

## Kinetika nastajanja CH<sub>4</sub> med anaerobno fermentacijo piščančjega gnoja z žagovino in z glivami predobdelane pšenične slame

DARJA PEČAR, ANA VOZLIČ, JANEZ SMERKOLJ, FRANC POHLEVEN IN  
ANDREJA GORŠEK

**Povzetek** V tej študiji smo izvedli predobdelavo pšenične slame z glivama *Pleurotus ostreatus* in *Trametes versicolor*. Kot substrat pri anaerobni fermentaciji smo uporabili mešanice piščančjega gnoja z žagovino in z glivama preraščeno pšenično slamo v različnih razmerjih (50:50, 60:40 in 80:20). Za kontrolo smo uporabili nepreraščeno pšenično slamo. Anaerobne fermentacije smo izvajali pri (35, 40 in 45) °C. Posamezni proces anaerobne fermentacije smo pri konstantni temperaturi vzdrževali 21 d. Med reakcijo smo spremljali prostornino in koncentracijo nastalega bioplina. Iz dobljenih podatkov smo izračunali kinetične parametre nastajanja CH<sub>4</sub>. Največ proizvedenega bioplina smo zabeležili pri slami, ki je bila preraščena z glivo *Pleurotus ostreatus* (razmerje 50:50) pri 45 °C, najmanj pri slami, preraščeni z glivo *Trametes versicolor* (razmerje 80:20) pri 35 °C. Koncentracija CH<sub>4</sub> je v začetnih dneh anaerobne fermentacije hitreje naraščala pri višji temperaturi, medtem ko smo po 21 d pri vseh temperaturah dosegli koncentracijo CH<sub>4</sub> nekje med 53 do 55 %.

**Ključne besede:** • *Pleurotus ostreatus* • *Trametes versicolor* • bioplin • metan • kinetika •

---

NASLOVI AVTORJEV: dr. Darja Pečar, docentka, Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenija, e-pošta: darja.pecar@um.si. Ana Vozlič, Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenija, e-pošta: ana.vozlic@student.um.si. Janez Smerkolj, Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenija, e-pošta: janez.smerkolj@student.um.si. dr. Franc Pohleven, redni profesor, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Rožna dolina Cesta VIII/34, 1000 Ljubljana, Slovenija, e-pošta: franc.pohleven@bf.uni-lj.si. dr. Andreja Goršek, redna profesorica, Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenija, e-pošta: andreja.gorsek@um.si.

## Kinetics of CH<sub>4</sub> Production During Anaerobic Fermentation of Chicken Manure with Saw Dust and Wheat Straw Overgrown with Fungi

DARJA PEČAR, ANA VOZLIČ, JANEZ SMERKOLJ, FRANC POHLEVEN &  
ANDREJA GORŠEK

**Abstract** In this study pre-treatment of wheat straw with *Pleurotus ostreatus* and *Trametes versicolor* fungi was carried out. Mixtures of chicken manure with sawdust and fungi overgrown wheat straw at different ratios (50:50, 60:40 and 80:20) were used as a substrate for anaerobic fermentation. For the control ordinary wheat straw was used. Anaerobic fermentations were performed at (35, 40 and 45) ° C. An individual process of anaerobic fermentation was maintained at constant temperature for 21 d. During the reaction, the volume and concentration of produced biogas was monitored. From the obtained data the kinetic parameters of CH<sub>4</sub> production were calculated. The highest quantity of produced biogas was recorded for the straw, overgrown with *Pleurotus ostreatus* fungi (ratio 50:50) at 45 ° C, and the smallest one in the case of straw, overgrown with *Trametes versicolor* fungi (ratio 80:20) at 35 °C. At the beginning of anaerobic fermentation the concentration of CH<sub>4</sub> was increasing faster at a higher temperature, while after 21 d, it was between 53 and 55% regardless of temperature.

**Keywords:** *Pleurotus ostreatus* • *Trametes versicolor* • biogas • methane • kinetics •

---

CORRESPONDENCE ADDRESS: Darja Pečar, PhD, Assistant Professor, University of Maribor, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Smetanova ulica 17, 2000 Maribor, Slovenia, e-mail: darja.pecar@um.si. Ana Vozlič, University of Maribor, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Smetanova ulica 17, 2000 Maribor, Slovenia, e-mail: ana.vozlic@student.um.si. Janez Smerkolj, University of Maribor, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Smetanova ulica 17, 2000 Maribor, Slovenia, e-mail: janez.smerkolj@student.um.si. Franc Pohleven, PhD, Full Professor, University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Woodworking, Rožna dolina Cesta VIII/34, 1000 Ljubljana, Slovenia, e-mail: franc.pohleven@bf.uni-lj.si. Andreja Goršek, PhD, Full Professor, University of Maribor, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Smetanova ulica 17, 2000 Maribor, Slovenia, e-mail: andreja.gorsek@um.si.

