



УНИВЕРЗИТЕТ У КРАГУЈЕВЦУ
ФАКУЛТЕТ ИНЖЕЊЕРСКИХ НАУКА
УНИВЕРЗИТЕТА У КРАГУЈЕВЦУ

Никола Ж. Ракић

**ПОВЕЋАЊЕ ЕНЕРГЕТСКЕ
ЕФИКАСНОСТИ У ПОСТРОЈЕЊИМА ЗА
ТРЕТМАН ОТПАДНИХ ВОДА
ОПТИМИЗАЦИЈОМ ПРОЦЕСА
КОДИГЕСТИЈЕ**

докторска дисертација

Крагујевац, 2023



UNIVERSITY OF KRAGUJEVAC

FACULTY OF ENGINEERING
UNIVERSITY OF KRAGUJEVAC

Nikola Ž. Rakić

INCREASING OF ENERGY EFFICIENCY IN WASTEWATER TREATMENT PLANTS BY OPTIMIZING THE CODIGESTION PROCESS

Doctoral Dissertation

Kragujevac, 2023

Аутор
Име и презиме: Никола Ракић
Датум и место рођења: 06.08.1987., Крагујевац
Садашње запослење: виши стручни сарадник
Докторска дисертација
Наслов: Повећање енергетске ефикасности у постројењима за третман отпадних вода оптимизацијом процеса кодигестије
Број страница: 127
Број слика: 26
Број библиографских података: 199
Установа и место где је рад израђен: Факултет инжењерских наука Универзитета у Крагујевцу
Научна област (УДК): 628.32:620.92
Ментор: др Вања Шуштершич, редовни професор, Факултет инжењерских наука Универзитета у Крагујевцу
Оцена и одбрана
Датум пријаве теме: 07.06.2018.
Број одлуке и датум прихватања теме докторске/уметничке дисертације: IV-04-772/15 од 10.10.2018.
Комисија за оцену научне заснованости теме и испуњености услова кандидата:
<ol style="list-style-type: none"> 1. др Душан Гордић, редовни професор – председник комисије, Факултет инжењерских наука Универзитета у Крагујевцу 2. др Горан Бошковић, доцент – члан комисије, Факултет инжењерских наука Универзитета у Крагујевцу 3. др Небојша Јовичић, редовни професор – члан комисије, Факултет инжењерских наука Универзитета у Крагујевцу 4. др Живан Спасић, доцент – члан комисије, Машински факултет Универзитета у Нишу 5. др Вања Шуштершич, редовни професор – члан комисије, Факултет инжењерских наука Универзитета у Крагујевцу
Комисија за оцену и одбрану докторске/уметничке дисертације:
<ol style="list-style-type: none"> 1. др Душан Гордић, редовни професор – председник комисије, Факултет инжењерских наука Универзитета у Крагујевцу 2. др Горан Бошковић, ванредни професор – члан комисије, Факултет инжењерских наука Универзитета у Крагујевцу 3. др Небојша Јовичић, редовни професор – члан комисије, Факултет инжењерских наука Универзитета у Крагујевцу 4. др Живан Спасић, ванредни професор – члан комисије, Машински факултет Универзитета у Нишу 5. др Владимир Вукашиновић, ванредни професор – члан комисије, Факултет инжењерских наука Универзитета у Крагујевцу
Датум одбране дисертације:

Захвалница

Захваљујем се менторки, проф. др Вањи Шуштершич, на помоћи током израде дисертације и искреној пажњи коју ми је посветила, и у светлим и у тежким тренуцима.

Дубоко сам захвалан професору Душану Гордићу на деценијском разумевању и поверењу, као и на набавци опреме без које истраживање не би било могуће.

Професор Небојша Јовичић ми је давао драгоцене савете о науци и животу на којима сам трајно захвалан.

Речи хвале и критике професора Горана Бошковића су ми значиле током година израде дисертације и на њима се захваљујем.

Подришка професора Владимира Вукашиновића је остала урезана у мом сећању и на томе сам му јако захвалан.

Професору Живану Спасићу изражавам захвалност за упуте и сугестије које су дисертацију учиниле бољом.

Колегиницама и колегама Дубравки, Јелени, Младену и Филипу сам захвалан на бодрењу, Ангелини на труду и Небојши на више пута указаној помоћи при изради дисертације.

Од срца сам захвалан породици и пријатељима јер су веровали мени и у мене.

У Крагујевцу,
2023. године

Никола Ракић

Резиме

Анаеробна дигестија је процес у којем микроорганизми разлажу биоразградиви материјал у одсуству кисеоника. Данас, она представља технологију којом се може стабилизovati канализациони муљ, а користи се и код дигестивних третмана различитих биоразградивих отпадака. Крајњи производ процеса је биогаз који се сакупља као обновљива енергија и дигестат богат хранљивим материјама, а који се најчешће користи као био-ђубриво. На тај начин, производња обновљиве енергије и прерада отпада постижу се истовремено, без потребе за додатним постројењима. Стабилност и перформансе процеса анаеробне дигестије могу се побољшати комбиновањем неколико различитих врста биоразградивог отпада у једну смешу. На тај начин би се побољшала профитабилност постројења и превазишли бројни проблеми, попут неравнотеже хранљивих материја, брзог закисељавања и присуства инхибицијских једињења.

Имплементацијом кодигестије у постројења за пречишћавање отпадних вода повећава се принос биогаза, па је циљ ове дисертације био проналажење оптималног односа биоразградивог отпада и канализационог муља. Побољшање производње биогаза истражено је серијским тестовима помоћу основне опреме за процену био-хемијског метанског потенцијала (ВМР), док су синергијски ефекти процењени билансирањем хемијске потрошње кисеоника (COD). Анализе су вршене у четири односа (базирана на запремини) (3/1, 1/1, 1/3, 1/0) примарног муља и отпада од хране са ниским процентуалним додатком отпадне хране: 3,375%; 4,675% и 5,35%; респективно. Утврђено је да је најбољи однос 1/3 са максималном производњом биогаза (618,7 mL/g VS додатог) и органским уклањањем од 52,8% елиминације COD-а. Највећа стопа побољшања примењена је између огледа са односом 3/1 и 1/1 (105,72 mL/g VS). Уочена је позитивна корелација између приноса биогаза и уклањања хемијске потрошње кисеоника, док је микробиолошки флуks захтевао оптималну вредност рН. Вредност рН од 8 значајно је смањила дневну стопу производње. Редукција COD-а допунски је подржала синергијски ефекат; конкретно, додатних 7,1%; 12,8% и 17% COD-а је претворено у биогаз током кодигестија 1, 2 и 3, респективно. За процену кинетичких параметара и проверу тачности експеримената примењена су три математичка модела. Модел првог реда са стопом хидролизе од 0,23–0,27 указивао је на брзо биоразградиве ко/супстрате, модификовани Гомперц је потврдио тренутни почетак кодигестија кроз нулту фазу кашњења, док је Конов модел имао најбољу прилагођеност од преко 99% за сва испитивања. Коначно, у оквиру дисертације је показано да се модел COD-а заснован на линеарној зависности може користити за релативно тачну процену потенцијала биогаза у анаеробним дигесторима.

Кључне речи: Кодигестија, Отпад од хране, Примарни муљ, Синергија, Хемијска потрошња кисеоника

Abstract

Anaerobic digestion is a process in which microorganisms break down biodegradable material in the absence of oxygen. Today, it represents a technology that can stabilize sewage sludge, and be used in the digestive treatment of various food or biodegradable wastes and the collection of bioenergy. The end product of the process is biogas, which is collected as renewable energy and nutrient-rich digestate, which is most often transformed into bio-fertilizer. In this way, the production of renewable energy and the processing of waste are achieved simultaneously, without the need for additional facilities. The stability and performance of the anaerobic digestion process can be improved by combining several different types of biodegradable wastes into one mixture. On that way plant profitability would improve and overcome numerous problems, such as nutrient imbalances, rapid acidification, and the presence of inhibitory compounds.

Co-digestion implementation in wastewater treatment plants enhances biogas yield, so this dissertation investigated the optimal ratio of biodegradable waste and sewage sludge. The increase in biogas production was investigated through batch tests using basic biomethane potential (BMP) equipment, while synergistic effects were evaluated by chemical oxygen demand (COD) balance. Analyses were performed in four volume basis ratios (3/1, 1/1, 1/3, 1/0) of primary sludge and food waste with added low food waste: 3,375%; 4,675% and 5,35%; respectively. The best proportion was found to be 1/3 with the maximum biogas production (618,7 mL/g VS added) and the organic removal of 52,8% COD elimination. The highest enhancement rate was observed among co-digs 3/1 and 1/1 (105,72 mL/g VS). A positive correlation between biogas yield and COD removal is noticed while microbial flux required an optimal pH, value of 8 significantly decreased daily production rate. COD reductions further supported the synergistic impact; specifically, an additional 7,1%; 12,8%; and 17% of COD were converted into biogas during co-digestions 1, 2, and 3, respectively. Three mathematical models were applied to estimate the kinetic parameters and check the accuracy of the experiment. The first-order model with a hydrolysis rate of 0,23–0,27 indicated rapidly biodegradable co/substrates, modified Gompertz confirmed immediate commencement of co-digs through zero lag phase, while the Cone model had the best fit of over 99% for all trials. Finally, the thesis points out that the COD method based on linear dependence can be used for developing a relatively accurate model for biogas potential estimation in anaerobic digesters.

Key words: Co-digestion, Food waste, Primary sludge, Synergy, Chemical oxygen demand

Садржај

Списак коришћених скраћеница, ознака и акронима	I
Списак илустрација	III
Списак табела	IV
1. Увод	1
1.1. Предмет докторске дисертације	1
1.2. Научни циљ и полазне хипотезе	4
1.3. Канализациони муљ и отпад од хране	6
1.4. Биогаз	9
2. Преглед досадашњих истраживања	11
2.1. Кодигестивни експерименти	12
2.2. Математички модели процеса дигестије	28
3. Теоријске поставке анаеробне ко/дигестије	34
3.1. Стандардни протокол	37
3.1.1. Супстрат	37
3.1.2. Величина честица супстрата	37
3.1.3. Инокулум	38
3.2. Фазе анаеробне кодигестије	38
3.2.1. Хидролиза	39
3.2.2. Ацидогенеза	40
3.2.3. Ацетогенеза	40
3.2.4. Метаногенеза	40
3.3. Примена канализационог муља у процесу ко/дигестије	42
3.4. Отпад од хране као косупстрат у процесу ко/дигестије	45
3.5. Параметри анаеробне кодигестије	50
3.5.1. рН	50
3.5.2. Температура	51
3.5.3. Мешање	53
3.5.4. Разградивост	54
3.5.5. Укупна чврста материја (TS)	54
3.5.6. Испарљиве чврсте материје (VS)	55
3.5.7. Хемичка потреба за кисеоником (COD)	55
3.5.8. Хидраулично време задржавања и стопа органског оптерећења	55
3.6. Инхибиторне супстанце	57
3.6.1. Амонијак	57
3.6.2. Сулфид	57

3.6.3. Јони лаких метала	58
3.6.4. Тешки метали	58
3.6.5. Органске супстанце	58
3.6.5.1. Испарљиве масне киселине (VFA)	59
3.6.5.2. Више масне киселине (LCFA).....	59
3.6.5.3. Целулоза и лигнин.....	59
3.7. Предтретмани.....	60
3.8. Микро нутријенти.....	63
3.9. Контрола формирања пене	63
3.10. Дигестори	65
4. Материјали, методе и модели.....	69
4.1. Инокулум и ко/супстрати	69
4.2. Експериментална поставка	70
4.3. Тест био-хемијског метанског потенцијала	72
4.4. Однос инокулум/супстрат.....	73
4.5. Мерење рН.....	78
4.6. Одређивање TS/VS	79
4.7. Утврђивање хемијске потрошње кисеоника (COD).....	80
4.8. Кинетичко моделирање.....	80
5. Резултати и дискусија.....	84
5.1. Кинетичке карактеристике	91
5.2. COD биланс	106
6. Закључци.....	110
Литература	112
Прилог А	126

Списак коришћених скраћеница, ознака и акронима

(Ц)ПШОВ – (централно) постројење за прераду отпадних вода

АД - анаеробна дигестија

АТА – анаеробни тест токсичности

ЕУ – Европска унија

ЈКП – јавно комунално предузеће

мотори СУС – мотори са унутрашњим сагоревањем

САД – Сједињене Америчке Државе

УН – Уједињене нације

УНЕП – Програм Уједињених нација за животну средину

ANOVA (analysis of variance) - анализа варијансе

Ar – аргон

atm – јединица за притисак (атмосфера)

BMP (bio-chemical methane potential) – био-хемијски метански потенцијал

BOD – биолошка потреба за кисеоником

C – угљеник

CH₄ – метан

Co – кобалт

COD_{sol} – растворени COD

Cr⁽³⁺⁾⁽⁶⁺⁾ – хром (3+)(6+) јон

d⁻¹ – јединица за коефицијент хидролизе (1/d)

FW (food waste) – отпад од хране

Gt – гига тона

H – водоник

H₂O₂ – водоник пероксид

H₂S – водоник-сулфид

HCl – хлороводонична киселина

HCO₃⁻ - бикарбонат

HRT – хидраулично време задржавања

k – коефицијент хидролизе

K⁺ - калијум јон

K₂Cr₂O₇ - калијум дихромат

kJ – килоџул

KOH – калијум хидроксид

krad - килорад (јединица апсорбоване дозе зрачења, еквивалентна 1000 rad)

kWh – киловат час

LCFA – више масне киселине

m/m,% - масени удео

meq – милиеквивалент

MJ – мега џул

Mn – манган

Mo – молибден

mol/mol,% - молски удео

N – азот

NaHCO₃ – натријум хидроген карбонат (сода-бикарбона)

NaOH – натријум хидроксид

NH₃ – амонијак

NH₄⁺ - амонијум јон

Ni – никл
Nm³ – нормални метар кубни
O – кисеоник
o – обртаја
O₃ - озон
OLR – стопа органског оптерећења
P – фосфор
pH – мера киселости
PS (primary sludge) – примарни муљ
R² – коефицијент детерминације
rpm – ротација по минути
S – сумпор
Se – селен
SS (sewage sludge) – канализациони муљ
STP (standard temperature and pressure) – стандардни услови температуре и притиска
TN (total nitrogen) – укупни азот
TS (total solids) – укупне чврсте материје
TSS (total suspended solids) – укупна суспендована чврста супстанца
V/V,% - запремински удео
VFA (volatile fatty acids) – испарљиве масне киселине
VS (volatile solids) – испарљиве чврсте материје
VSS (volatile suspended solids) – испарљива суспендована чврста супстанца
W – волфрам
WAS (waste activated sludge) – активни отпадни муљ
wt% (weight percentage) - тежински проценат
Zn – цинк
(T)(S)COD (total) (soluble) chemical oxygen demand – (укупна) (растворљива) хемијска потрошња кисеоника

