-secondary clarifier, 8-disinfection, 9-outlet, 10-thickener, 11-digester, 12-residuum, 13-vacuum filter, 14- dewatered sludge, 15 and 16-to the ground)*

Klasični postupci aerobnog pročišćavanja otpadnih voda farme nisu u potpunosti uspješni. Nanošenje na poljodjelske površine (čime se donekle mijenja struktura tla, ali se tlo istovremeno i obogaćuje te se poboljšava prinos zasijanih kultura) je uobičajeno i to je jedna u nizu od metoda koja osigurava efikasno iskorištavanje sastojaka. Međutim, emisija neugodnog mirisa i koncentracija organske tvari ne idu u prilog nanošenju sirovih otpadnih voda farme na bilo koje tlo.

Klasičnoj aerobnoj metodi pročišćavanja otpadnih voda grada mogu se pridodati i otpadne vode farme samo pod uvjetom da se razdvoji čvrsti od tekućeg dijela svinjskog gnoja. Izdvojeni čvrsti dio može se deponirati na tlo ili stabilizirati u fermentoru. Čvrsti dio se razgrađuje hidrolizom i nastala tekućina, ovisno o njenom opterećenju, može se obrađivati aerobno s aktivnim muljem ili u anaerobnoj fermentaciji do bioplina. Tekući dio se aerobnim postupkom s aktivnim muljem može, poput gradskih otpadnih voda, pročistiti do stupnja koji diktiraju propisi (Kirchmayer i sur., 2003.).

Prijedlog sheme klasičnog pročišćavanja otpadne vode grada i svinjskog gnoja aktivnim muljem prikazan je Slikom 6.

## ZAKLJUČAK

Mješovita kultura mikroorganizama uzeta kao cjepivo iz najdonjeg sloja istaloženog svinjskog gnoja pokazala se kao najbolja tijekom fermentacije gnoja do bioplina. Razgradnja organske tvari je iznosila 50 % od početnih 12 g/L kao KPK-vrijednost tijekom 7 dana pri 35 °C. To potvrđuje da je moguće nativnu kulturu adaptirati u periodu od 5 mjeseci tako da kultura stvara bioplin u kojem može biti i do 88 % volumnog udjela metana. Prednost takvog postupka je i u tome što nastali bioplin ne sadrži sumporovodik

## LITERATURA

1. Anderson, M. (1995): Ammonia Volatilisation from cow and pig manure, <http://vetlt1.vet.lt>
2. APHA, American Public Health Association, Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water, 20th ed. (1998)
3. Bergius, S., Parkes, P., Stankevicius, R. (2003): Investigation of carbon and nitrogen cycle in pig farming, <http://www.kursus.kvl.dk/shares/ea/03Project/32gamle/2002/pig%20farming.pdf>
4. Burton, C.H., Turner. C. (2003): Manure Management-Treatment Strategies for Sustainable Agriculture. Silsoe Research Institute, Wrest Park, Silsoe, Bedford.
5. Glancer-Šoljan, M., Dvoraček, L., Baras, J., Tomerlin, Lj. (1989.): Kiselinska fermentacija melasne džibre kao prvi stupanj metanske fermentacije. Hemijska industrija, 43(9):276-282 .
6. Glanser, M., Dvoraček, L., Ban, S. (1986.): Metanska fermentacija – mikrobiološki aspekti. Hemijska industrija,40(6):92-197 .
7. Kirchmayer, R., Scherzer, R., Baggesen, D.L., Braun, R., Wellinger, A. (2003): Anaerobic digestion Requirements of the European regulation (EC) No 1774/2002, IEA Bioenergy
8. Laguë, Claude, Managment Practice Reduce Greenhouse Gas Emission from Swine Production Systems, Advances in Pork Production, 14 (2003) 287-300
9. Monnet, Fabian (2003), An introduction to Anaerobic Digestion of Organic Waste [http://www.remade.org.uk/Organics/organics\\_documents/IntroAnaerobicDigestion.pdf](http://www.remade.org.uk/Organics/organics_documents/IntroAnaerobicDigestion.pdf)
10. Poulsen, Tjalfe G.,: Solid waste management, Anaerobic digestion, Chapter 5 (2003), <http://www.bio.auc.dk/~tgp/Solidwaste/intwastech5.pdf>

11. Tomerlin, Lj., Novaković, P., Glanser-Šoljan, M., Dvoraček, L., Ban, S.: Anaerobna fermentacija svinjskog i govedeg gnoja do metana, u "Zbornik radova, 2. Savjetovanje: Značenje kemije u proizvodnji hrane i zaštiti Čovjekove okoline", Osijek (1987) 67-69.

## **BIO-ENERGY FROM PIG'S MANURE**

### **SUMMARY**

*After settling, in the sample of pig's manure, before and after anaerobic fermentation different layers appear: foam, fine colloids, floating particle-colloids and sediment-rude particles. During the anaerobic treatment it being favourable for maintaining the anaerobic fermentation was examined. It was shown that the layer from the bottom, sediment-rude particles, achieved the best results. During the anaerobic fermentation pig's manure was stabilized and its quality improved. Produced biogas contained more than 88 vol.% of methane. The degradation of organic matter was 50 % at pH value 6.5 and temperature 35 °C during the anaerobic fermentation that lasted 7 days.*

*Key words: pig's manure, biogas, methane*

(Primljeno 2. ožujka 2004.; prihvaćeno 3. svibnja 2004. - Received on 2 March 2004; accepted on 3 May 2004)