## 1 Uvod

Zaradi povečanega povpraševanja po energiji in varstva okolja se vzpodbujajo večja proizvodnja bioenergije, ki je alternativen, cenovno ugoden in trajnosten vir energije v primerjavi z neobnovljivimi viri energije, kot so fosilna goriva. (Ali and Sun, 2015; Bharathiraja et al., 2016; Bishir and Ekwenchi, 2012; Divya et al., 2015; Rouches et al., 2016) Anaerobna fermentacija je eden izmed najbolj obnovljivih procesov proizvodnje energije. Gre za štiristopenjski biološki proces (hidroliza, acidogeneza, acetogeneza in metanogeneza) razgradnje biološko razgradljivih organskih snovi z različnimi mikroorganizmi pri pogojih brez prisotnosti kisika, pri čemer se proizvaja bioplín. Druga pozitivna stvar anaerobne fermentacije je zmanjšanje naravnih emisij CH<sub>4</sub> pri samorazgradnji biomase v okolju, kjer se CH<sub>4</sub> prosto sprošča v ozračje in s tem prispeva k globalnemu segrevanju. Po drugi strani se bioplín, proizveden med anaerobno fermentacijo, uporablja kot vir energije za proizvodnjo električne energije, toplote in tudi kot avtomobilsko gorivo. (Divya et al., 2015; Taherzadeh and Karimi, 2008; Zheng et al., 2014) Učinkovitost anaerobne fermentacije je odvisna od značilnosti substrata, pogojev obratovanja in izbire fermentorjev. (Khalid et al., 2011)

V tej študiji smo kot substrat pri anaerobnih fermentacijah uporabili piščančji gnoj z žagovino (PGŽ) in pred-obdelano in navadno pšenično slamo v različnih razmerjih. Pred-obdelavo smo izvedli z glivama bele trohnobe *Pleurotus ostreatus* (P.o.) in *Trametes versicolor* (T.v.). Tekom fermentacije smo merili količino proizvedenega bioplína in koncentracijo CH<sub>4</sub>. Glavni cilj naše študije je bil določiti kinetične parametre proizvodnje CH<sub>4</sub> med anaerobno fermentacijo, vključno z izvedbo primerjave med eksperimentalnimi podatki in podatki, izračunanimi s kinetičnim modelom 1. reda in modificiranim Gompertzovim kinetičnim modelom.

## 2 Materiali in metode

### 2.1 Materiali

Pšenična slama je bila pridelana na lokalnih poljih v Sloveniji. Inokulum, uporabljen v tej študiji, smo dobili iz bioplínarne (Perutnina Ptuj, Draženci, Slovenija). Povprečna skupna trdna snov (TS) inokuluma je bila  $12,1 \pm 2,0$  %.

## 2.2 Metode

### 2.2.1 Predobdelava z glivami

Poskuse pred-obdelave z lesnimi glivami smo izvajali v 1L steklenih kozarcih. Slamo smo zmelili na 2 do 3 cm koščke in z njo napolnili kozarce. Na 50 g slame smo dodali 230 mL vode. Kozarce smo zaprli s kovinskim pokrovčkom, ki je imel na sredini okroglo odprtino premera približno 1,5 cm. Odprtino smo zamašili s kosmom vate in pokrovček pokrili s papirjem. Nato smo kozarce dve uri avtoklavirali pri temperaturi 121 °C. Po sterilizaciji smo ohlajen substrat pri sterilnih pogojih (v laminariju) cepili s kulturo micelijev *Pleurotus ostreatus* in *Trametes versicolor*, vzgojenih na PDA gojišču. Za predobdelavo slame smo uporabili dve vrsti lesnih gliv povzročiteljic bele trohnobe in sicer: zimskega ostrigarja (*Pleurotus ostreatus*) – izolat P.o./H35 ter pisano ploskocevko (*Trametes versicolor*) izolat T.v..

Približno tri tedne kasneje smo piščančji gnoj z žagovino zmešali s predhodno obdelano in navadno pšenično slamo v različnih razmerjih (50:50, 60:40 in 80:20). Tako pripravljene zmesi smo nadalje inkubirali 1 teden in nato jih uporabili kot substrat pri anaerobnih fermentacijah.

### 2.2.2 Anaerobna fermentacija

Vsi eksperimenti so bili izvedeni v termostahiranih šaržnih fermentorjih z delovno prostornino 250 mL pri različnih temperaturah,  $\theta = (35, 40 \text{ in } 45) \text{ } ^\circ\text{C}$ . V posamezen fermentor smo dali 5 g predhodno obdelanega substrata in 5 g inokuluma (suha masa). Nato smo fermentorje 2 min prepihovali z argonom, da smo odstranili ves zrak in ustvarili anaerobne pogoje. Fermentorje smo termostatirali pri željeni temperaturi 21 d. Med fermentacijo smo z metodo izpodrivanja vode merili količino proizvedenega bioplina. Določali smo tudi koncentracijo metana v nastalem bioplinu. Po končanih fermentacijah smo preverjali še vsebnost suhe snovi (total solids – TS) za vsak fermentor.