Списак илустрација

<i>Слика 1. Предности примене процеса кодигестије</i>	36
<i>Слика 2. Фазе анаеробне кодигестије</i>	39
<i>Слика 3. Двофазни дијаграм дигестије у функцији температуре</i>	52
<i>Слика 4. Схематски приказ различитих конструкционих решења дигестора</i>	65
<i>Слика 5. Схеме конструкција резервоара за нископритисно складиштење биогаза</i>	67
<i>Слика 6. Шема лабораторијског постројења</i>	71
<i>Слика 7. Метански принос супстрата</i>	73
<i>Слика 8. Схема рН метра</i>	79
<i>Слика 9. Нормализоване кумулативне производње биогаза</i>	85
<i>Слика 10. Нормална расподела вредности приноса биогаза</i>	89
<i>Слика 11. Дневне специфичне стопе и кумулативна производња биогаза</i>	90
<i>Слика 12. рН вредности у дигесторима.....</i>	91
<i>Слика 13. Приказ специфичног приноса биогаза током времена за дигестију</i>	92
<i>Слика 14. Приказ специфичног приноса биогаза током времена за кодигестију 3/1</i>	93
<i>Слика 15. Приказ специфичног приноса биогаза током времена за кодигестију 1/1</i>	94
<i>Слика 16. Приказ специфичног приноса биогаза током времена за кодигестију 1/3</i>	95
<i>Слика 17. Приказ специфичног приноса биогаза током времена за дигестију</i>	96
<i>Слика 18. Приказ специфичног приноса биогаза током времена за кодигестију 3/1</i>	97
<i>Слика 19. Приказ специфичног приноса биогаза током времена за кодигестију 1/1</i>	98
<i>Слика 20. Приказ специфичног приноса током времена за кодигестију 1/3</i>	99
<i>Слика 21. Приказ специфичног приноса биогаза током времена за дигестију</i>	100
<i>Слика 22. Приказ специфичног приноса биогаза током времена за кодигестију 3/1 ..</i>	101
<i>Слика 23. Приказ специфичног приноса биогаза током времена за кодигестију 1/1 ..</i>	102
<i>Слика 24. Приказ специфичног приноса биогаза током времена за кодигестију 1/3 ..</i>	103
<i>Слика 25. Сировински садржај и одговарајућа производња гаса изражена као COD</i>	108
<i>Слика 26. Зависност COD-а</i>	109

Списак табела

Табела 1. Састав биогаза	9
Табела 2. ВМР експериментални протокол за кодигестију који се састоји од 3,2% отпада од хране и 96,8% испраног стајњака од узгајања крава музара, по запремини	13
Табела 3. Карактеризација ко/супстрата и инокулума	15
Табела 4. Карактеризација мешаних супстрата.....	15
Табела 5. Кључна својства инокулума, муља и косупстрата (средња вредност ± стандардна девијација два понављања)	19
Табела 6. Састав сировина које се користе у ВМР тестовима.....	25
Табела 7. Карактеристике отпада од хране, активног муља и инокулума.....	26
Табела 8. Конверзије комплексних органских једињења у CH_4 и CO_2 од стране четири различите групе микроорганизама	41
Табела 9. Примери кодигестије са различитим органским косупстратима (Luste, 2011)	43
Табела 10. Утицај концентрације азота на процес дигестије.....	48
Табела 11. Ефекат различитог односа биоразградивог отпада и канализационог муља из отпадних вода током процеса анаеробне кодигестије (Mehariya et al., 2018).....	50
Табела 12. Примери предтретмана различитих супстрата (Luste, 2011)	62
Табела 13. Карактеристике ко/супстрата и инокулума	70
Табела 14. Састав сировина коришћених у тестовима	72
Табела 15. ANOVA излази за резултате добијене у дисертацији	85
Табела 16. Поређење специфичних приноса биогаза.....	87
Табела 17. Стварне и предвиђене вредности приноса биогаза помоћу модела првог реда за дигестију	92
Табела 18. Стварне и предвиђене вредности приноса биогаза помоћу модела првог реда за кодигестију 3/1	93
Табела 19. Стварне и предвиђене вредности приноса биогаза помоћу модела првог реда за кодигестију 1/1	94
Табела 20. Стварне и предвиђене вредности приноса биогаза помоћу модела првог реда за кодигестију 1/3	95
Табела 21. Стварне и предвиђене вредности приноса биогаза помоћу модификованог Гомперцовог модела за дигестију	96
Табела 22. Стварне и предвиђене вредности приноса биогаза помоћу модификованог Гомперцовог модела за кодигестију 3/1	97
Табела 23. Стварне и предвиђене вредности приноса биогаза помоћу модификованог Гомперцовог модела за кодигестију 1/1	98
Табела 24. Стварне и предвиђене вредности приноса биогаза помоћу модификованог Гомперцовог модела за кодигестију 1/3	99
Табела 25. Стварне и предвиђене вредности приноса биогаза помоћу Коновог модела за дигестију	100
Табела 26. Стварне и предвиђене вредности приноса биогаза помоћу Коновог модела за кодигестију 3/1	101
Табела 27. Стварне и предвиђене вредности приноса биогаза помоћу Коновог модела за кодигестију 1/1	102
Табела 28. Стварне и предвиђене вредности приноса биогаза помоћу Коновог модела за ко дигестију 1/3	103
Табела 29. Процењени параметри из експерименталних података коришћењем модела	105
Табела 30. Специфична производња биогаза нормализована по COD-у.....	108

1. Увод

Акционим планом ЕУ о циркуларној економији из 2020. године (A New Circular Economy Action Plan, 2020) предвиђено је успостављање ефикасне и конкурентне економије и привреде, чији је задатак да обезбеди постизање климатске неутралности до 2050. године, а у оквиру кога је посебна пажња посвећена сектору отпада од хране. Анаеробна дигестија (АД) представља једну од технологија која ће у будућности играти кључну улогу у декарбонизацији привреде, пре свега због могућности да се на тај начин третира органски отпад, поврате хранљиве материје и истовремено произведе биогаз као обновљиво гориво. Међутим, низак принос биогаза традиционалних супстрата, као што је на пример канализациони муљ, уз значајне инвестиционе трошкове, ограничавају његову примену. Даље, шира примена ове технологије наилази на неколико препрека, због чега је неопходно тражити побољшања како би се остварио значајнији финансијски баланс.

Употреба косупстрата доприноси значајнијем ефекту дигестије захваљујући балансирању хранљивих материја, побољшаној конверзији органске материје и стабилизацији, што доводи до повећања приноса биогаза и економичности процеса.

1.1. Предмет докторске дисертације

Предмет ове докторске дисертације представља развој модела који ће симулирати процес кодигестије биоразградивог отпада у анаеробном дигестору код постројења за третман отпадних вода. Као циљ поставља се проналажење оптималног односа биоразградивог отпада и канализационог муља из отпадних вода у процесу кодигестије који може представљати алтернативу за достизање енергетских самодовољних постројења за пречишћавања отпадних вода, као и могућност за производњу вишка енергије у овим постројењима.

Третман индустријских и комуналних отпадних вода пре њиховог отпуштања у животну средину био је један од првих еколошких изазова са којима су се суочавала модерна друштва. У том контексту, постројења за пречишћавање отпадних вода (ППОВ) граде се више од 50 година. Постројења за пречишћавање отпадних вода карактеришу висока ефикасност уклањања органских и хранљивих материја, али и висока потрошња енергије. Штавише, трошкови потрошње енергије износе око 30% укупних оперативних трошкова постројења за пречишћавање отпадних вода (Тормо, 2015).

Повећање потрошње енергије за пречишћавање отпадних вода очекује се због све већих захтева за квалитетом третиране воде. Због тога се технолошки ходови морају усагласити како би се очекивано повећање могло умањити већом енергетском ефикасношћу и већим искоришћавањем енергије из муља насталог као отпад током процеса. У том смислу, могућности у истраживачким областима се односе на развој оперативних услова који доводе до оптимизације оних процеса који би могли побољшати свој енергетски баланс.

Примена процеса анаеробне дигестије на муљеве из третмана отпадних вода је широко распрострањена у свету. По дефиницији, анаеробна дигестија је употреба микроорганизама у одсуству кисеоника за стабилизацију органских материја превођењем у метан и неорганске продукте, укључујући угљен-диоксид. Кодигестија је истовремено анаеробно разлагање хомогене смеше два или више супстрата. Основна

карактеристика анаеробног у односу на аеробни поступак пречишћавања је да подноси већа органска оптерећења и да је у стању да пречишћава отпадне воде са много већом концентрацијом загађења. Процес анаеробног пречишћавања заснован је на метанском врењу органског загађења отпадних вода у дигестору, где се органска материја преводи у биогаз (Шуштершич, 2014). Типични садржај чврстих компонената код ниско-оптерећених дигестора је од 3 до 10%, а код високо-оптерећених од 10 до 30%. У поступку делују четири групе микроорганизама (бактерија) чије кумулативно дејство омогућава континуитет и стабилност процеса. У анаеробној преради органског отпада постоје три основне фазе (ступња): (1) процес хидролизе, (2) киселински процес (ацидо и ацето генеза), и (3) метански процес. Бактерије укључене у процес имају рН у области од 6 до 8, при чему вредност 7 одговара оптималној активности.

Анаеробна дигестија је технологија која је присутна више од једног века, успешно примењена за стабилизацију органског муља произведеног у ППОВ (комуналних отпадних вода) и за разградњу органских материја из процеса производње и депоновања хране. Интересовање за коришћење ове технологије за третирање других органских чврстих материја (нпр. органски отпад и енергетски усеви) брзо је расло захваљујући новим и строжијим прописима о одлагању органског отпада, као и са потребом за проналажење нових извора енергије који су алтернатива фосилним горивима.

Током протеклих година анаеробна дигестија успешно је успостављена као технологија за третирање органског отпада. Стратегија претварања органског отпада путем јефтиног процеса у биогаз, извора обновљиве енергије и профита, свакако је повећала интересовање за ову технологију која је обрађена у бројним студијама у циљу развијања метода које би могле побољшати перформансе, као и ефикасност овог процеса. Најинтересантнији резултати постигнути кроз таква истраживања углавном се усредсређују на следећа три аспекта: (1) анализу органских супстрата у циљу експлоатације њихових комплементарних карактеристика; (2) потребу за претходно третирање супстрата, како би се промениле његове физичке и/или хемијске карактеристике; и (3) применљивост математичких модела који симулирају анаеробни дигестивни процес. Конкретно, студије су показале да комбиновање различитих органских отпада доводи до боље балансираног и сортираног супстрата у смислу хранљивих састојака, пред-третмани чине органске чврсте материје приступачнијим и разградивим за микроорганизме, док су математички модели изузетно корисни за предвиђање перформанси процеса, па се сходно томе могу успешно користити за одабир најбољих супстрата за мешање, као и за најприкладније пред-третмане који се примењују.

Употреба АД за третирање органских супстанци је атрактивна из неколико разлога који укључују економске и еколошке аспекте (Lettinga et al., 2001). Ова технологија не само да смањује обим материјала који се одлаже и тиме избегава загађење тла и подземних вода, већ обезбеђује обновљиву и јефтину енергију, нпр. биогаз, који за разлику од других фосилних горива, одржава равнотежу гасова са ефектом стаклене баште у атмосфери, као што је CO₂. Поред тога, АД органских чврстих материја представља приступачан, јефтин и ниско-технолошки систем за снабдевање енергијом руралних подручја, као и земаља у развоју, где се главни разлог њихове економске и социјалне заосталости може приписати недостатку одговарајуће енергије. Поред биогаса који се већ успешно користи за производњу електричне и топлотне енергије, као и за снабдевање гасних мрежа (уз пречишћавање), додатни извор прихода из процеса анаеробне дигестије органских чврстих материја представља полу-чврсти нуспродукт. Захваљујући високом

садржају хранљивих материја он се може користити у пољопривреди директно као ђубриво, или прерадити у компост како би се повећао његов квалитет (Rehl & Müller, 2011).

Анаеробна дигестија као биолошки процес, зависи од услова средине као што су температура, рН, садржај нутријената, однос угљеника/азота (C/N) и угљеника/фосфора (C/P), присуства инхибитора, типа супстрата, доступности микроелемената, величина честица, који у нарочито неповољним ситуацијама могу бити одговорни за нежељено смањење перформанси, па чак и могућности да дође до фаталне грешке. Због тога, прецизно подешавање услова рада и њихов континуирани мониторинг током свих фаза АД може спречити да дође до проблема који се могу јавити током процеса, али и побољшати ефикасност процеса. Због свега овога, вршене су анализе истовременог третирања више различитих чврстих и текућих органских супстрата (Ariunbaatar et al., 2014; Karthikeyan et al., 2017). Овај процес је познат под именом кодигестија и проучаван је током последњих 20-30 година. У истраживањима Zhang et al., (2022), Zhou et al., (2022), Zhou et al., (2021) су анализирани различите врсте органских материја у односу на њихову природу и порекло. Исходи су показали синергијски ефекат. Конкретно мешање органских супстрата може резултирати производњом смеше са C/N односом који се уклапа у оптимални опсег 20/1 - 30/1. Додатне предности процеса кодигестије су: (1) разблаживање потенцијалних токсичних једињења, евентуално присутних у било којем од укључених ко/супстрата; (2) подешавање садржаја влаге и рН; (3) снабдевање неопходним пуферским капацитетом; (4) повећање садржаја биоразградивог материјала; (5) ширење опсега бактеријских сојева који учествују у процесу.

Све врсте биомасе састављене од макро-хранљивих састојака (као што су угљени хидрати, беланчевине, масти, уља, целулоза и хемицелулоза) су погодне за биогасификацију и користе се као подлога за кодигестију. Теоријски принос биогаса варира у великој мери од присуства три главне макро-хранљиве материје: липиди, угљени хидрати и протеини. Поред наведених, лигно-целулозни отпади су такође проучавани за процес кодигестије. Главни нутријент присутан у овим отпадима је целулоза и хемицелулоза. Биолошка разградивост наведених хранљивих материја у великој мери варира. Липиди највише доприносе продукцији биогаса са дужим временом ретенције због ниже биоразградивости, док протеини и угљени хидрати показују брже стопе конверзије са мањим приносом биогаса. Процес кодигестије резултира производњом биогаса која се може повећати коришћењем различитих потенцијалних косупстрата у одређеној пропорцији. Принос биогаса зависи од потенцијала подлога: биоразградивог отпада и канализационог муља из отпадних вода, а на основу пропорције супстрата.

Будући да већина полимера угљених хидрата и протеина у храни постоји у чврстом облику, уобичајено је потребно претходно третирање пре анаеробне дигестије. Иако отпад од хране има високи потенцијал производње метана, инхибиција једноструког процеса дигестије се дешава зато што су хранљиве материје неуравнотежене у анаеробном дигестору. Инхибицијски фактори укључују недовољне елементе у траговима и прекомерне макро-хранљиве састојке, неприкладне односе C/N и висок садржај липида. Да би се превазишли ови недостаци, показало се да кодигестија отпада од хране са другим органским супстратима представља позитиван приступ.

Све ове предности се подудару са побољшаном стабилношћу и перформансом процеса и већом производњом биогаса. Међутим, бројне студије (Li, (2012), Li, (2015), Zhang et al., (2016)) указују на то да оптимални услови рада у смислу процената косупстрата не

могу бити једнозначно дефинисани, већ их треба испитати за сваки специфичан случај. Штавише, у погледу физичких и био-хемијских процеса који преовлађују у кодигестивном систему истражени су само неки аспекти и потребна су даља испитивања, као што је утицај температуре на перформансе процеса, потреба за претходним третманима, системи допремања чврсте смеше, утицај влаге чврсте мешавине, итд. За ове студије користан алат представљају математички модели (симулација процеса кодигестије у складу са специфичним скуповима радних услова) који могу указати на најефикаснија подешавања за максимизирање учинка процеса.

Косупстрати су органски супстрати који се заједнички дигестирају са главном сировином у циљу повећања производње биогаса. Параметри процеса попут састава косупстрата и њиховог односа мешања су веома важни за перформансе поступка кодигестирања. Однос супстрата се генерално оптимизује на основу односа C/N, али треба узети у обзир и друге параметре, као што су макро и микро-нутријенти, рН вредност и слободан амонијак, инхибиторна једињења, принос гаса, стабилност процеса.