### 2.2.3 Analiza

Količino proizvedenega bioplina smo določali z metodo izpodrivanja tekočine. Za meritve koncentracije metana smo uporabljali plinski kromatograf Shimadzu

GC-2010, ki je bil povezan z detektorjem toplotne prevodnosti (thermal conductivity detector – TCD). Ločevanje komponent smo izvedli s kolono HP-PLOT/Q (30 m x 0,32 mm x 20 mm) iz podjetja Agilent. Temperature injektorja, kolone in detektorja so bile 80, 40 in 150 ° C. Razmerje deljenja je bilo 15. Helij smo uporabili kot nosilni plin s celotnim pretokom 19 mL min<sup>-1</sup> in tudi kot make-up plin s pretokom 8 mL min<sup>-1</sup>. Detekcijo smo izvedli pri 50 mA in pozitivni polarnosti. Koncentracijo metana v vzorcih smo določali s primerjavo površin pod pikom metana v vzorcu in v standardni mešanici plinov, ki je vsebovala 10 % metana. Za določanje TS smo material sušili 24 h pri 105 °C.

## 2.2.4 Kinetični model

Za določitev kinetičnih parametrov proizvodnje CH<sub>4</sub> med anaerobno fermentacijo piščančjega gnoja z žagovino in pred-obdelane in navadne pšenične slame smo uporabili dva različna kinetična modela, tj. kinetični model 1. reda in modificiran Gompertzov kinetični model. Kinetika hidrolize, ki običajno predstavlja najpočasnejšo stopnjo in najbolj vpliva na hitrost anaerobne fermentacije (Kafle and Chen, 2016; Li et al., 2017; Vavilin et al., 2008), naj bi sledila kinetiki 1. reda:

$$-\frac{dc_S}{dt} = k c_S \quad (1)$$

kjer je:  $c_S$  koncentracija substrata,  $k$  konstantna proizvodnosti in  $t$  čas. Po preureditvi in integriranju dobimo:

$$\frac{c_S}{c_0} = \exp(-k t) \quad (2)$$

kjer je:  $c_0$  začetna koncentracija substrata. Eksperimentalno lažje določimo koncentracijo proizvedenega CH<sub>4</sub> kot koncentracijo substrata. Razmerje med koncentracijo substrata in CH<sub>4</sub> opišemo kot:

$$\frac{c_S}{c_0} = \frac{c_{CH_4max} - c_{CH_4}}{c_{CH_4max}} \quad (3)$$

kjer je:  $c_{CH_4max}$  maksimalna koncentracija  $CH_4$ . Če združimo enačbi 2 in 3 dobimo:

$$c_{CH_4} = c_{CH_4max} (1 - \exp(-k t)) \quad (4)$$

Za določitev kinetike proizvodnje  $CH_4$  je bil uporabljen tudi modificiran Gompertzov kinetični model, ki predvideva, da je kumulativna proizvodnja bioplina v šaržnih fermentorjih posledica hitrosti rasti metanogenih mikroorganizmov (Fu et al., 2018; Kafle and Chen, 2016; Kucharska et al., 2018; Maamri and Amrani, 2014):

$$c_{CH_4} = c_{CH_4max} \exp\left(-\exp\left(\frac{r_{CH_4max} \exp(1)}{c_{CH_4max}} (t_L - t) + 1\right)\right) \quad (5)$$

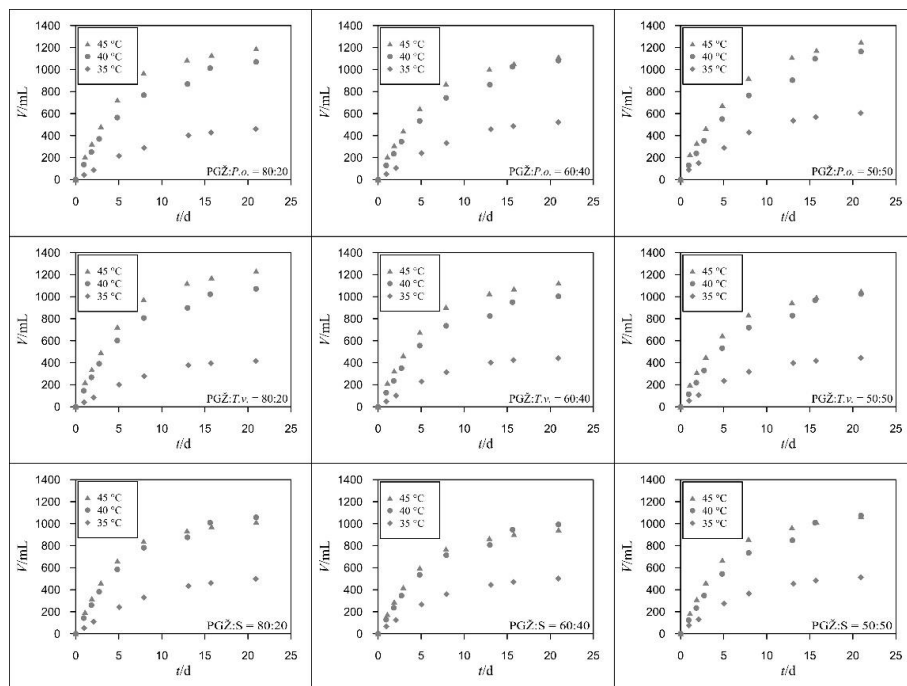
kjer je:  $c_{CH_4}$  koncentracija  $CH_4$ ,  $c_{CH_4max}$  maksimalna koncentracija  $CH_4$ ,  $r_{CH_4max}$  maksimalna proizvodnost  $CH_4$ ,  $t_L$  čas lag faze in  $t$  čas.

Parametre obeh kinetičnih modelov smo določili z uporabo programske opreme Matlab.

### 3 Rezultati

#### 3.1 Prostornina proizvedenega bioplina

Količino proizvedenega bioplina smo merili med anaerobno fermentacijo piščančjega gnoja z žagovino in pred-obdelano ali navadno pšenično slamo. Rezultati pri različnih pogojih so predstavljeni na sliki 1.



**Slika 1: Prostornina proizvedenega bioplina med anaerobno fermentacijo piščančjega gnoja z žagovino in prehodno obdelano in neobdelano slamo v različnih razmerjih.**

Na sliki 1 vidimo prostornino proizvedenega bioplina med 21 dnevno anaerobno fermentacijo pri različnih temperaturah, substratih in različnih razmerjih piščančjega gnoja z žagovino in predhodno obdelano ali navadno pšenično slamo. Več kot 1200 mL bioplina se je proizvedlo le pri dveh mešanicih substratov, PGŽ:P.o. = 50:50 in PGŽ:T.v. = 80:20 pri 45 °C in sicer 1250 mL ter 1234 mL. Pri temperaturi 35 °C se je po 21 d ne glede na substrat proizvedlo več kot 400 mL bioplina. Pri mešanici PGŽ:T.v. = 80:20 in 35 °C se je proizvedlo najmanj bioplina, 417 mL. Na količino proizvedenega bioplina najbolj vpliva temperatura. Vidimo lahko, da je bila količina proizvedenega bioplina najmanjša pri 35 °C, ne glede na uporabljeni substrat ali razmerje PGŽ in pred-obdelano ali navadno pšenično slamo. Ko smo povišali temperaturo na 40 °C, se je količina bioplina povečala za 2-3 krat, z nadaljnjim povišanjem temperature na 45 °C, se je količina proizvedenega bioplina le rahlo povečala. Če želimo proizvesti veliko bioplina, je učinkovitost višja pri 40 °C kot pri 45 °C, še posebej, če upoštevamo energijo, ki je potrebna za ogrevanje fermentorjev.

Na začetku poskusa smo posamezni fermentor napolnili z 10 g (suha masa) vsake zmesi in po 21 d smo določili vsebnost suhe snovi (TS) v vsakem fermentorju. Povprečne vrednosti TS pri 35 °C, 40 °C in 45 °C vseh zmesi so bile  $8,1 \pm 0,8$  g,  $7,2 \pm 0,6$  g in  $7,2 \pm 0,5$  g. Rezultati so v skladu s količino proizvedenega bioplina v odvisnosti od temperature. Pri nižji temperaturi je bilo proizvedenega manj bioplina, tako da je ostalo več TS, medtem ko je pri višjih temperaturah nastalo več bioplina. Razlika v TS pred in po fermentaciji je delno posledica nastajanja produktov fermentacije (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, drugih plinov, sladkorjev, aminokislin, maščobnih kislin in očetne kisline) (Zheng et al., 2014), delno pa tudi zaradi eksperimentalne napake, ki izhaja iz nehomogenosti inokuluma in substratov.

### 3.2 Kinetični model 1. reda

Med anaerobno fermentacijo smo merili koncentracijo CH<sub>4</sub>. Iz koncentracijskih profilov smo določili kinetične parametre, kar je prikazano v tabeli 1. Kinetični model 1. reda smo uporabili za simuliranje anaerobne fermentacije piščančjega gnoja z žagovino in predhodno obdelano in navadno pšenično slamo pri različnih razmerjih uporabljenih ko-substratov.