1.2. Научни циљ и полазне хипотезе

На основу података Агенције за заштиту животне средине (Управљање отпадом у Републици Србији у периоду 2011-2021. година, 2022), може се закључити да 46% комуналног отпада у 2021. години представља биоразградиви отпад. Он се састоји од биоразградивог отпада из башти, паркова, од хране, кухињског отпада из домаћинства, ресторана, угоститељства и малопродајних објеката, као и сличног отпада из производње прехранбених производа (Закон о управљању отпадом „Сл. гласник РС“, бр. 36/2009, 88/2010, 14/2016, 95/2018 - др. закон и 35/2023). Пројекција количине био отпада за Србију у 2023. год. износи 1.183.116 t, док је сценарио за 2030. год. 1.208.302 t (Програм управљања отпадом у Републици Србији за период 2022-2031. године, 2022). Остали биоразградиви отпад (кога углавном чини отпад од хране) учествује са 30,96%, чинећи значајан удео органског отпада у комуналном отпаду (Бошковић и Јовичић, 2020). Отпад од хране одлагањем на депоније доводи до негативног утицаја на климу због производње метана током разградње, односно емисије гасова са ефектом стаклене баште, али и загађења површинских и подземних вода нутријентима који се излучују у процедурну воду.

Према подацима ЈКП „Шумадија“, Крагујевац, количина прикупљеног и депонованог биоразградивог отпада у 2021. године износила је 21,5% мешаног комуналног отпада. Међутим, како је биоразградиви отпад значајна примеса и у оквиру других категорија отпада, јасно је да је реална количина генерисања ове врсте отпада неупоредиво већа. Тачан податак (верификован у пракси) о количинама генерисања биоразградивог отпада за Крагујевац не постоји. Из овога се може закључити колико је значајно издвајање ове врсте отпада, посебно у смислу оптерећења депоније, односно продужетка њеног експлоатационог века, а исто тако и у смислу утицаја биоразградивог отпада генерисаног у привреди, који се процењује на 6.000 t/god. Отпад од хране представља саставни део биоразградивог отпада.

Свега око 55% становништва (60% домаћинства) Републике Србије прикључено је на канализациони систем, а остатак домаћинства користи септичке јаме. Од 75% становништва које живи у насељима са више од 2.000 становника, 72% је прикључено на канализациони систем, док 27% користи септичке јаме. У насељима са мање од 2.000 становника, стопа прикључења на канализациони систем у просеку је мања од 5%. У Србији је 15% становништва обухваћено третманом за пречишћавање отпадних вода

(Статистички годишњак Републике Србије 2021, 2021). Недостаје око 350 постројења за третман отпадних вода (Стратегија управљања водама на територији Републике Србије до 2034. године („Сл. Гласник РС“, Бр. 3/2017)). Оперативна постројења за пречишћавање отпадних вода пружају услуге за око 600.000 становника.

Укупна производња муља из постојећих ППОВ у Републици Србији процењује се од 11.000 до 15.000 t суве материје годишње, према Специфичном плану за имплементацију ЕУ Директиве 91/271/ЕЕС о комуналним отпадним водама. Постојећима за пречишћавање отпадних вода у Србији управљају углавном локална (општинска) комунална предузећа. Стога су ова комунална предузећа одговорна и за управљање муљем. Укупна пријављена количина муља настала пречишћавањем отпадних вода је 4.000 t суве материје годишње, што не представља значајно оптерећење. Процењује се да ће производња муља достићи годишњи износ од 135.190 t суве материје након што се Директива о пречишћавању комуналних отпадних вода у потпуности примени до 2041. године (Програм управљања отпадом у Републици Србији за период 2022-2031. године, 2022). На основу прегледа доступних литературних података о процесима кодигестије који су анализирани за поједине земље ЕУ и земље из региона, може се претпоставити да у Србији постоји значајан енергетски потенцијал добијања биогаза и повећања енергетске ефикасности у постројењима за третман отпадних вода.

Према подацима ЈКП „Водовод и канализација“ из Крагујевца, канализационим системом и услугом пречишћавања отпадних вода покривено је 70% становништва града. Укупна дужина примарне канализационе мреже износи преко 450 km и обухвата колекторе и уличне канализационе линије. Укупна дужина секундарне канализационе мреже је преко 250 km и она обухвата прикључке за индустрију, стамбене зграде и домаћинства, што је сигурно више од просека покривености оваквом инфраструктуром у већем делу територије Србије. ЦППОВ на локацији Цветојевац опремљено је примарним таложницима где се муљ гравитационим путем издваја од остатка воде. Муљ затим пролази кроз примарни угушћивач, дигестор и секундарни угушћивач, након чега се добија исушени и стабилизирани муљ који се транспортује на депонију и тамо депонује. Просечна количина тако добијеног муља је око 128 m³ месечно, или 1.536 m³ годишње. Ова, не мала количина муља, представља додатну количину отпада која оптерећује градску депонију. У циљу решавања проблематике ове врсте, препоручује се било који вид даље употребе стабилизованог муља, како би се исти рационално искористио и уштедео драгоцени простор за депоновање отпада.

Основни научни циљ предложене докторске дисертације је формирање математичког модела за утврђивање потенцијала производње биогаза кроз процес кодигестије отпада од хране и канализационог муља и избор оптималне стратегије за максимално искоришћење система.

Математичко моделирање и формирање методе за утврђивање оптималног односа отпада од хране који би се користио у процесу кодигестије у постројењима за третман отпадних вода захтева следеће хипотезе од којих се полази:

- Анализом физичко-хемијског процеса могуће је дефинисање и израчунавање константних и променљивих величина које ће бити улаз за експерименталну оптимизацију односа органске фракције у канализационом муљу.
- Експериментом је могуће дефинисати математичким модел којим се утврђује принос биогаза у функцији неке од улазних величина (COD).

1.3. Канализациони муљ и отпад од хране

Муљ се састоји од разноликих чврстих честица суспендованих у нечистом континууму воде. Канализациони муљ представља остатак који настаје пречишћавањем отпадних вода. Термин је општи и обухвата више типова муљева. У зависности од врсте третмана разликујемо: примарни муљ, секундарни муљ, мешани муљ, терцијарни муљ, муљ након дигестије и муљ након одводњавања – стабилизовани муљ. У принципу, муљ има врло висок однос воде и чврстих материја, и релативно је хомоген. Чврсте честице у муљу отпадних вода су комплексне смеше органских (протеина, угљених хидрата, масти и уља) и неорганских (метала) материја и широког спектра живих и мртвих микроорганизама. Међутим, својства муља из отпадних вода су веома варијабилна, јер сваки талог из отпадних вода има специфично порекло и јединствене услове производње. Састав и својства муља су знатно различити у односу на класичну биомасу. Заправо, чак и муљ из истог ППОВ може варирати од једног дана до другог. Уопштено говорећи, карактеристике отпадног муља зависе од:

- карактеристика отпадних вода / оптерећења загађујућих материја које улазе у постројење за пречишћавање,
- система третмана који се користи у ППОВ,
- законодавства о заштити животне средине,
- захтева за рекултивацију воде,
- фаза обраде и
- сезонских варијација.

Примарни муљ, такође назван сирови муљ, се производи гравитационим таложењем у примарном таложнику. Има висок садржај органске материје и лако се може разградити. У условима оптималне дигестије, може се очекивати принос метана од 315-400 Nm³/t органске суве материје. Секундарни муљ, такође назван активни муљ, резултат је биолошког третмана отпадне воде. Има мању разградиву фракцију од примарног муља и тиме нижи принос биогаса. У условима оптималне дигестије, може се очекивати принос метана од 190 - 240 Nm³/t органске суве материје (Bachmann, 2015).

Канализациони муљ је широко проучавани супстрат због његове високе алкалности и садржаја елемената у траговима. Иако је обично ограничен лошом дигестивном разградњом, муљ садржи велике количине активних микроорганизама који су корисни за раст различитих група микроба укључених у процес разградње (Xu et al., 2018). Канализациони муљ има висок садржај воде, пружајући низак принос метана, најчешће због ниског односа VS/TS и високог садржаја амонијака (Dai et al., 2013). Међутим, кодигестија муља са лако разградивом биомасом високог садржаја угљеника побољшава принос метана. Отпад од хране и мешавина муља из отпадних вода показују комплементарни и синергијски ефекат. Ова фракција уравнотежује недостатак извора угљеника у муљу, док муљ обезбеђује амонијак и разређује штетни и прекомерни натријум, који инхибира раст анаеробних микроорганизама у отпаду од хране. Уља и масти која потичу из постројења за пречишћавање отпадних вода и индустријских

процеса се такође успешно користе заједно са муљем због великог метанског потенцијала. С друге стране, превелико присуство муља може разблажити концентрацију виших масних киселина и тиме проузроковати неуспех процеса анаеробне дигестије (Zonta et al., 2013).

Препоручени однос мешања отпада од хране и муља из отпадних вода разликује се у литератури, док је најчешћи распон додавања отпада од хране био 33,3–50% (масени однос укупних чврстих материја) (Kim et al., 2003; Prabhu & Mutnuri, 2016). Различити закључци из литературе могу се приписати различитим карактеристикама муља из отпадних вода и отпада од хране који се користе у овим студијама. Даље, забележено је да анаеробна кодигестија канализационог муља и отпада богатог липидима има синергијске ефекте, а повећање од 1,4 – 1,7 пута у приносу метана примећено је при додатку масти и уља у експерименту Yalcinkaya & Malina, (2015). Међутим, један од проблема при употреби муља из отпадних вода је да концентрације неких јона лаких и тешких метала, ако су превисоке, могу да спрече процес дигестије и морају се пажљиво контролисати. На пример, концентрација натријумове соли треба да се контролише испод 8 g/L како би се избегла интензивна инхибиција (Anwar et al., 2016).

Када говоримо о отпаду, производња чврстог комуналног отпада постепено расте током година за 2-3%, истовремено са растом градова и становништва, као и нормама потрошње. Глобално, око 2,01 милијарде метричких тона комуналног отпада произведено је 2022. године (Filipenco, 2023), а до 2025. се очекује да ће производња порастати на 2,5 милијарди, што представља озбиљне друштвене, еколошке и економске проблеме (Pavi et al., 2017). Као његовој неизоставној фракцији, отпаду од хране, се према проценама приписује 8–10% светских емисија гасова стаклене баште. Уз то, отпад од хране је главна компонента комуналног чврстог отпада која варира од 20% до 50% у различитим земљама, а представља сиров/куван прехранбени материјал пре/након припреме оброка у домаћинствима, из сектора прераде, производње и услужне делатности, као и малопродаје (Lee et al., 2016). Уопштено, било каква храна (или нејестиви део намирница) склоњена из ланца снабдевања и одбачена без поновног искоришћења дефинише се као отпад од хране. Због високог садржаја влаге и лако биоразградиве природе, отпад од хране је најизазовнија и најчешће коришћена фракција комуналног отпада у процесу анаеробне дигестије (Xie et al., 2017).

Цео циклус настанка отпада од хране почиње производњом или увозом хране и завршава се одлагањем на депонију или неком врстом поновне употребе, било људске или животињске. Такође, могуће је користити га у индустријске или пољопривредне сврхе, као што је компостирање или производња електричне енергије. Ова врста отпада је део комуналног отпада и најчешће се шаље на депоније или у спалионице, као крајња места за одлагање. Истовремено изазива и низ проблема укључујући растуће трошкове одлагања отпада, недостатак копненог простора, загађење подземних вода депонијским процесом (филтратом) и испуштање гасова са ефектом стаклене баште. Стопа сакупљања депонијског гаса углавном је мања од 60% у развијеним земљама, док је у Кини постигнуто само 20%. Агенција за заштиту животне средине Сједињених Држава је проценила да је укупна антропогена емисија метана у 2021. години чинила 12% свих емисија гасова стаклене баште, при чему је 15% настало из емисије депонија (Overview of Greenhouse Gases, 2023).

Као што је објављено у Food Waste Index Report 2021, (2021), 931 милион тона — или 121 kg по особи годишње — хране је у 2019. бачено од стране домаћинстава (61%),

малопродајних објеката (13%) и индустрије прехранбених услуга (26%), заједно. Према Организацији УН за храну и пољопривреду, 14% глобалне производње хране изгубљено је кроз фазе ланаца снабдевања до малопродаје (али не укључујући малопродају) у 2019. У 2020. целокупна количина отпада од хране произведеног у ЕУ-27+ износила је 59,9 милиона тона, или 116,7 kg/становнику/годишње, са само 16% прикупљеног теоретског потенцијала (Favoino & Giavini, 2020). Студија Xue et al., (2021) процењује да је око 27% – или 349 милиона тона – хране годишње отишло на отпад од 2014. до 2018. године у Кини, а очекује се да ће одлагање наставити да расте због раста становништва и све веће урбанизације. Само у САД-у од 1974. године количина отпада од хране порасла је за 50%. Процењује се да је 2019. године 66 милиона тона отпада од хране генерисано у сектору малопродаје, прехранбених услуга и домаћинства, а већина овог отпада (око 60%) послата је на депоније (Food: Material-Specific Data, 2023). Искоришћење енергије и хранљивих састојака из отпада од хране представља не само значајну економску прилику, већ и основни услов за одрживи развој људског друштва.

Даље, програм одрживог развоја УН од 25. септембра 2015. (SDG - Sustainable Development Goals) предвиђа да се до 2030. године бацање хране по глави становника преполови. Поред подстицања рециклаже, компостирања, производње биогаса и поновне употребе материјала и енергије, Директива о отпаду 2008/98/ЕЦ налаже смањење отпада од хране на нивоу Уније од 30% до 2025. и 50% до 2030. године. Примарни извор отпада од хране, према Европској агенцији за заштиту животне средине, чине домаћинства (42%), затим производња и прерада хране (39%), угоститељски објекти (14%) и велепродаја и малопродаја (5%). За Републику Србију такви подаци нису доступни.

Према Verjan et al., (2022), српске породице бацају 198.712 тона отпада од хране годишње. Извештај УНЕП-а из 2021. открива да домаћинства у Србији производе 726.196 тона отпада од хране или 83 kg по глави становника. Количина се креће до 900.000 тона кухињског отпада, процењено на основу створеног комуналног отпада (Анализа система управљања отпадом од хране у Републици Србији, 2019). У просеку, становник Републике Србије произведе 1,21 kg комуналног отпада/дан или 442 kg отпада у 2023. години. Српски хотели, ресторани и угоститељи располажу са 123.000 тона сировина. Приликом припреме хране ствара се око 25.000 тона отпада, што се углавном односи на нејестиве делове. Процењује се да објекти послужују 99.000 тона хране, док око 15.000 тона остаје за купцима. Дакле, НОРЕСА сектор производи укупно 40.000 тона отпада од хране – или скоро 6 kg по глави становника годишње (Danon et al., 2019). Огроман део овог отпада – који се процењује на 99% – одлаже се на депоније, остављајући значајан отисак на животну средину. Преосталих 1% се највећим делом користи за компостирање, производњу биогаса и донацију хране. За разлику од анаеробне дигестије, компостирање се обавља у аеробним условима, при чему се оба процеса заснивају на биолошкој деградацији органске материје.

Познато је да састав отпада од хране варира у погледу физичких и био-хемијских својстава на два начина: (1) географски, зависно од континента и извора сакупљања, и (2) сезонски, укључујући годишња доба (лето и зиму), периоде празника и рада, и празничне сезоне (Bong et al., 2018). Састав отпада од хране, поред прехранбених навика, варира и у зависности од елементарних композиција изражених у расположивом угљенику (C), водонику (H), азоту (N), кисеонику (O) и сумпору (S), што указује да је важна количина угљеника доступна у отпадној храни, те је то и чини високо биоразградивом. Остаци хране имају велики потенцијал за производњу обновљиве енергије у процесу АД због своје високе биоразградивости, концентрације органске

материје (испарљиве чврсте материје/укупне чврсте материје [VS/TS]: 0,8–0,9) и подложности хидролизи (Ren et al., 2018). Просечан садржај отпада од хране у чврстим супстанцама је 27,59%, док је у испарљивим 25,91% (Sheng et al., 2013). Као нутритивни део намирница, обично се сматра да се протеини и угљени хидрати брзо разграђују, док се липиди и уља хидролизују спорије (Mata-Alvarez et al., 2000). Такав отпад од хране, богат липидима и лако разградивим угљеним хидратима може постићи високе приносе, док лигноцелулозне фракције (остаци воћа и поврћа) имају мањи метански потенцијал. Брза хидролиза често резултира неким факторима инхибиције који утичу на стабилност и одрживост анаеробне дигестије. Главни фактори инхибиције су амонијак и испарљиве масне киселине. У поређењу са традиционалним приступима као што су депоновање, спаљивање и аеробно компостирање, анаеробно дигестивна конверзија отпада од хране представља ефикасно решење, јер је органска материја веома погодна за раст анаеробних микроба.