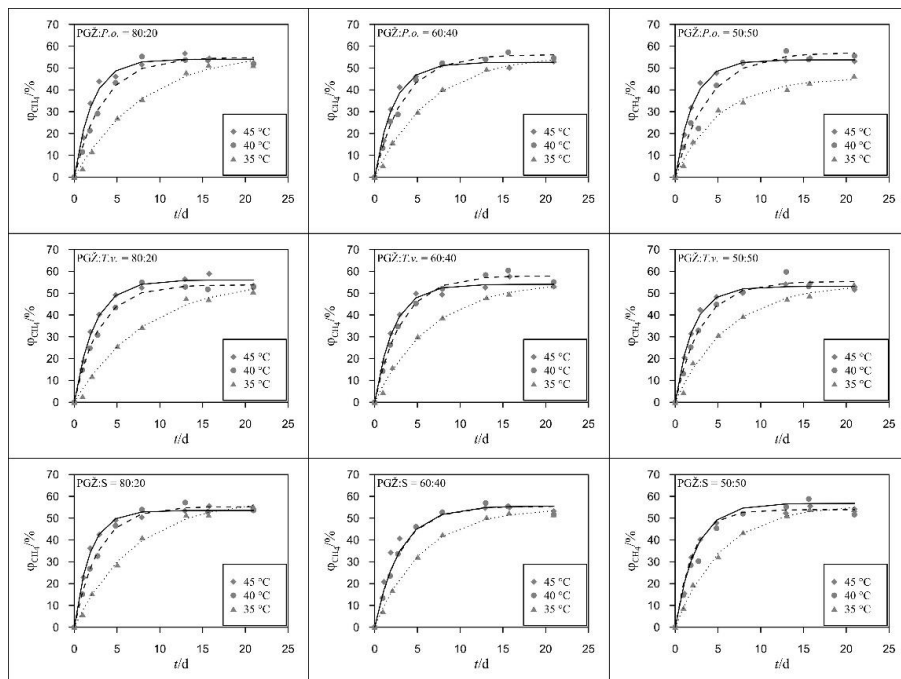
**Tabela 1: Parametri kinetičnega modela 1. reda**

SUBSTRAT	RAZMERJE	C <sub>CH<sub>4</sub></sub> max %	k d <sup>-1</sup>	SSE	R <sup>2</sup>	Adj R <sup>2</sup>	RMSE
35 °C							
PGŽ:P.o.	80:20	58,09	0,1222	20,74	0,9935	0,9924	1,859
	60:40	56,12	0,1536	8,41	0,9973	0,9969	1,184
	50:50	45,47	0,1966	20,40	0,9907	0,9891	1,844
PGŽ:T.n.	80:20	56,58	0,1193	22,84	0,9924	0,9911	1,951
	60:40	55,54	0,1508	10,89	0,9965	0,9959	1,347
	50:50	54,37	0,1625	22,00	0,9927	0,9915	1,915
PGŽ:S	80:20	58,95	0,1417	11,34	0,9966	0,9961	1,375
	60:40	54,62	0,1812	8,28	0,9973	0,9969	1,175
	50:50	56,07	0,1846	7,40	0,9977	0,9973	1,111
40 °C							
PGŽ:P.o.	80:20	54,89	0,3001	50,30	0,9854	0,9834	2,681
	60:40	56,13	0,3043	20,29	0,9941	0,9932	1,702
	50:50	57,17	0,2607	79,29	0,9780	0,9748	3,366
PGŽ:T.n.	80:20	53,81	0,3432	30,05	0,9904	0,9890	2,072
	60:40	58,00	0,3227	21,02	0,9942	0,9933	1,733
	50:50	55,36	0,3301	40,86	0,9878	0,9861	2,416
PGŽ:S	80:20	55,27	0,3584	21,93	0,9933	0,9923	1,770
	60:40	55,44	0,3353	28,32	0,9917	0,9905	2,011
	50:50	55,55	0,3390	46,80	0,9858	0,9838	2,586
45 °C							
PGŽ:P.o.	80:20	54,07	0,4755	46,00	0,9844	0,9822	2,564
	60:40	52,62	0,4538	29,95	0,9894	0,9879	2,069
	50:50	53,76	0,4776	15,18	0,9947	0,9940	1,473
PGŽ:T.n.	80:20	56,05	0,4249	23,83	0,9925	0,9914	1,845
	60:40	54,05	0,4477	35,43	0,9880	0,9863	2,250
	50:50	53,10	0,4878	15,57	0,9944	0,9936	1,491
PGŽ:S	80:20	53,54	0,5454	16,08	0,9941	0,9933	1,515
	60:40	53,90	0,4774	15,59	0,9945	0,9937	1,492
	50:50	56,78	0,4132	161,80	0,9430	0,9478	4,808

Kot je razvidno iz tabele 1 in slike 2, se kinetični model 1. reda zelo dobro ujema z eksperimentalnimi podatki.

Konstante proizvodnosti so višje pri višjih temperaturah. Konstanta proizvodnosti pri 35 °C je višja pri višji vsebnosti pred-obdelane ali navadne slame, medtem ko je pri višjih temperaturah neodvisna od vsebnosti slame.

Največja koncentracija  $\text{CH}_4$  je bila dosežena med 54,37 % in 58,95 %, razen pri zmesi PGŽ:P.o. = 50:50, kjer je bila samo 45,47 %.



Slika 2: Primerjava med eksperimentalno določenimi koncentracijami  $\text{CH}_4$  (točke) in izračunanimi po kinetičnem modelu 1. reda (črte).