1.4. Биогаз

Историјски докази из Асирије и Персије говоре о коришћењу биогаза за загревање воде за купање још у X веку пре Христа. У средњем веку, Jean Baptiste van Helmont посматрао је производњу запаљивог гаса разградњом органске материје у језерима. Касније Alessandro Volta спровео је низ експеримената са запаљивим гасом који је сакупљен из мочварних седимената, посматрајући директну повезаност између деградиране органске материје и производње гаса. Humphry Davy је 1808. године открио да анаеробно дигестирано стајско ђубриво производи метан, што је проузроковало могућност производње запаљивог гаса из стајњака (Meegoda et al., 2018).

Биогаз као гориво је евидентиран стандардом SRPS EN ISO 20675:2022. Овим документом дефинишу се термини и описују класификације везане за производњу биогаза анаеробном дигестијом, производњу гаса из биомасе, кондиционирање биогаза, побољшање и коришћење биогаза из перспективе безбедности и животне средине, итд. Састав биогаза представља садржај главних састојака и пратећих елемената. Садржај главних састојака у биогазу, исказује се у запреминским, масеним или молским уделитема (V/V,%; m/m,%; mol/mol,%). Пратеће компоненте или примесе могу бити течне или гасовите и њихова концентрација се изражава у mg/m³, cm³/m³, mg/kg. Уопште речено, биогаз се састоји из горивих и негоривих компоненти. Од горивих је најзначајније присуство метана, а од негоривих гасних компоненти најизражајније је присуство угљендиоксида.

Табела 1. Састав биогаза

Компоненте	Јединице	Запремински удео
Метан (CH ₄)	%	65
Водоник (H ₂)	%	2
Водоник-сулфид (H ₂ S)	%	1,5
Угљен-диоксид (CO ₂)	%	30
Амонијак (NH ₃)	%	0,5
Азот (N ₂)	%	1

С обзиром да је по свом карактеру биогаз смеша више гасова, његова густина зависи и мења се према појединачним запреминским уделитема сваке од заступљених гасних компоненти. На основу дијаграма зависности моларне масе од запреминског удела метана у биогазу констатује се да је биогаз лакши од ваздуха, сем у случајевима кад је

удео метана у њему нижи од 40%. На квалитет биогаза се може утицати и његовом дорадом после изласка из дигестора, нарочито у смислу поправке његових горивих особина. Поправка горивих особина биогаза креће се у правцу смањења негоривих састојака и елиминације штетних горивих састојака. Нормалан састав биогаза приказан је у Табели 1.

2. Преглед досадашњих истраживања

Анаеробна дигестија има велики потенцијал за поновно искоришћење енергије и стабилизацију отпадне биомасе (C. Zhang et al., 2014). Међутим, дигестија појединачних супстрата у дугорочним операцијама може имати негативне аспекте везане за карактеристике супстрата, тј. неравнотежу хранљивих састојака у систему. На пример, талог из канализације има низак садржај органске чврсте материје, што доводи до ниске производње метана. Животињски стајњак има високе концентрације азота које могу инхибирати метаногене. Отпадна храна има високе концентрације натријума и низак капацитет пуфера. Агроиндустријски отпад је сезонска биомаса и недостаје му азота. Отпад из кланице садржи високу концентрацију дуголанчаних масних киселина и азота, који инхибирају процес. Анаеробна кодигестија сировина је обећавајућа опција за превазилажење недостатака монодигестије и за побољшање економске активности постројења. Због тога је тренутно пораст истраживања кодигестирања, посебно коришћење муља/стајског ђубрива са агроиндустријским остацима, органском фракцијом чврстог комуналног отпада, алгама, уљем и мастима.

Традиционално, анаеробна дигестија је једносупстратни једнонаменски поступак. Недавно је препознато да анаеробна дигестија као таква постаје стабилнија када се повећава разноликост супстрата који се истовремено примењују. Најчешћа је ситуација када се велика количина основног супстрата (нпр. стајског ђубрива или муља из отпадних вода) помеша и дигестира заједно с мањим количинама појединачног или различитих додатних супстрата. Употреба косупстрата обично побољшава приносе биогаса из анаеробних дигестора због позитивних синергизама успостављених у медију за третирање и снабдевања недостајућих хранљивих састојака косупстратима (Mata-Alvarez et al., 2014). У великом броју студија представљене су могуће еколошке, технолошке и економске предности кодигестије, као што су побољшана равнотежа нутријената за оптималну дигестију, добар квалитет дигестата и повећана и постојана производња биогаса током сезона. Надаље, кодигестирање органског отпада с муљем комуналних отпадних вода може повећати производњу дигесторског гаса и осигурати уштеду у укупним енергетским трошковима постројења (Maragkaki et al., 2017a).

Једноставно и ефикасно средство за процену ефекта додавања косупстрата дигестору је „batch“ тест (Angelidaki et al., 2009). Међутим, због ограниченог трајања и начина рада, серијски тестови су мање погодни од континуалних за пружање информација о могућим позитивним или негативним синергијским ефектима услед мешања различитих супстрата. Ипак, Koch et al., (2015) су известили да су, иако ограничени у процени синергијских ефеката на принос метана, серијски тестови погодни за процену промене кинетике разградње и стварања метана. Према истом истраживању, препоручује се кодигестирање сировог муља са отпадом од хране до односа 12% (V/V) или 35% (на основу испарљивих чврстих честица). Кодигестија може резултирати не само већим приносом метана (који је управо узрокован већим приносом метана из отпадне хране у поређењу са сировим муљем из отпадних вода), већ и до убрзане производње метана. Ово откриће врло добро одговара резултатима које су открили Kim et al., (2003), који су уочили највећу стопу производње метана у кодигестији муља из отпадних вода с отпадом од хране у распону од 30-40% VS у мезофилним условима. Одступања се могу приписати чињеници да израз „отпад од хране“ није врло јасно дефинисан, што омета упоредивост различитих студија.

Примена технологије анаеробне дигестије расте широм света због њених економских и еколошких предности. Као последица тога, последњих година се спроводи низ студија и истраживачких активности које се баве одређивањем потенцијала биогаса чврстих органских супстрата. Због тога је од посебне важности дефинисати протокол за одређивање крајњег метанског потенцијала за дату чврсту подлогу. У ствари, овај параметар у одређеној мери одређује и дизајн и економске детаље постројења за биогас. Штавише, од научне и инжењерске заједнице све се више тражи дефиниција уобичајених целина које ће се користити у анаеробним тестовима. Angelidaki et al., (2009) су дали неке смернице за тестове потенцијала биометана које је припремила Радна група за анализу анаеробне биоразградње, активности и инхибиције Групе стручњака за анаеробну дигестију Међународног удружења за воду.

У раду Owen et al., (1979) представљене су технике за мерење биоразградивости (био-хемијски метански потенцијал) и токсичности (анаеробни тест токсичности - АТА) материјала подвргнутог анаеробном третману. Ови релативно једноставни биолошки тестови могу се спровести у већини истраживачких лабораторија без потребе за софистицираном опремом. ВМР је мера биоразградивости супстрата одређена праћењем кумулативне производње метана из узорка који је анаеробно инкубиран у хемијски дефинисаном медијуму. АТА мери штетни ефекат једињења на стопу укупне производње гаса из метаногеног супстрата који се лако користи. Ове технике су демонстриране анализом ВМР и АТА обрађених узорака тресета.

У тексту који следи биће описани неки од експеримената и процедуре које се спроводе при процесима кодигестије са различитим супстратима (отпад од хране, агроиндустријски отпад, итд.), као и резултати до којих се дошло са аспекта повећања приноса биогаса.

2.1. Кодигестивни експерименти

Заједничка дигестија отпада од хране са стајњаком од узгајања крава музара је све више у употреби како би се повећала производња енергије и анаеробна дигестија учинила приступачнијом. Међутим, постоји недостатак информација о одговарајућим супстратима за кодигестију. У студији Lisboa & Lansing, (2013) спроведени су тестови био-хемијског потенцијала метана како би се утврдила погодност четири супстрата отпада од хране (отпад месних ћуфти, пилетине, бруснице и сладоледа) за кодигестију са испраним стајњаком од узгајања крава музара у односу од 3,2% отпада од хране и 96,8% стајњака (по запремини), што је једнако 14,7% (сладолед) до 80,7% (пилетина) испарљивих чврстих супстанци које се приписује отпаду од хране. Сви третмани су довели до повећања производње метана, у распону од 67,0% за отпад од сладоледа, до 2.940% код отпада од прераде пилетине у поређењу са монодигестијом стајњака, показујући велику потенцијалну производњу метана при додацима отпада од хране у поређењу са релативно малим потенцијалом производње метана испраног стајњака од узгајања крава музара, чак и ако је укупна количина додатог отпада од хране била минимална.

Експерименти био-хемијског метанског потенцијала коришћени су за одређивање потенцијала производње енергије различитих супстрата, како су их развили Owen et al., 1979. Експериментални дизајн се састојао од троструких боца: (1) сваког прехранбеног супстрата за кодигестију који је појединачно дигестиран испраним стајњаком од узгајања крава музара и инокулумом, (2) мешавине четири процесна отпада од хране

дигестиране испраним споменутиим стајњаком и инокулумом, (3) испраног стајњака и инокулума, и (4) само инокулума (контролни узорци), што је резултирало укупно 21 тестираном боцом. Претходне студије су показале да хранљиви медијуми нису потребни када се заједно кодигестира са стајњаком, јер стајњак садржи микро и макро-хранљиве састојке потребне анаеробним микроорганизмима, иако често у различитим концентрацијама (Raposo et al., 2012, R. Zhang et al., 2007). BMP тестови су коришћени за одређивање количине акумулираног метана у бочицама серума (250 mL) током времена. Боце су напуњене инокулумом (62 mL) и стајњаком од узгајања крава музара (62 mL) и 2 mL одговарајућег отпада од хране, што је запремински резултирало са 3,2% отпада од хране и 96,8% стајњака. Боце за стајњак и инокулум у три примерка садржале су 2 mL деминерализоване воде уместо хране, а контролне боце само за инокулум садржале су 64 mL воде (Табела 2). На бази испарљивих чврстих материја, однос инокулума и стајњака је такође био 1:1, а отпад од хране је имао однос инокулума према процесном отпаду од 1:3,4; 1:2,7; 1:1,7 и 1:0,1 за пилетину, бруснице, ђуфте и сладолед, респективно, због разлика у концентрацији VS сваког супстрата понаособ. Запремина укљученог отпада од хране (3,2%) одабрана је на основу: (1) тестова анаеробне токсичности који су показали знаке токсичности када је запремина сваког супстрата прехранбеног порекла била 5%, али без знакова токсичности од 2,5% и (2) конзистентне стопе пуњења стајњака и инокулума у сваком третману како би се израчунао проценат повећања производње метана услед додавања отпада од хране.

Табела 2. BMP експериментални протокол за кодигестију који се састоји од 3,2% отпада од хране и 96,8% испраног стајњака од узгајања крава музара, по запремини

Третман	Инокулум (mL)	Стајњак (mL)	Отпад од хране (mL)	Демин вода (mL)	Отпад од хране (% VS)
Брусница и стајњак	62	62	2	0	80,7
Пилетина и стајњак	62	62	2	0	83,6
Ђуфте и стајњак	62	62	2	0	71,5
Сладолед и стајњак	62	62	2	0	14,7
Микс* и стајњак	62	62	2	0	55,6
Стајњак и инокулум	62	62	0	2	-
Контрола (инокулум)	62	0	0	64	-

*Мешавина отпада од хране састоји се од једнаких делова четири косупстрата

Пре инкубације, празан горњи простор у свакој боци је прочишћен са 30% CO₂ и 70% N₂ да би се успоставили анаеробни услови, након чега су боце запечаћене гуменим септумом. Боце су инкубиране под мезофилним условима у комори током 69 дана. Сви тестови, укључујући контролни, изведени су у три примерка. Производња биогаса и садржај метана у произведеном биогасу мерени су дневно током прве недеље експеримента, отприлике сваки други дан следеће недеље, а затим двонедељно и на крају једном недељно током последњег месеца експеримента. Учесталост мерења биогаса је заснована на количини произведеног биогаса. Када је производња биогаса била висока, биогас је требало чешће пречишћавати (и мерити) како би се спречило повећање притиска унутар серум боца. Производња биогаса је мерена преко запреминског

померања коришћењем 50 mL навлаженог стакленог гасно непропусног степенастог шприца са градијацијом од 2 mL. Садржај метана у биогазу је одређен коришћењем гасне хроматографије. Просечна производња метана у контроли (само инокулум) је одузета од осталих третмана и стога су приказани резултати: укупна производња метана из кодигестије супстрата отпада од хране (појединачне и мешане) и монодигестије испраног стајњака од узгајања крава музара.

Недавно је указано да је анаеробна кодигестија отпадног активног муља са другим токовима отпада у постројењима за пречишћавање отпадних вода повољна стратегија за повећање производње метана. Такође, она може смањити количину емисије гасова са ефектом стаклене баште при депоновању различитих токова отпада. Према резултатима добијеним у студији Hallaji et al., (2019) анаеробна кодигестија отпадног активног муља са мешаним отпадом воћа и сирном сурутком побољшава производњу метана и квалитет дигестираног муља у поређењу са анаеробном дигестијом отпадног активног муља појединачно. Утврђено је да се однос C/N у мешавини отпадног активног муља, воћног отпада и сирне сурутке значајно побољшао, што је довело до боље активности анаеробних организама током варења. Процентом активности протеазе и целулазе, као главних ензима који хидролизују органску материју у анаеробној дигестији, указано је да кодигестија отпадног активног муља са мешаним отпадом воћа и сурутке повећава активност ових ензима за 22 и 9%, респективно. На крају дигестије, количина кумулативне производње метана је значајно повећана за 31% у реактору са 85% отпадног активног муља и 15% мешаног воћног отпада и сирне сурутке, у поређењу са реактором са 100% отпадног активног муља. Поред тога, хемијска потражња за кисеоником (COD) и испарљива чврста супстанца (VS) у дигестираном муљу је побољшана за 9 односно 7%, када се користи мешавина воћног отпада и сирне сурутке. Ова студија је открила да су мешани отпад воћа и сирна сурутка потенцијално применљиви на анаеробну дигестију отпадног активног муља, пошто воћни отпад и сурутка сира имају висок C/N однос који повећава низак однос у отпадном активном муљу и обезбеђује бољу исхрану за анаеробне организме. Ово је од изузетног значаја јер не само да би се повећаном производњом метана у постројењима за пречишћавање отпадних вода могла произвести већа количина обновљиве енергије, већ би се и капитални трошкови предузећа чији се токови отпада транспортују до постројења за третман отпадних вода могли значајно смањити.

У овој студији отпадни активни муљ и инокулум су сакупљени из јужног постројења за третман отпадних вода у Техерану, највећег постројења за пречишћавање отпадних вода на Блиском истоку. Ово постројење пречишћава отпадне воде 4.200.000 становника који живе у централним и јужним деловима Техерана. У овој студији, отпадни активни муљ је сакупљен из тракастог угушћивача, а инокулум је сакупљен из шест анаеробних дигестора који су радили у мезофилном стању у овом постројењу. Различите карактеристике сакупљеног муља као што су укупна хемијска потреба за кисеоником (TCOD), растворљива хемијска потреба за кисеоником (SCOD), испарљива чврста супстанца (VS), испарљива суспендована чврста супстанца (VSS), укупна чврста супстанца (TS), укупна суспендована чврста супстанца (TSS) и pH су измерени чим је муљ пренет у лабораторију Универзитета (Табела 3).