Iz dobljenih konstant proizvodnosti pri različnih temperaturah smo določili aktivacijske energije in pred-eksponentne faktorje (tabela 2).

**Tabela 2: Aktivacijske energije in pred-eksponentni faktorji za fermentacije pri različnih pogojih**

SUBSTRAT	RAZMERJE	$E_a$ / kJ mol <sup>-1</sup>	$k_0$ / d <sup>-1</sup>
PGŽ:P.o.	80:20	110,8 ± 19,6	(8,2 ± 1,5) · 10 <sup>17</sup>
	60:40	88,3 ± 12,5	(1,5 ± 0,2) · 10 <sup>14</sup>
	50:50	72,1 ± 15,9	(3,2 ± 0,7) · 10 <sup>11</sup>
PGŽ:T.v.	80:20	103,8 ± 38,7	(5,5 ± 2,1) · 10 <sup>16</sup>
	60:40	88,8 ± 19,6	(1,9 ± 0,4) · 10 <sup>14</sup>
	50:50	89,6 ± 14,1	(2,7 ± 0,4) · 10 <sup>14</sup>
PGŽ:S	80:20	109,9 ± 22,9	(6,9 ± 1,5) · 10 <sup>17</sup>
	60:40	79,0 ± 11,6	(4,7 ± 0,7) · 10 <sup>12</sup>
	50:50	65,8 ± 18,7	(2,8 ± 0,8) · 10 <sup>10</sup>

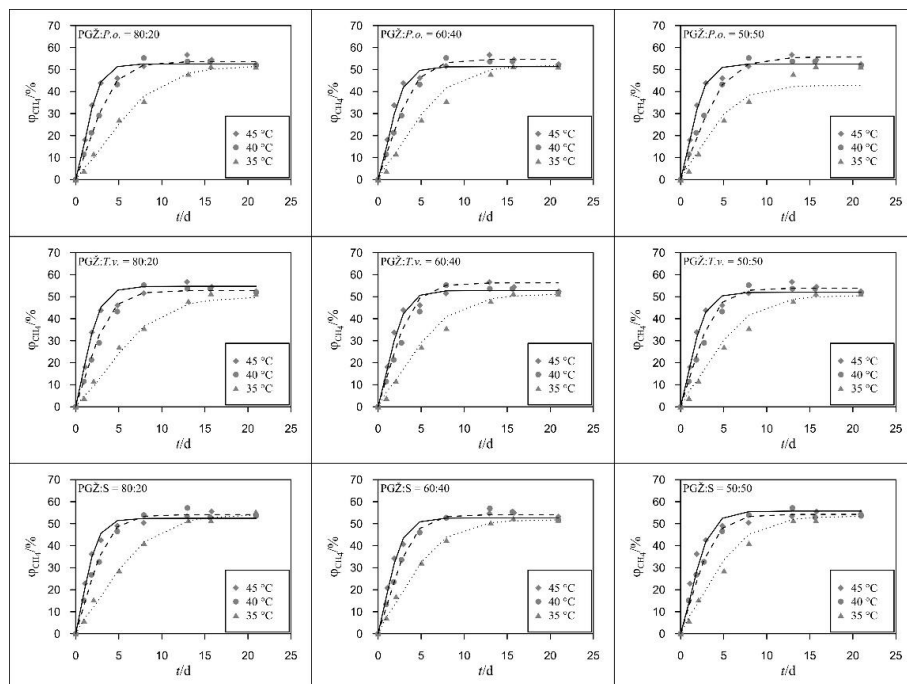
Vrednosti aktivacijskih energij in pred-eksponentni faktorji za različne substrate so zbrani v tabeli 2. Vidimo lahko, da so aktivacijske energije višje pri višji vsebnosti PGŽ substrata, razen za PGŽ:T.v. 60:40 in 50:50, kjer so vrednosti skoraj enake. Predvidevamo, da je to verjetno posledica lažje razgradljivosti slame v primerjavi s PGŽ. Če primerjamo vrednosti, določene za pred-obdelano in navadno pšenično slamo, vidimo, da so pri pred-obdelani slami nekoliko višje vrednosti kot pri navadni pšenični slami.

### 3.3 Gompertzov kinetični model

Za simuliranje anaerobne fermentacije piščančjega gnoja z žagovino in pred-obdelano ter navadno pšenično slamo v različnih razmerjih PGŽ in predhodno obdelane ali navadne pšenične slame smo uporabili tudi Gompertzov kinetični model. Kinetične parametre smo prikazali v tabeli 3.