Табела 3. Карактеризација ко/супстрата и инокулума

Карактеризација	Активни муљ	Воћни отпад	Сурутка	Инокулум
TCOD (g/L)	52,10 ± 0,70	32,51 ± 0,71	92,45 ± 0,82	38,21 ± 0,02
SCOD (g/L)	4,020 ± 0,08	12,45 ± 0,30	53,65 ± 0,91	3,550 ± 0,078
VS (g/L)	33,12 ± 0,52	20,52 ± 0,52	70,12 ± 0,81	25,15 ± 0,03
VSS (g/L)	30,01 ± 0,36	11,64 ± 0,12	32,10 ± 0,40	23,11 ± 0,09
TS (g/L)	41,25 ± 0,62	23,12 ± 0,48	84,34 ± 0,79	32,34 ± 0,012
TSS (g/L)	36,8 ± 0,56	14,43 ± 0,21	39,66 ± 0,57	28,45 ± 0,12
pH	6,54 ± 0	5,71 ± 0	5,88 ± 0	7,72 ± 0

Сирна сурутка коришћена у овој студији сакупљена је из локалне фабрике сира, која ради са традиционалним технологијама производње сира у истом региону. Воћни отпад је такође сакупљен из продавница воћа у близини универзитетске лабораторије. Након уситњавања и хомогенизације, воћни отпад је разблажен дестилованом водом како би се његова сува чврста супстанца смањила на око 2 g/L, тј. укупна сува материја смеше (супстрат и инокулум) поставила на 3 до 9%. Ово је предложио Tchobanoglou као најбољи садржај у анаеробним дигесторима за уједначену дистрибуцију хранљивих материја и топлоте и одговарајуће перформансе мешања. Воћни отпад се састојао од хомогенизоване јабуке, парадајза, шаргарепе, поморанце и кромпира у једнаким размерама (по тежини). Карактеристике сирне сурутке и воћног отпада су мерене чим су пренети у универзитетску лабораторију (Табела 4). За процену утицаја додавања мешаног воћног отпада и сирне сурутке на анаеробну дигестију отпадног активног муља узета су у обзир четири односа: смеша са 100% отпадног активног муља је сматрана као контролна, три остала односа су била 95, 90 и 85% отпадног активног муља са 5, 10 и 15% мешаног воћног отпада и сурутке. Карактеристике смеше са различитим односима мерене су чим су токови отпада потпуно помешани једни са другима.

Табела 4. Карактеризација мешаних супстрата

Муљ/воће и сурутка	100:0%	95:5%	90:10%	85:15%
COD (g/L)	52,10 ± 0,70	32,51 ± 0,71	54,78 ± 0,06	55,31 ± 0,06
SCOD (g/L)	4,020 ± 0,08	6,23 ± 0,11	7,12 ± 0,09	8,51 ± 0,21
VS (g/L)	33,12 ± 0,02	34,41 ± 0,82	34,91 ± 0,92	35,33 ± 0,82
VSS (g/L)	30,01 ± 0,06	28,91 ± 0,52	29,45 ± 0,61	30,27 ± 0,4
TS (g/L)	41,25 ± 0,02	42,68 ± 0,55	44,11 ± 0,71	44,72 ± 0,52
TSS (g/L)	36,8 ± 0,06	35,96 ± 0,72	35,21 ± 0,81	34,87 ± 0,83
pH	6,54 ± 0	6,51 ± 0	6,49 ± 0	6,46 ± 0

Дневна производња биогаза из различитих биореактора је мерена током анаеробне дигестије. Количина дневне производње биогаза је повећана у свим биореакторима који садрже мешани отпад воћа и сирну сурутку у поређењу са контролним биореактором. Максимални дневни биогазни принос постигнут је у биореактору који садржи 85% отпадног активног муља и 15% мешане сирне сурутке и воћног отпада са 350 mL трећег дана дигестије. Аналогно томе, кумулативна производња биогаза, која се може добити израчунавањем површине испод сваке криве дневних или укупних продукција, била је највећа у овом биореактору са 2.970 mL на крају процеса дигестије (30. дан). Ово је било 33% више од кумулативног биогаза произведеног из контролног биореактора са 2.225 mL на крају процеса дигестије. Производња метана из биореактора је редовно мерена током анаеробне дигестије. За нормализацију података, произведени метан (mL) је подељен са додатим испарљивим чврстим материјама (g) у сваки биореактор. Највећа

специфична производња метана постигнута је у биореактору који садржи 85% отпадног активног муља и износила је 384,1 mL CH₄/g VS додатог. Ово је 31% више него у контролном биореактору са 292,76 mL CH₄/g VS додатог и 5% више него у биореактору који садржи 90% отпадног активног муља и 10% мешане сурутке и воћног отпада (са 370,77 mL CH₄/g VS додатог). Садржај метана током анаеробне дигестије кретао се између 53 и 65%. Процентом средње вредности садржаја метана из различитих биореактора, указано је да је средња вредност у кодигестивним биореакторима повећана за 3%, достижући вредност од 59%.

Анаеробна дигестија отпада од хране је оптимистична замена одлагању на депонију. Студија коју су урадили Ebner et al., (2016) је окарактерисала 11 врста комерцијалног отпада од хране и 12 мешавина за кодигестију. Биометански потенцијал, биоразградива фракција и коефицијенти хидролизе првог реда су обрачунати на основу тестова био-хемијског потенцијала метана. Потенцијали биометана у отпаду од хране кретали су се од 165 до 496 mL CH₄/g VS. Супстрати са високим садржајем липида или лако разградивих угљених хидрата показали су највећу производњу метана. Просечан биометански потенцијал примећен за супстрате који су кодигестирани био је 5% до +20% потенцијала биометана појединачних супстрата. Коефицијенти хидролизе кретали су се од 0,19 d⁻¹ до 0,65 d⁻¹. Заједничко дигестирани супстрати су показали убрзану стопу хидролизе у односу на просек брзина појединачних супстрата. Ови резултати пружају базу података кључних параметара дигестије за унапређење моделирања и коришћења комерцијалног отпада од хране у анаеробној дигестији.

Узорци отпада од хране из малопродаје добијени су из банке хране за регион Finger Lakes у Њујорку (Foodlink, Inc.) где је храна која се не може дистрибуирати раздвојена у неколико категорија: отпад од воћа и поврћа, устајала пецива, оштећена конзервирана роба, недистрибутивни јогурти и смрзнути десерти, отпад мешавине салата и сушена роба, која је даље раздвојена на слатку и незаслађену. Штавише, следећи узорци кухињског отпада су добијени из канти за сакупљање отпада одвојеног на самом извору у трпезарији Grace Watson на Rochester Institute of Technology: отпад припреме хране из кухиње, истрошени талог кафе и филтер папир и отпад након конзумирања и запрљане салвете из враћених послужавника након оброка. Сакупљено је приближно 20 kg сваког од 11 узорака супстрата. Подлоге су прво ручно помешане, а затим млене, коришћењем блендера да би се смањила величина честица на мање од 2 mm и произвела хомогена суспензија или прашкасти материјал. Узорци су чувани на 4°C док се не припреме (приближно 5 дана), а затим одмах замрзнути док се поново не користе. Мешавине за кодигестију су комбиноване како би се моделирали потенцијални токови отпада у три комерцијална прехранбена сектора: (1) Кафеи – комбинована устајала пецива и истрошени талог кафе и филтер папир у пропорцији 60:40 (% тежине); (2) отпад из прехранбених услуга – комбиновани отпад припреме хране из кухиње и отпад након конзумирања у пропорцији 80:20 (тежински); и (3) малопродаја – комбиновани отпад воћа и поврћа (57%), слатка сушена роба (7%), устајала пецива (21%), конзервирана роба (8%), недистрибутивни јогурти и смрзнути десерти (7%) (% тежине).

Био-хемијски тест потенцијала метана спроведен је на основу оригиналног протокола кога су описали Owen et al., (1979) и ревидирали други аутори (Angelidaki et al., 2009; Angelidaki & Sanders, 2004). Припремљено је и спроведено укупно 149 тестова у 6 различитих фаза. Инокулум је сакупљен из ефлуента мешаног анаеробног дигестора пуног обима који је радио на мезофилним температурама и кодигестирао стајњак од узгајања крава музара са разним отпадом од хране (тј. сурутку, отпад са хватача масти и

отпад из прераде воћа и поврћа). Инокулум је претходно инкубиран на 37°C током пет дана да би се минимизирала производња гаса из несварене биомасе. Узорци су припремљени како би се постигао однос инокулума према супстрату од 2 (g VS инокулума: g VS додатог супстрата) да би се спречила кинетика ограничавања биомасе (Jensen et al., 2011). Укупни садржај чврстих материја био је мањи од 3% у свим припремљеним узорцима. Основне потребе хранљивих материја за анаеробне микроорганизме обезбеђивао је инокулум на бази претходно наведеног стајњака (Labatut et al., 2011). Нису убачени додатни спољни хранљиви састојци/елементи у траговима да би се проценили синергијски ефекти кодигестије у задатим условима. Вредности рН за сваки узорак пре почетка теста кретале су се од 6,9 до 7,6 (на крају теста вредности су биле од 7,2 до 7,9). Узорци су испуњени азотом како би се створила анаеробна средина и инкубација је извршена на $37 \pm 1^\circ\text{C}$ уз мешање, при 10 обртаја у минути. Посуде су биле 0,5 L са радним запреминама од 300 до 400 mL. Производња биометана је мерена континуирано. Састав биогаса је периодично провераван мерењем концентрација CO_2 и CH_4 пре и после уласка у систем коришћењем гасне хроматографије. Производња биометана је подешена на стандардне услове температуре и притиска (STP) (тј. 0°C , 1 atm). ВМР тест је реализован током 33 дана, након чега је производња биометана за све узорке достигла максимални ниво. Производња биометана супстрата и мешавина добијена је одузимањем позадинске производње метана која је уочена у семенском муљу (инокулуму).

У студији Moset et al., (2015) спроведени су серијски експерименти како би се проценио утицај извора инокулума, односа инокулума према супстрату и услова складиштења на потенцијал и брзину производње метана из различитих супстрата: пшеничне сламе, кукурузне силаже, сточног стајњака, траве и целулозе. Резултати теста са четири инокула и четири супстрата показали су да извор инокулума може имати значајан утицај како на метански потенцијал тако и на кинетичке параметре различитих супстрата. Две инокуле које су показале највећи ВМР и стопе производње у сваком периоду биле су оне које потичу из прихране са више од 70% животињског стајњака у термофилним условима. Утицај односа у опсегу 0,25 до 2,5; у смислу g испарљивих чврстих материја (VS) супстрата/g VS инокулума, зависио је од типа супстрата. Силажа кукуруза је више утицала на промене у инокулум/супстрат односу на пшеничну сламу. Оптимални опсег односа за кукуруз био је 1,0 – 1,5. Међутим, шири опсег се може користити са пшеничном сламом (0,5 - 2,5). Утицај смрзавања и сушења зависио је од врсте биомасе. Замрзавање, сушење и силирање траве повећало је принос метана у поређењу са свежеом травом. Сушење кукуруза није имало утицаја док је замрзавање смањило метански потенцијал. Сушење и замрзавање није имало утицаја на сламу.

Експеримент утицаја извора инокулума је спроведен у факторијелном дизајну (сваки са сваким) у коме су коришћена четири инокула и четири супстрата (пшенична слама, кукурузна силажа, стајњак и целулоза). Доза суве материје супстрата за сваку боцу била је фиксна ($4 \pm 0,1$ g по боци), што је резултирало односом инокулум/супстрат у опсегу 0,79 – 1,21.

Експеримент утицаја односа је спроведен, такође, у факторијелном дизајну у коме је тестирано шест односа (0,25; 0,5; 1; 1,5; 2 и 2,5) са два различита супстрата (пшенична слама и кукурузна силажа) коришћењем једног инокулума. Опсег односа је изабран према литератури Raposo et al., (2011). Два супстрата тестирана у овом експерименту одабрана су на основу чињенице да су пшенична слама и кукуруз производи који се

обично додају постројењима за анаеробну дигестију у Данској, као и на основу резултата експеримента утицаја.

Експеримент утицаја очувања узорка је спроведен коришћењем три различите методе складиштења: сушење, замрзавање и вакуум силирања. Ове методе су одабране на основу уобичајене процедуре у стварним постројењима и лабораторијама. Чување узорака биомасе у фрижидеру и замрзивачу и сушење су уобичајене методе у лабораторијама, пре анализе тоталног приноса биогаза, док се силирање широко користи за складиштење усева за производњу метана. Коришћена су три супстрата: силажа кукуруза, пшенична слама и трава. Ови супстрати су одабрани јер се обично користе као косупстрати у постројењима за анаеробну дигестију. Сушење је вршено на $50 \pm 1^\circ\text{C}$ око 69 сати. Замрзавање се састојало од периода складиштења од 6 дана на $-18 \pm 1^\circ\text{C}$ у пластичним кесама. Вакуумско силирање је примењено само на трави, коришћењем вакуум машине. Свежа исецкана трава је силирана у пластичној кеси под вакуумом 33 дана на $5 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Шаржни експеримент је изведен у термофилним условима $53 \pm 1^\circ\text{C}$ у трајању од 91 дан коришћењем једног инокулума. У овом експерименту однос инокулум/супстрат у смислу g VS/g VS је био $1 \pm 0,02$.

У раду Xie et al., (2017) анаеробна монодигестија и кодигестија примарног муља и два органска отпада (наиме отпад од хране или отпад папирне пулпе) процењени су испитивањем потенцијала биометана и кинетичким моделирањем како би се разјаснио синергијски ефекат. Специфични приноси метана били су 159, 652 и 157 mL/g VS додатог током монодигестије примарног муља, отпада од хране и отпада папирне пулпе, респективно. Заједничка дигестија примарног муља са отпадом од хране или отпадом пулпе резултирала је много већим специфичним приносима метана од 799 и 368 mL/g VS, респективно. рН и медијарна инхибициона једињења (нпр. испарљиве масне киселине и амонијум) нису примењена. Синергијски ефекат је такође потврђен испитивањем уклањања VS и COD. Биланс COD-а је такође идентификовао и потврдио повећане специфичне приносе метана из оба, примарног муља и органског отпада (тј. додатних 32 и 19% COD-а је претворено у биогаз током заједничке дигестије примарног муља са отпадом од хране или отпадном папирном пулпом, респективно). Константа стопе првог реда изведена из кинетичког моделирања повећала се са 0,18 на 0,63 d⁻¹ током монодигестије отпадне папирне пулпе и кодигестије примарног муља са отпадном пулпом, што се може приписати почетној високо растворљивој биоразградивој фракцији пулпе у примарном муљу. Дигестиван муљ из постројења за пречишћавање отпадних вода Wollongong је коришћен као инокулум. Сирови примарни муљ је био из истог постројења. Примарни муљ је чуван на 4°C мање од три дана пре ВМР евалуације. Храна за псе која се састоји углавном од угљених хидрата, протеина и липида коришћена је за представљање отпада од хране. Одбачена папирна маса (пулпа) је првенствено била целулоза у облику праха из фабрике папира у Новом Јужном Велсу, Аустралија. Кључна својства инокулума, муља и косупстрата приказана су у Табели 5.

Табела 5. Кључна својства инокулума, муља и косупстрата (средња вредност \pm стандардна девијација два понављања)

	Инокулум	Примарни муљ	Отпадна храна	Папирна отпадна пулпа
TS (%)	2,4 \pm 0,2	1,3 \pm 0,1	17,4 \pm 0,4	47,3 \pm 0,6
VS (%)	1,4 \pm 0,1	1,1 \pm 0,1	16,1 \pm 0,2	36,3 \pm 0,5
VS/TS (%)	58,0	84,6	92,7	76,8
pH	7,50 \pm 0,01	6,02 \pm 0,01	6,45 \pm 0,01	-
COD(mg/kg свеже тежине)	11,250 \pm 950	20,250 \pm 1350	333,300 \pm 13,850	531,250 \pm 29,750
COD/VS ratio	0,8	1,84	2,07	1,46

BMP тест је изведен према протоколу који су описали Angelidaki et al., (2009). BMP систем који су претходно користили Nghiem et al., (2014) је модификован за ову студију. Систем је укључивао низ од 12 стаклених реактора за ферментацију и галерију за сакупљање гаса. Стаклени реактор се састојао од гуменог чепа, ваздушне коморе напуњене водом у облику слова S са вентилом и шприца за сакупљање течних узорка. Стаклени реактор за ферментацију (1 L запремине) је потопљен у водено купатило како би се одржала константна температура од $35,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Гасни колектор је изведен као обрнутипластични мерни цилиндар запремине једног литра, који је у почетку био напуњен и делимично потопљен у раствор NaOH. Пре експеримента, сви реактори за ферментацију су испрани чистим азотом и затим напуњени са 750 mL органских супстрата и инокулума. Косупстрат и примарни муљ су додавани у реактор на бази 1:1 VS. Затим су додати инокулум и вода из славине да би се добило укупно 750 mL запремине супстрата. Два реактора су служила као контроле са додатком инокулума и обичне воде да би се добила резидуална производња биогаза само из семенског муља. Након пуњења супстратом, реактори су испирани азотом током 5 минута и одмах затворени гуменим чепом. Реактори су затим стављени у водено купатило, а вентил је отворен како би биогаз ушао у галерију за сакупљање гаса. Сви реактори су ручно мешани једном дневно. Пошто инокулум може да обезбеди све неопходне микронутријенте, у смешу нису додавани никакви додатни хранљиви састојци. Сви BMP експерименти су спроведени у дубликату.

Ефекти кодигестије отпада од хране у постројењу за пречишћавање комуналних отпадних вода проучавани су у серијским тестовима у истраживању Koch et al., (2016). Добијени резултати су поређени са билансом масе дигестора на постројењу пуног обима за период од годину дана без и са додатком косупстрата. Специфични принос метана израчунат из биланса био је 18% већи од оног у шаржним тестовима, што указује на стимулацију стварања метана заједничком дигестијом. Претпоставља се да је ово повећање узроковано померањем односа C/N сировог муља (8,8) на повољнији однос додавањем отпада од хране (17,7). Поред тога, истражене су потенцијалне користи од додавања отпада од хране за енергетску самодовољност. Док би само 25% укупне енергетске потражње постројења могло да се поврати производњом биогаза када се није напајао косупстрат, овај проценат се више него удвостручио када је отпад од хране додат у односу од 10% (V/V).

За серијске тестове, узорци инокулума и згуснутог сировог муља прикупљени су из постројења за пречишћавање отпадних вода Garching (20 km северно од Минхена, Немачка), третирајући углавном комуналне отпадне воде од приближно 30.000 ЕС (еквивалент становника). Муљ се састојао од мешавине примарног и секундарног муља

у којем је доминирао активни отпадни муљ. Сирови муљ у овом објекту је третиран у мезофилним условима (приближно 40°C) са хидрауличким временом задржавања од око 25 дана. Ефлуент дигестора је коришћен као инокулум. Отпадну храну је обезбедила компанија Berndt GmbH (Обердинг, Немачка). Остаци хране из кантина, као и прехранбени производи којима је истекао рок трајања, обрађени су у јединици за одвајање интерферентних супстанци и затим дезинфиковани термичком обрадом на 120°C и 2 bar-а у трајању од најмање 20 min. Ова процедура је опсежна, али обавезна Уредбом Европске комисије (ЕУ 142/2011) како би се производ могао пласирати на тржиште. Липиди су одвојени за производњу биодизела. Коначни производ након овог третмана је окарактерисан као енергетски богат супстрат налик пулпи, за који се претпостављало да се брзо и лако разгради због овог претходног третмана. Одређивање укупних чврстих супстанци и испарљивих чврстих материја извршено је по немачким стандардним методама за испитивање вода, отпадних вода и муља (DEV, 2015).

Серијска испитивања су спроведена Аутоматским системом за испитивање потенцијала метана (Bioprocess Control Sweden AB), који је посебно дизајниран за одређивање биохемијског потенцијала метана. Систем се састојао од 15 стаклених боца од по 500 mL са радном запремином од 400 mL. Узорци су мешани у циклусима од 5 min мешања и 25 min мировања. Произведени биогаз је прошао кроз јединицу за хватање угљендиоксида, мерен је померањем течности и силом узгона и аутоматски се претварао у стандардну температуру и притисак (0°C и 1 bar). Подаци су снимљени системом за прикупљање података и аутоматски су пребачени у датотеку ради анализе и визуелизације. Серијски експерименти су поновљени четири пута под истим условима користећи исте масене односе мешања (5%–30% у корацима од 2,5%). Како је било доступно 15 појединачних експерименталних поставки, свако испитивање се састојало од једне боце само са инокулумом (да би се узела у обзир позадинска производња гаса), две боце сировог муља, једне боце отпадне хране и дванаест боца са мешавином хране и муља на бази масе од 5%; 7,5%; 10%; 12,5%; 15%; 17,5%; 20%; 22,5%; 25%; 27,5% и 30%, респективно. Однос инокулума и супстрата је изабран да буде 2:1 на бази испарљивих чврстих материја (VS). Пре инкубације, боце су испиране гасовитим азотом при протоку од 10 L/min током 30 s. Сва испитивања су спроведена у мезофилним условима (38 ± 1°C) све док дневна производња гаса није била мања од 1% укупне производње. За анализу података, сви тестови су били ограничени до првих 326 h, колико је трајало најраније прекинуто тестирање серије.

Циљ истраживања Jensen et al., (2014) је био да се спроведе исцрпна студија анаеробне кодигестије мешавине канализационог муља и сировог глицерола узимајући у обзир утицај хидрауличног оптерећење и перформанси процеса као и микробне заједнице. Метански потенцијал сировог глицерола варирао је од 370 mL CH₄/g VS до 483 mL CH₄/g VS за тестирање различитих узорака. Половина максималне инхибиторне концентрације сировог глицерола била је 1,01 g VS/L, а примарни механизам инхибиције био је преоптерећење услед брзе ферментације пре него присуство токсичних једињења у сировом глицеролу.

Канализациони муљ, који се користио као главни супстрат, састојао се од мешавине примарног и отпадног активног муља и сакупљен је из Melbourne Water (Eastern Treatment Plant), Victoria, Australia. Пре прикупљања узорка, примарни муљ је угушћен на концентрацију чврстих материја од 6% помоћу гравитационог каиша за згушњавање, а активни муљ је угушћен на концентрацији од 3% користећи јединицу за флотацију раствореног ваздуха. Однос примарног и активног у мешовитом канализационом муљу

био је 58/42% на бази чврстих материја. Муљеви који су се користили у серијским тестовима сакупљани су са истог постројења и помешани у истом односу, али су узорци прикупљени у различито време. Слично томе, две серије узорака сировог глицерола, који се користио као косупстрат, добијене су из биодизел производног постројења у Victoria, Australia. Сви узорци су смештени на $<4^{\circ}\text{C}$ пре употребе.

ВМР тестови изведени су у стакленим боцама за серум од 160 mL на мезофилној температури ($37 \pm 1^{\circ}\text{C}$) на основу поступка описаног у раду Angelidaki et al., (2009). Сви тестови садржали су 70 mL инокулума, различите количине муља и/или глицерола и дејонизоване воде. Вода је додавана на крају како би се подесила укупна запремина испитивања на 85 mL. Пет тестираних смеша садржало је 0,25; 0,5; 1; 2 и 4% глицерола масене концентрације. Сви тестови су имали однос инокулума и супстрата од 2 на VS основи. Боце су испране азотом током 1 min (4 L/min), запечаћене гуменим чепом затвореним алуминијумским набором. Тестови су мешани инвертовањем једном дневно. Тестови које садрже инокулум без супстрата коришћени су за корекцију потенцијала позадинског приноса инокулума. Контроле које су прихрањиване само инокулумом и муљем или глицеролом (монодигестије) користиле су се као референца. Сви тестови поновљени су три пута. Запремина биогаса је мерена манометром на почетку сваког узорковања. Акумулирана волуметријска производња гаса израчуната је из повећања притиска у непопуњеном простору изнад супстрата и изражена под стандардним условима (0°C , 1 bar). У сваком узорку састав биогаса је био одређен гасном хроматографијом.

У континуалном експерименту, реактори су исто инокулирани дигестатом добијеним из дигесторског мезофилног постројења Melbourne Water. Поступак прихране оба дигестора канализационим муљем одвијао се једном дневно у исто време. Отприлике 50 mL дигестата ручно је извучено из сваког реактора и након тога је додато 50 mL сировине у сваки реактор. Систем за дозирање глицерола радио је независно од ручног довода муља из отпадних вода да би се избегла неконтролисана разградња глицерола. Глицерол је додаван стопом од 0,5% V/V прихране једном дневно или 4 пута дневно (2% V/V укупне сировине) како су захтевали периоди режима дозирања; што одговара 0,03% и 0,12% запреmine реактора.

Студија Ohemeng-Ntiamoah & Datta, (2018) пружа увид у карактеризацију садржаја липида, протеина и угљених хидрата у супстратима за кодигестију и процењује њихов утицај на принос биогаса. Заједничка дигестија десет мешавина супстрата припремљених коришћењем различитих односа запреmine отпада од хране, масти и уља и отпадног активног муља тестирана је коришћењем тестова био-хемијског метанског потенцијала. Три главна супстрата су такође била монодигестирана. Активни муљ и његова монодигестија су дали најнижи принос од 118 mL $\text{CH}_4/\text{g VS}$, док је мешавина 50:50% муља и масти и уља, која садржи 85% липида и 15% протеина, дала највећи принос метана од 1040 mL $\text{CH}_4/\text{g VS}$. Генерално, узорци богати липидима дали су више биогаса него узорци богати протеинима и угљеним хидратима. Међутим, узорци богати протеинима и угљеним хидратима имали су бржу производњу биогаса.

Анаеробни инокулум за тест је добијен из мезофилног анаеробног дигестора Nashville Metro Biosolids Wastewater Treatment Facility's. Овај дигестор ради са примарним и отпадним активним муљем на времену задржавања од 13 дана. Инокулум је чуван 28 дана на 35°C како би се обезбедила потпуна дегасификација пре употребе (Hagen et al., 2015). TS, VS и pH инокулума такође су измерени пре почетка ВМР тестова и утврђено

је да су 28,5 g/kg; 18 g/kg и 7,86; респективно. Супстрати коришћени у овој студији су: активни муљ добијен из City of Cookeville Wastewater Treatment Plant, која се налази у Cookeville, Tennessee, отпад од хране и масти и уља добијени из Tennessee Tech University's кафетерије. Муљ, масти и уља су коришћени такви какви јесу, међутим, отпад од хране је хомогенизован мешањем и потом пропуштен кроз сито од 2 mm. За све супстрате су одређени рН, TS, VS, COD, TN, липиди, протеини, угљени хидрати и амонијак.

Серијски BMP експерименти су спроведени у Lab-Line Environ Orbital Shaker инкубатору (Model 3.527) постављеном на 35°C, користећи 160 mL серумске бочице радне запремине 90 mL. Одржан је однос инокулума и супстрата од 2. Припрема хранљивих материја је прилагођена по Owen et al., (1979) и 10 mL хранљивих материја је додато у сваку боцу. Свака боца, заједно са инокулумом и супстратом, прочишћена је гасовитим азотом, и одмах затворена септумима да би се обезбедили анаеробни услови. Коначни рН у свакој боци на почетку теста је измерен на 7,8. BMP анализа је спроведена током 80 дана, током којих је биогаз произведен у свакој боци мерен методом истискивања воде једном дневно током прве две недеље, а сваки други дан после друге недеље. Садржај метана у биогазу је процењиван пропуштањем кроз 2% раствор NaOH (Esposito et al., 2012). Сви тестови су обављени у три примерка.

Циљ истраживачког пројекта Kuglarz & Mrowiec, (2007) био је да се изврши кодигестија органске фракције чврстог комуналног отпада у виду изворно одвојеног кухињског отпада и канализационог муља. Утврђен је утицај кухињског отпада као косупстрата на стабилност и ефикасност процеса. Мезофилна ферментација (36°C) је спроведена за канализациони муљ, као и мешавине канализационог муља и био отпада на основу TS пропорција. Испоставило се да је кухињски отпад веома пожељан као косупстрат за ферментацију метана. Показао је позитиван утицај на укупну производњу биогаза, стабилност процеса, смањење органске материје (VS) као и принос биогаза. Оптималним се показао узорак са уделом TS од 60% из кухињског био отпада.

Згуснути муљ узет из комуналног постројења за пречишћавање пуног обима и органска фракција чврстог комуналног отпада у облику кухињског био отпада одвојеног од извора коришћени су као сировина за дигестију. Био отпад је прикупљан селективно из домаћинства, као и институција (ресторани, школске мензе и сл.) које се налазе у близини постројења за пречишћавање отпадних вода. Блендер за храну коришћен је за хомогенизацију различитих компоненти био отпада у честице пречника мање од 2 mm. Затим се био отпад чувао у фрижидеру на 15°C. Ферментациони дигестат из претходних серија експеримената је коришћен као инокулум за следећа испитивања дигестије.

Дигестија је вршена у сету ферментатора радне запремине 3 dm³. Они су били опремљени механичким уређајима за мешање којима је управљао електрични тајмер. Дигестори су одржавани на константној температури од 36°C (±0,5) током 30 дана. Њихов садржај је био мешан периодично – 5 минута на свака 3 сата. Процес је спроведен за искључиво канализациони муљ (А – узорак), као и за мешавине кухињског био отпада и канализационог муља – на основу односа укупних чврстих материја (TS): В (20:80); С (40:60); D (50:50); Е (60:40); F (70:30). Припремљени узорци су измешани са инокулумом у масеном односу 1:2.

У раду Prabhu & Mutnuri, (2016) отпад од хране прикупљан је из Birla Institute of Technology and Science кафетерије. Две врсте муља (пре центрифугирања и после

центрифугирања) сакупљене су из реактора са флуидизованим слојем на Институту за третман отпадних вода. Отпад и муљ су проучавани због њихових физичко-хемијских карактеристика, као што су рН, хемијска потреба за кисеоником (COD), укупне чврсте материје, испарљиве чврсте материје, амонијачни азот и укупни азот. Испитивање потенцијала биометана је спроведено да би се утврдио оптимални однос мешања отпада од хране и муља за анаеробну кодигестију. Резултати су показали да отпад од хране помешан са муљем у односу 1:2 производи максималан принос биогаса од 823 mL/g VS за 21 дан са просечним садржајем метана од 60%. Серијска испитивања су спроведена у реакторима од лабораторијског стакла од 5 L на мезофилној температури. Испитиван је утицај различитих стопа оптерећења супстрата на производњу биогаса. Однос мешања отпада од хране и муља био је 1:2. Стопа прихране од 1 g VS/L/d дала је максималну производњу биогаса од 742 mL/g VS/Ld са садржајем метана од 50%, праћену са 2 g VS/L/d и приносом од 539 mL/g VS/Ld.