**Tabela 3: Parametri Gompertzovega kinetičnega modela**

SUBSTRAT	RAZMERJE	$\lambda$ d	$r_{CH_4max}$ d <sup>-1</sup>	$C_{CH_4max}$ %	SSE	R <sup>2</sup>	Adj R <sup>2</sup>	RMSE
35 °C								
PGŽ:P.a.	80:20	$3,8 \cdot 10^{-1}$	5,49	51,78	21,75	0,9931	0,9904	2,086
	60:40	$7,7 \cdot 10^{-2}$	6,10	52,09	28,78	0,9909	0,9873	2,397
	50:50	$3,1 \cdot 10^{-8}$	6,31	42,85	52,03	0,9762	0,9667	3,226
PGŽ:T.v.	80:20	$4,3 \cdot 10^{-1}$	5,31	50,00	27,15	0,9909	0,9873	2,330
	60:40	$5,1 \cdot 10^{-2}$	5,96	51,27	41,39	0,9866	0,9812	2,877
	50:50	$8,2 \cdot 10^{-9}$	6,18	50,62	64,79	0,9784	0,9749	3,286
PGŽ:S	80:20	$8,3 \cdot 10^{-2}$	5,94	54,23	27,40	0,9919	0,9886	2,341
	60:40	$4,3 \cdot 10^{-7}$	6,70	51,85	23,38	0,9925	0,9895	2,162
	50:50	$4,3 \cdot 10^{-11}$	6,91	53,44	47,06	0,9852	0,9827	2,800
40 °C								
PGŽ:P.a.	80:20	$9,3 \cdot 10^{-2}$	11,51	53,62	30,23	0,9913	0,9883	2,245
	60:40	$5,6 \cdot 10^{-10}$	11,64	54,65	52,96	0,9845	0,9823	2,751
	50:50	$1,2 \cdot 10^{-10}$	9,99	55,68	103,30	0,9713	0,9672	3,842
PGŽ:T.v.	80:20	$5,9 \cdot 10^{-11}$	12,30	52,77	49,96	0,9840	0,9817	2,672
	60:40	$2,7 \cdot 10^{-9}$	12,97	56,28	73,48	0,9797	0,9667	3,240
	50:50	$2,9 \cdot 10^{-10}$	12,54	53,91	69,72	0,9793	0,9763	3,156
PGŽ:S	80:20	$1,1 \cdot 10^{-9}$	13,29	54,14	46,22	0,9859	0,9839	2,570
	60:40	$3,8 \cdot 10^{-2}$	12,85	54,12	33,12	0,9903	0,9870	2,349
	50:50	$2,2 \cdot 10^{-10}$	12,75	54,23	94,88	0,9713	0,9672	3,682
45 °C								
PGŽ:P.a.	80:20	$1,7 \cdot 10^{-1}$	19,50	52,60	55,15	0,9813	0,9750	3,032
	60:40	$1,5 \cdot 10^{-1}$	17,64	51,34	31,18	0,9890	0,9853	2,280
	50:50	$9,9 \cdot 10^{-2}$	18,27	52,57	25,09	0,9913	0,9884	2,045
PGŽ:T.v.	80:20	$1,0 \cdot 10^{-10}$	16,16	54,74	56,89	0,9820	0,9794	2,851
	60:40	$6,7 \cdot 10^{-2}$	16,95	52,82	50,43	0,9829	0,9772	2,899
	50:50	$5,7 \cdot 10^{-2}$	17,87	52,01	31,67	0,9886	0,9848	2,298
PGŽ:S	80:20	$1,6 \cdot 10^{-2}$	19,71	52,43	50,14	0,9816	0,9755	2,891
	60:40	$2,8 \cdot 10^{-11}$	17,48	52,62	62,45	0,9778	0,9746	2,987
	50:50	$1,3 \cdot 10^{-1}$	16,53	55,73	147,40	0,9584	0,9445	4,957



Slika 3: Primerjava med eksperimentalno določenimi koncentracijami  $\text{CH}_4$  (točke) in izračunanimi po kinetičnem modelu 1. reda (črte).

Iz rezultatov statistične analize lahko vidimo, da se oba modela zelo dobro prilegata eksperimentalnim podatkom, vendar je kinetični model 1. reda bolj primeren za opis proizvodnje  $\text{CH}_4$  med anaerobno fermentacijo piščančjega gnoja z žagovino in pred-obdelano ali navadno pšenično slamo kot Gompertzov kinetični model. Najnižja vrednost  $R^2$  za kinetični model 1. reda je bila 0,9780, za Gompertzov model pa 0,9713. Slabše prileganje Gompertzovega kinetičnega modela v primerjavi s kinetičnim modelom 1. reda lahko pojasnimo s takojšnjim povečevanjem koncentracije  $\text{CH}_4$  na samem začetku fermentacije. Koncentracijski profili  $\text{CH}_4$  namreč niso značilne sigmoidne krivulje, ki jih ponavadi opisujejo Gompertzovi kinetični modeli. Na splošno so največje koncentracije  $\text{CH}_4$ , določene z Gompertzovim kinetičnim modelom, nižje od tistih določenih s kinetičnim modelom 1. reda.

#### 4 Zaključek

Izvajali smo anaerobne fermentacije piščančjega gnoja z žagovino (PGŽ) in pred-obdelano in navadno pšenično slamo pri različnih razmerjih in treh različnih

temperaturah. Pred-obdelavo smo izvedli z glivama bele trohnober *Pleurotus ostreatus* in *Trametes versicolor*. Tekom fermentacije smo merili količino proizvedenega bioplina in koncentracijo CH<sub>4</sub>. Prostornina proizvedenega bioplina je bila nekoliko manjša pri navadni slami v primerjavi z pred-obdelano slamo. Določili smo kinetične parametre proizvodnje CH<sub>4</sub> med anaerobno fermentacijo, ter izvedli primerjavo med eksperimentalnimi podatki in podatki, izračunanimi s kinetičnim modelom 1. reda in modificiranim Gompertzovim kinetičnim modelom. Oba modela se zelo dobro ujemata z eksperimentalnimi podatki. Kinetični parametri se bistveno ne razlikujejo glede na substrat, le vrednosti aktivacijske energije so pri pred-obdelani slami nekoliko višje, kot pri navadni pšenični slami.

### Opombe

Javni agenciji za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije se zahvaljujemo za sofinanciranje v okviru projekta Načrtovanje trajnostnih in energijsko samozadostnih procesov na osnovi obnovljivih virov, št. L2-7633.

### Literatura

- Ali, S.S., Sun, J. (2015). Physico-chemical pretreatment and fungal biotreatment for park wastes and cattle dung for biogas production. *SpringerPlus*, 4, 712. doi:10.1186/s40064-015-1466-9
- Bharathiraja, B., Sudharsanaa, T., Bharghavi, A., Jayamuthunagai, J., Praveenkumar, R. (2016). Biohydrogen and Biogas – An overview on feedstocks and enhancement process. *Fuel*, 185, 810–828. doi:10.1016/j.fuel.2016.08.030
- Bishir, U., Ekwenchi, M.M. (2012). Kinetics studies of fungal biogas production from certain agricultural waste. *Bayero Journal of Pure and Applied Sciences*, 5, 79 – 83. doi:10.4314/bajopas.v5i2.14
- Divya, D., Gopinath, L.R., Merlin Christy, P. (2015). A review on current aspects and diverse prospects for enhancing biogas production in sustainable means. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, 690–699. doi:10.1016/j.rser.2014.10.055
- Fu, S.-F., Chen, K.-Q., Zhu, R., Sun, W.-X., Zou, H., Guo, R.-B. (2018). Improved anaerobic digestion performance of *Miscanthus floridulus* by different pretreatment methods and preliminary economic analysis. *Energy Conversion and Management*, 159, 121–128. doi:10.1016/j.enconman.2018.01.014
- Kafle, G.K., Chen, L. (2016). Comparison on batch anaerobic digestion of five different livestock manures and prediction of biochemical methane potential (BMP) using different statistical models. *Waste Management*, 48, 492–502. doi:10.1016/j.wasman.2015.10.021
- Khalid, A., Arshad, M., Anjum, M., Mahmood, T., Dawson, L. (2011). The anaerobic digestion of solid organic waste. *Waste Management*, 31, 1737–1744. doi:10.1016/j.wasman.2011.03.021

- Kucharska, K., Holowacz, I., Konopacka-Lyskawa, D., Rybarczyk, P., Kamiński, M. (2018). Key issues in modeling and optimization of lignocellulosic biomass fermentative conversion to gaseous biofuels. *Renewable Energy*, 129, 384–408. doi:10.1016/j.renene.2018.06.018
- Li, C., Strömberg, S., Liu, G., Nges, I.A., Liu, J. (2017). Assessment of regional biomass as co-substrate in the anaerobic digestion of chicken manure: Impact of co-digestion with chicken processing waste, seagrass and Miscanthus. *Biochemical Engineering Journal*, 118, 1–10. doi:10.1016/j.bej.2016.11.008
- Maamri, S., Amrani, M. (2014). Biogas Production from Waste Activated Sludge Using Cattle Dung Inoculums: Effect of Total Solid Contents and Kinetics Study. Energy Procedia, Technologies and Materials for Renewable Energy, *Environment and Sustainability* (TMREES14 – EUMISD), 50, 352–359. doi:10.1016/j.egypro.2014.06.042
- Rouches, E., Herpoël-Gimbert, I., Steyer, J.P., Carrere, H. (2016). Improvement of anaerobic degradation by white-rot fungi pretreatment of lignocellulosic biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 59, 179–198. doi:10.1016/j.rser.2015.12.317
- Taherzadeh, M.J., Karimi, K. (2008). Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review. *International Journal of Molecular Sciences*, 9, 1621–1651. doi:10.3390/ijms9091621
- Vavilin, V.A., Fernandez, B., Palatsi, J., Flotats, X. (2008). Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview. *Waste Management*, 28, 939–951. doi:10.1016/j.wasman.2007.03.028
- Zheng, Y., Zhao, J., Xu, F., Li, Y. (2014). Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. *Progress in Energy and Combustion Science*, 42, 35–53. doi:10.1016/j.peccs.2014.01.001