Главне компоненте отпада од хране укључивале су непоједену храну и остатке припремљене хране из кухиње, као што су куване махунарке, кувани пиринач, резанци, кувано поврће и сирово лиснато поврће/салата. Из уређаја за пречишћавање отпадних вода института извађен је муљ. Као инокулум коришћен је ефлуент из постојећег анаеробног пилот постројења за третман отпадне хране у институту. Ефлуент је допреман у лабораторију у затвореном контејнеру и праћена је његова продукција гаса. Претходно је инкубиран на 32°C док није достигао ендогену фазу и затим је коришћен за BMP тест. Коришћени инокулум имао је рН од 7,4 и садржај VS од 23,2 g/L. Тест био-хемијског метанског потенцијала је спроведен за сваки појединачни супстрат као и за мешане супстрате да би се утврдио оптимални однос мешања отпадне хране и муља за анаеробну кодигестију. BMP тест је изведен коришћењем боце за серум према Angelidaki et al., (2009). Боце су припремљене додавањем супстрата, инокулума и базалног медијума који садржи NaHCO₃ (5 g/L) до коначне запремине од 100 mL. Мешани супстрат са храном и муљем је додат у бочице у различитим односима: 1/1; 1,5/1; 2/1; 1/1,5 и 1/2 до коначне концентрације од 1 g VS/L. Бочице су запечаћене, а празан простор испран гасом азотом. Тест је спроведен у дуплираним понављањима. Биогас акумулиран у простору боце супстрата мерен је методом истискивања воде и анализиран помоћу гасног хроматографа опремљеног детектором топлотне проводљивости и водоником као гасом носачем. Коришћена је колона од нерђајућег челика са чврстим носачем од сферокарба.

Циљ студије Rattanapan et al., (2019) је био да се окарактеришу перформансе производње биогаса из кодигестије отпада од хране и отпадних вода из домаћинства у мезофилним (35 ± 1°C) и термофилним (55 ± 1°C) условима. Отпад од хране коришћен као супстрат у овој студији сакупљен је из главне кантине у кампусу Универзитета Prince of Songkla, провинција Сонгла, Тајланд. Оптимални однос кодигестије и температурни услови у шаржном експерименту одабрани су за полу-континуални експеримент. Стопе органске прихране (OLR) од 0,66; 0,33 и 0,22 g испарљиве чврсте супстанце (VS)/L/d су испитиване у полуконтинуалном експерименту континуираним мешањем у резервоарском реактору за производњу биогаса. Највећи потенцијал биометана (0,78 mL CH₄/mg VS уклоњене) постигнут је са односом отпадне хране и отпадне воде из домаћинства од 10:90 V/V на мезофилној температури. OLR од 0,22 g VS/L/d кодигестије је дала позитивну производњу биогаса и органско уклањање. Налази ове студије илуструју како се производња биогаса може користити за радне услове прихране и контролу анаеробне кодигестије кућне отпадне воде и отпада од хране из универзитетске мензе.

Сакупљање отпада од хране је вршено сваког дана у 12:00 и 19:00 часова како би се смањиле нутритивне варијације унутар самог отпада. За припрему хомогенизације коришћен је електрични кухињски блендер. Косупстрат, кућна отпадна вода, добијена је из резервоара за складиштење у општинском систему за пречишћавање *Natua* у споменутој провинцији Сонгла, Тајланд. Инокулум је добијен из излазног тока анаеробног постројења компаније *Hongyenchotivat Company Limited*, чија је област индустрије смрзнута морска храна. Сви супстрати и инокулум су чувани на 4°C пре употребе и делимично конзервирани на -20°C.

Лабораторијски стаклени реактори са радном запремином од 1 L коришћени су за извођење серијских експеримената у три примерка. За оптимизацију односа C/N, постављено је седам реакција кодигестије са различитим саставима отпада од хране из мензе и отпадних вода из домаћинства (% V/V): контролна (садржи само муљ семена), 0:100; 10:90; 25:75; 50:50; 75:25 и 100:0. Однос семенског муља и супстрата за сваки шаржни реактор одржаван је константним на 30% (V/V) радне запремине у анаеробном ректору, на основу препоруке *Hobson*-а и *Wheatley*-а, (1993). pH косупстрата је подешен коришћењем раствора NaOH да би се одржао опсег од 6,80-7,20. Након заптивања, свака реакторска поставка је прочишћена азотом да би се створили анаеробни услови. Сви експерименти серијског испитивања су изведени у воденом купатилу, стварајући мезофилне (35 ± 1°C) или термофилне (55 ± 1°C) услове. Биогаз произведен из сваког реактора је свакодневно праћен према произведеној запремини. Експерименти су прекинути када је производња биогаса престала.

Анаеробна дигестија различитих агроиндустријских отпада и њихов потенцијал за кодигестију су исцрпно проучавани у истраживању *Zahan et al.*, (2018). Испитиване су варијације карактеристика сировине као што су биоразградивост и метански потенцијал током анаеробне дигестије и кодигестија пилећег стајњака са сурутком, органском фракцијом чврстог комуналног отпада, травом (сеном) и пшеничном сламом у мезофилним условима. Упоредни учинак је направљен при различитим концентрацијама оптерећења (2%, 3% и 4% VS) са 1:2 g/g VS супстрата према инокулуму и одређеном односу C/N. Међу различитим кинетичким моделима, АД појединачних супстрата је боље одговарала модификованом Гомперцовом моделу (R^2 : 0,93–0,997) што указује да варијације у фази кашњења и стопи производње метана зависе од карактеристика супстрата. Током кодигестије, принос метана је побољшан за 9–85% додавањем два, три или четири супстрата због синергијског ефекта, а као резултат повећане биоразградивости и оптималних услова (као што је однос C/N). Оптимизациони модел је показао да се максимална производња метана може постићи мешањем пилећег стајњака (30–35%) и (65–70%) мешавине јогуртне сурутке, сена и пшеничне сламе са C/N односом (26–27,5).

Серијски тестови су спроведени да би се одредио био-хемијски метански потенцијал појединачних супстрата и различитих врста отпада, узимајући у обзир пилеће ђубриво као главни супстрат, помешаних заједно да би се постигли задати C/N односи. Сви тестови су изведени у стакленим боцама од 500 mL у мезофилним условима према протоколу *Angelidaki et al.*, (2009). Празан (горњи) простор боца је испран гасом азота током 2 минута и боце су затворене гуменим заптивкама. Сви тестови серије су изведени у дупликатима. Боце су држане на 37 ± 1°C у инкубаторском мешачу при константној брзини ротације од 100 o/min. Мерење биогаса је вршено све док се кумулативна производња биогаса није стабилизовала. Извештаји о количини биогаса не укључују биогаз произведен из инокулума. Метански потенцијал појединачних супстрата је

процењен у серијском тесту спроведеном под истим АД условима (исти инокулум, мезофилна температура и време задржавања). Однос C/N је одржаван константним и примењен је однос супстрат/инокулум од 1:2 (g/g VS). Испитивања су обављена са 2%, 3% и 4% VS у реакторима (Табела 6). Састав биогаса је редовно анализиран, док је дигестат карактерисан на крају експеримента. Кодигестија различитог отпада је извршена са два супстрата (стајско ђубриво/сурутка, стајњак/сено, стајњак/слама), три супстрата (стајско ђубриво/сурутка/сено, стајњак/сурутка/слама) и четири супстрата (стајњак/сурутка/сено/слама) комбинованих у различитим односима тако да су постигнути различити C/N односи за сваку групу отпада. Кодигестивни експерименти су спроведени у мезофилним условима у дигесторима од 500 mL са односом 1:2 g VS/g VS супстрат/инокулум за све реакторе. Однос C/N и оптерећење супстрата варирали су у зависности од односа смеше супстрата (Табела 6).

Табела 6. Састав сировина које се користе у ВМР тестовима

Експеримент	Број супстрата	Супстрати	Састав (%)	% VS	C/N однос
Монодигестија	1	Пилеће ђубриво	100	2	13,02
			3		
			4		
		Јогуртна сурутка	100	2	70,35
			3		
			4		
		Пшенична слама	100	2	81,50
			3		
			4		
		Сено траве	100	2	42,17
			3		
			4		
		Синтетичка отпадна храна	100	2	18,10
			3		
			4		
Кодигестија	2	ђубриво/сурутка	90/10	3,73	19,45
			70/30	3,55	25,01
			50/50	3,38	27,65
		ђубриво/сено	90/10	3,83	14,34
			70/30	3,84	16,66
			50/50	3,84	19,99
		ђубриво/слама	90/10	3,83	14,48
			70/30	3,84	17,40
			50/50	3,85	22,34
	3	ђубриво/сурутка/слама	90/5/5	3,77	17,31
			70/15/15	3,66	22,58
			50/25/25	3,54	25,97
		ђубриво/сурутка/сено	90/5/5	3,77	17,40
			7/15/15	3,66	22,78
			50/25/25	3,54	26,26
	4	ђубриво/сурутка/слама/сено	85/5/5/5	3,77	17,99
			70/10/10/10	3,72	21,73
			40/20/20/20	3,61	27,45
25/25/25/25			3,55	29,70	

J. Zhang et al., (2017) су испитивали ефекте биолошког предтретмана на производњу биогаса анаеробном кодигестијом отпада од хране и отпадног активног муља. Супстрати су били подвргнути заједничком третману да би се побољшала ефикасност хидролизе након чега је уследила кодигестија. Резултати су показали да је принос метана претходно третиране сировине био 24,6% већи од приноса контролних супстрата без третмана. Повећање редукције чврстих материја од 10,1% је постигнуто у анаеробном дигестору под оптималним временом предтретмана од 24 h. У поређењу са монодигестијом предтретираног отпада од хране, комбинација анаеробне кодигестије и заједничког претходног третмана отпадног муља и хране резултирала је бољим перформансама процеса и већом производњом метана због синергијских ефеката услед промене рН вредности и побољшања солубилизације честица активног муља. Пиросеквенциона анализа је показала да је анаеробни ко-предтретман смањио обиље филаментозних бактерија рода *Levilinea* у каснијој кодигестији, што је могло да изазове умањење перформанси анаеробне дигестије.

Инокулум и муљ су сакупљени из анаеробног дигестора пуног капацитета и машине за одводњавање муља, у Ulu Pandan Water Reclamation Plant у Сингапуру. Анаеробни дигестор третира активни муљ из секундарног постројења за пречишћавање отпадних вода за кућни канализациони отпад. И инокулум и активни муљ су чувани на 4°C. Отпад од хране је добијен из кантине Националног универзитета у Сингапуру и углавном се састојао од пиринча, резанаца, меса, поврћа и зачина. Након уклањања костију и неразградивог отпада као што су пластичне кесе, остаци хране су хомогенизовани блендером, а затим ускладиштени на -20°C. Детаљне карактеристике супстрата су наведене у Табели 7.

Табела 7. Карактеристике отпада од хране, активног муља и инокулума

Параметар	Отпад од хране			Активни муљ			Инокулум
	Zhang et al., (2007)	Zhang et al., (2013)	Zhang et al., (2017)	Dai et al., (2013)	Zhang et al., (2014)	Zhang et al., (2017)	Zhang et al., (2017)
pH	-	5,2 ± 0,3	5,3 ± 0,2	7,5	7,46 ± 0,03	7,4 ± 0,2	7,3 ± 0,1
TS (wt%)	30,9 ± 0,1	18,5 ± 0,1	33,0 ± 0,2	20,4	17,69 ± 0,1	17,7 ± 0,3	3,1 ± 0,2
VS (wt%)	26,4 ± 0,1	17,0 ± 0,1	31,7 ± 0,3	11,6	11,86 ± 0,06	13,3 ± 0,2	2,4 ± 0,1
VS/TS	0,85	0,92	0,96	0,57	0,67	0,75	0,77
C/N	14,8	21,1	21,5	7,2	6,76	7,1	-

Да би се истражили ефекти биолошког предтретмана отпадног муља и хране на производњу метана, две цилиндричне стаклене боце од 1 L коришћене су као анаеробни дигестори. Анаеробни реактор је напуњен претходно обрађеном смешом, док је контролни дигестор напајан свежом мешавином остатака од хране и активног муља без претходног третмана. Након инокулације са 800 mL семенског муља, ова два реактора су магнетно мешана (брзина мешања 400 o/min) радећи у полу-континуалном режиму (прихрана свака два или три дана) на 35 ± 1°C. Стопа органског пуњења (OLR) је била постепено повећавана са 2,3 на 14,1 g VS/ L. Сви експерименти су спроведени по три пута.

Код Pavi et al., (2017) маса испарљивих честица додата реакторима била је иста за сваку фазу експеримента, док су односи фракција органског отпада и отпадног воћа и поврћа

измењени. Четири различита односа тестирана су у трипликатима: 1/0, 1/1, 1/3 и 0/1. Смеше су направљене на основу чврстих испарљивих честица. Коришћени однос супстрат/инокулум био је 1/1, одабран према претходним експериментима. Сваки реактор је ручно „мућкан“ током 1 min два пута дневно. Принос метана из кодигестије био је већи од монодигестија органске фракције и воћа и поврћа. Утврђено је да је оптимални однос мешања 1/3. Просечан кумулативни принос биогаса и метана у овом стању био је 493,8 mL/g VS и 396,6 mL/g VS, респективно, а стопа уклањања VS је била 54,6%. У поређењу са монодигестијом органске фракције и отпадног воћа/поврћа, просечно повећање приноса метана било је 141% и 43,8%; респективно.

Готово 300 mL биогаса дневно је прикупљено у врећама за узорковање за мерење количине метана присутног у биогасу. Потом се из сваког реактора дневно сакупљало 50 mL дигестата за анализу рН. На почетку сваке шарже, недељно и на крају сваке шарже, сакупљено је 100 mL дигестата за анализу укупне чврсте материје, испарљивих чврстих материја, алкалности, испарљивих масних киселина, амонијака, укупног азота и укупног органског угљеника. Све анализе су рађене у три примерка за сваки реактор, односно број узорака за сваку шаржу био је једнак 9. Шаржа се сматрала завршеном када је престала производња биогаса.

Концентрација испарљивих честица коришћена у овом експерименту била је у распону од 18,80% до 19,19% што је у просеку представљало око 96% садржаја укупне чврсте материје. Ово указује на велики потенцијал органске трансформације ових супстрата током дигестивног процеса. Принос метана је такође строго повезан са количином биоразградивог испарљивог материјала. Однос C/N варирао је од 22 до 39 како се проценат воћа и поврћа повећавао. рН вредности одржавале су благо кисело стање, у распону од 4,66 до 5,9 за сваки супстрат. Овај опсег рН вредности је карактеристичан за отпад од хране.

Naran et al., (2016) за реакцију анаеробног серијског теста су припремили 3 различита типа узорака који садрже: 1) отпад од хране (50 mL) и инокулум (10 mL) за дигестију отпада од хране, 2) активни муљ (50 mL) и инокулум (10 mL) за дигестију канализационог муља и 3) остаци хране (35 mL) са активним муљем (15 mL) и инокулумом (10 mL) за анаеробну кодигестију. Запремински однос отпада од хране према активном муљу за кодигестију је био 7:3, а однос заснован на испарљивој суспендованој чврстој супстанци је 100:5,7. рН је подешен на 7,0 пре инокулације муља анаеробне семенске подлоге. За подешавање рН коришћени су раствори NaHCO_3 и HCl . За шаржни експеримент коришћена је серумска боца капацитета 120 mL са чепом од бутилне гуме и алуминијумском капицом. Све боце су дегасиране азотом пре причвршћивања гуменог чепа и капице. Боце су инкубиране у ротационо водено купатило под контролом температуре од 35 ± 1 °C током 20 дана, при 80 o/min. Сви експериментали су изведени у три понављања и просечне вредности су коришћене за анализу података.

Ефекат претходног третмана и анаеробне кодигестије отпада од хране и отпадног активног муља процењен је кроз смањење укупне суспендоване чврсте материје, редукују испарљивих суспендованих чврстих супстанци, уклањање COD-а и производњу метана. Термичка обрада и анаеробна дигестија редуковали су испарљиве чврсте честице до 43,4% за отпад од хране и 43,1% у експерименту кодигестије повећањем растворљивости сировине. Приноси метана ултразвучним третманом достигли су 206,4 (дигестија хране) и 326,3 (кодигестија) mL CH_4 /g VSS уклоњене, који

су били 50,5 и 56,2% већи од приноса контролног узорка. Резултати су показали да је сваки предтретман дао посебан ефекат на различите сировине због различитог састава. Кодигестија је дала бољи резултат од монодигестије са отпадом од хране или активним муљем. Параметри процењени (потенцијал и стопа производње метана) Гомперцовом једначином такође доводе до закључка да је кодигестија значајно повећала производњу метана.

Mehariya et al., (2018) у свом раду бележе да анаеробна дигестија отпадне хране не задовољава теоријски принос CH_4 од $\sim 550 \text{ m}^3$ по редукцији тоне испарљивих материја због ограничених хранљивих састојака (као што су азот, фосфор и метали у мањем обима); велике акумулације органских киселина; потреба микронутријената за дигестију испарљивих масних киселина и других токсичних инхибитора. Штавише, на принос утичу и различити радни параметри као што су температура, рН, конфигурација система (анаеробна дигестија у две фазе), начини прихране, итд., (Schievano et al., 2012). Укупне чврсте материје и влага такође су препознати као кључни параметри који могу у великој мери да утичу на цео процес.

2.2. Математички модели процеса дигестије

Математички модели су развијени како би побољшали разумевање сложене динамике процеса анаеробне дигестије и предвидели реакцију анаеробних система на промене радних услова (хидраулично време задржавања, органско оптерећење, температура, итд.). Модели су алати за пројектовање процеса, стратегије управљања, дијагностику или предвиђање перформанси система у условима повећања или смањења оптерећења и варијација прихраних карактеристика процеса.

Постоји много врста анаеробних модела у распону од модела стабилних стања до једно, дво или вишестепених динамичких модела. Стационарни модели се могу применити у системима у којима су флукуације у погледу карактеристика прихране и органске стопе оптерећења сведене на минимум. Међутим, у већини случајева модел треба да пружа информације о динамици система у функцији промена на улазу у систем. Динамички модели могу се успешно користити у контролним шемама или у сврху симулације. У зависности од сврхе, модел би требало да буде једноставан, укључујући само основне кораке за описивање динамике суштинског процеса (контроле) или сложенији, укључујући што више корака што га чини широко применљивим (симулација).

Основа за поједностављење модела је концепт „корак који ограничава брзину“, односно најспорији корак у низу реакција који одређује укупну брзину вишестепеног процеса. Два најспорија корака препозната у анаеробним системима су хидролиза и ацетокластична метаногенеза (Pavlostathis and Gossett, 1988). Када сировина садржи чврсте органске материје (муљ, органска фракција чврстог комуналног отпада, чврсти остаци, итд.) стопа хидролизе обично одређује укупну брзину. У овом случају кораци који следе обично се сматрају псеудо устаљеним стањем и могу се описати алгебарским једначинама које смањују степен сложености модела. У недостатку честица у сировини, ацетокластична метаногенеза је корак који ограничава брзину, с обзиром да су претходни кораци у псеудо устаљеном стању.

Биометански потенцијал се може моделирати као функција времена постављањем експерименталних података на два нелинеарна регресиона модела (Moset et al., 2015). Први је модел кинетике првог реда који је предложио Хашимото:

$$BMP_t = B_0 \cdot (1 - \exp^{-k \cdot t}), \quad (2.1)$$

где BMP_t означава кумулативни принос CH_4 (L CH_4 /kg VS) у тренутку (t) израженом у данима; B_0 је крајњи принос CH_4 (L CH_4 /kg VS); k је константа брзине кумулативног метанског приноса, изражена реципрочним временом (d^{-1}), која је специфична за сваки супстрат понаособ и даје информације о времену потребном за постизање одређеног дела B_0 ; t је време [d].

Други модел заснован је на модификацији Гомперц-ове једначине.

$$M = P \exp \left\{ -\exp \left[\frac{e R_{\max} (\lambda - t)}{P} + 1 \right] \right\}, \quad (2.2)$$

где је M кумулативни принос метана (mL); P је потенцијал за производњу метана (mL); R_{\max} је максимална стопа производње метана (mL/d); λ је фаза кашњења (d); e је Ојлеров број (2,71828) и t је време (d).

У студији Zahan et al., (2018) коришћена су четири модела; регресиони модел првог реда, модификовани Гомперцов модел, модел функције преноса и Конов модел како би се подесила производња метана из отпада од хране. Кинетички модел првог реда заснован је на претпоставци доступности супстрата као ограничавајућег фактора, и претпоставци да хидролиза управља целокупним процесом. Овај модел, међутим, не предвиђа услове за максималну биолошку активност, фазу заостајања и кварове на систему. Истраживачи су моделирали серијске биометанске податке користећи моделе хидролизе првог реда и добили вредне интерпретације о кинетици хидролизе (Kafle & Chen, 2016). Модификовани Гомперц-ов модел је емпиријски нелинеарни регресиони модел који описује густину ћелија током периода раста метаногених бактерија у смислу експоненцијалних стопа раста и трајања фазе заостајања. Модел функције трансфера омогућава предвиђање максималне производње метана на основу само акумулиране производње метана током времена и анализира процес анаеробне дигестије као система који прима инпуте и генерише излаз. Поједина литература саопштава да Конов модел изводи најбоља подешавања у области производње метана кодигестијом (El-Mashad, 2013). Због тога су сва четири модела коришћена за анализу кинетике хидролизе, трајање фазе заостајања, максималну производњу метана. Два преостала модела су дата у наставку:

$$B = B_0 \left\{ 1 - \exp \left[\frac{-R_m}{B_0} \cdot (t - \lambda) \right] \right\} - \text{модел функције трансфера и} \quad (2.3)$$

$$B = \frac{B_0}{1 + (kt)^{-n}} - \text{Конов модел,} \quad (2.4)$$

где је B кумулативни принос метана у дигестивном тренутку t (mL/g VS), B_0 максимални метански принос (mL/g VS), k константа стопе хидролизе (1/d), t дигестивно време (d), λ фаза одлагања (d), R_m максимална стопа продукције метана (mL/g VS/d), e Ојлеров број и n фактор обликовања.

Још једно познато моделирање представља Монод кинетика:

$$\rho = k_m \cdot \frac{S}{K_s + S} \cdot X, \quad (2.5)$$

где је ρ стопа потрошње супстрата, k_m је максимална специфична стопа потрошње, K_s је константа засићења, S је концентрација супстрата, а X је концентрација микроорганизама који конзумирају супстрат.

Једначина се може проширити на било који механизам инхибиције или регулације ако је потребно (Batstone, 2006):

$$\rho = k_m \cdot \frac{S}{K_s + S} \cdot X \cdot I_1 \cdot I_2 \cdot \dots \cdot I_n, \quad (2.6)$$

где су I_1, I_2, \dots функције које изражавају механизме инхибиције, а могу укључивати класичну некомпетитивну или компетитивну инхибицију или емпиријске формуле.

Хидролиза је корак који ограничава брзину током анаеробне дигестије честичних материјала (Eastman & Ferguson, 1981). Стога за сложену сировину, параметри добијени тестовима биометанског потенцијала треба да буду директно применљиви за карактеризацију биоразградивости у моделима (степен разградње, f_d и коефицијент брзине хидролизе првог реда, k_h).

Претпоставља се да је стопа хидролизе биоразградивог дела супстрата првог реда еквивалентна разлици између опаженог потенцијала биометана, B_0 , и продукције биометана, B , у било ком тренутку, t .

$$\frac{dS}{dt} = -k_h(B_0 - B) = -k_h(f_d B_u - B), \quad (2.7)$$

где је S биоразградиви супстрат и t је време (d). Коефицијент брзине хидролизе (k_h) се добија симултаним подешавањем из података добијених ВМР-ом, док f_d може бити израчунат као однос B_0 према B_u као што следи:

$$f_d = \frac{B_0}{B_u}, \quad (2.8)$$

где је f_d опсег разградње или биоразградива фракција супстрата (децимална), а B_0 и B_u одговарају посматраном и теоријском биометанском потенцијалу на основу испарљивих честица (mL CH₄/g VS) (Ebner et al., 2016).

Теоретски метански потенцијал (B_u) је израчунат на основу састава органске фракције као што су описали Raposo et al., (2011) и Nielfa et al., (2015) на следећи начин:

$$B_u = 415 \cdot \%ugljenih_hidrata + 496 \cdot \%proteina + 1014 \cdot \%lipida. \quad (2.9)$$

Како масени биланс зависи од количине произведеног биогаса, производња биогаса израчуната је методом Edwards et al., (2017):

$$SBP_{SS,x} \cdot (1 + 0,35) = SBP_{SS+FW,x}, \quad (2.10)$$

$$SBP_{SS+FW,x} \cdot VS_{SS+FW_dodat,x} = proizveden_biogas_x, \quad (2.11)$$

при чему је $SBP_{SS,x}$ специфична производња биогаса из муља отпадних у m^3 биогаса/kg доданог VS, 35% је просечан пораст SBP за кодигестију отпадне хране и канализационог муља у поређењу са дигестијом муља као јединствене сировине, засновано на пилот примерима и постројењима пуних размера, $SBP_{SS+FW,x}$ је специфична производња биогаса кодигестије муља и хране и $VS_{SS+FW_dodat,x}$ количина VS која треба да буде додата дигестору за годину дана.

Разлагање испарљивих чврстих материја израчунато је коришћењем Van Kleef-ове једначине која подразумева да фиксна количина чврстих честица остаје очувана током дигестије.

$$VS_{uklanjanje} (\%) = \frac{VS_{f,i} - VS_{f,e}}{VS_{f,i} - (VS_{f,i} \cdot VS_{f,e})}, \quad (2.12)$$

где су $VS_{f,i}$ и $VS_{f,e}$ удели испарљиве материје (VS/TS) у укупној чврстој материји инфлуента и ефлуента (дотока и истицања), респективно.

Други начин оцењивања перформанси дигестора од стране Maragkaki et al., (2017b) је испитивање ефикасности редукције испарљивих чврстих материја. Током процеса дигестије, испарљиве чврсте материје се у одређеној мери разграђују и претварају у биогас.

$$VS_{redukcija} (\%) = \left(\frac{VS_{in} - VS_{out}}{VS_{in}} \right) \cdot 100, \quad (2.13)$$

где су VS_{in} , VS_{out} концентрације испарљивих чврстих супстанци у доводном супстрату и дигестату.

Деградација муља из отпадних вода моделирана је кинетиком првог реда, пошто се корак хидролизе сматра кораком који ограничава стопу разградње канализационог муља. Међутим, глицерол (коришћен као косупстрат) је моделиран као растворљиво једињење користећи Монод кинетику са функцијом инхибиције. Сценарији кодигестије су моделирани комбинацијом обе једначине и функције инхибиције која утичу на стопе оба процеса.

$$r_{SS} = f_{SS} \cdot k_{hyd,SS} \cdot S_{SS} \cdot C_{SS}, \quad (2.14)$$

$$r_g = f_{gly} \cdot k_{m,gly} \cdot \left(\frac{S_{gly}}{S_{gly} + K_{S,gly}} \right) \cdot \left(\frac{K_I}{K_I + S_{gly}} \right) \cdot C_{gly}, \quad (2.15)$$

$$r_{AcoD} = f_{SS} \cdot k_{hyd,SS} \cdot S_{SS} \cdot \left(\frac{K_I}{K_I + S_g} \right) \cdot C_{SS} + f_{gly} \cdot k_{m,gly} \cdot \left(\frac{S_{gly}}{S_{gly} + K_{S,gly}} \right) \cdot \left(\frac{K_I}{K_I + S_{gly}} \right) \cdot C_g, \quad (2.16)$$

где је r_i стопа процеса ($\text{mL CH}_4/\text{L/d}$), f_i је биоразградивост супстрата (-), S_i је концентрација супстрата (g VS/L), C_i је однос TCOD/VS , $k_{\text{hyd,SS}}$ константа првог реда стопе хидролизе за канализациони муљ (day^{-1}), $k_{\text{m,gLy}}$ је максимална брзина уноса глицерола (g VS/L/d), $K_{\text{S,gLy}}$ је константа полу-засићења глицерола (g VS day^{-1}), и K_i је коефицијент инхибиције глицерола (g VS/L и представља концентрацију глицерола при којој су стопе уноса смањене на 50% од максималне ($k_{\text{m,gLy}}$). Коначни потенцијал метана (B_0) представља максималну запремину метана која се може произвести из одређеног супстрата (L/g VS) и израчунава се из биоразградивости супстрата (f_i) и односа TCOD/VS супстрата (C_i).

Укупна ефикасност уклањања COD и VS свих косупстрата може се одредити према (Wickham et al., 2016):

$$\text{COD}_{\text{redukcija}} = 100 \cdot \left(1 - \frac{C_{\text{UKr}} - C_{\text{IKr}}}{C_{\text{UPo}} - C_{\text{IKr}}} \right), \quad (2.17)$$

где је C_{UKr} параметар концентрације кодигестираног узорка на крају BMP теста; C_{UPo} је концентрација узорка пре кодигестије; и C_{IKr} је постдигестивна концентрација инокулума. Ефикасност уклањања већа од 100% сугерише на синергијске ефекте између примарног муља и косупстрата током дигестије.

Кључни аспект за процену анаеробне кодигестије је стабилност процеса, која у великој мери регулисана преко неколико параметара, укључујући pH и концентрације интермедијарних производа (нпр. испарљивих масних киселина и NH_4^+ - амонијака). Прва два дана одговарају максималним концентрацијама масних киселина у свим реакторима. Акумулација масних киселина указује на почетак инхибиције за процес метаногенезе. Ипак, микробне заједнице, посебно аутохтона заједница метаногених археја, могу поднети високе концентрације масних киселина у анаеробним системима кодигестије с добрим пуферским капацитетом (Franke-Whittle et al., 2014). Као главни инхибиторни интермедијер у анаеробној дигестији, NH_4^+ може проузроковати озбиљно смањење производње метана при прекораченим граничним концентрацијама. Због велике биоразградивости неких супстрата као што је отпад од хране, кодигестирање са већом стопом органског оптерећења може резултирати инхибицијом NH_4^+ .

Амонијак добијен хидролизом активног муља може пуферисати кисела стања која су последица хидролизе хране (испарљиве масне киселине) у складу са следећом реакцијом:



Објављено је да кисела стања помажу да се повећа растворљивост активног муља убрзавањем хидролизе протеина и угљених хидрата (Н. Yuan et al., 2006). Отпад од хране је високо разградив супстрат за анаеробну дигестију док је канализациони муљ отпорнији на хидролизу. Без редукције испарљивих чврстих честица, пренос масе са органске материје на метан не може се постићи, што може јасно утицати на производњу метана и резултирати знатно нижим приносима метана.

Прорачун рН захтева решавање алгебарских једначина изведених из равнотеже слабих киселина и база, као и баланса наелектрисиња. Дисоцијација киселина и база се такође може сматрати динамичним процесом који се развијају великом брзином. Испарљиве масне киселине су најважнија интермедијарна једињења у анаеробном процесу, јер њихово накупљање доводи до смањења рН, што додатно напреже метаногене бактерије. Хидраулично време задржавања у термофилним условима може бити свега 4-6 дана, док у мезофилним условима оно износи 10-15 дана, мада веће вредности времена задржавања доводе до стабилнијег рада.

3. Теоријске поставке анаеробне ко/дигестије

Узимајући у обзир негативне утицаје депоновања, спаљивања или компостирања отпада од хране на животну средину, анаеробна дигестија је предложена као релативно економична технологија за производњу обновљиве енергије, као и за третман отпада који садржи високи проценат влаге и материјале богате енергијом. Током дигестије, анаеробни микроби претварају различите врсте биомасе и органског отпада у биогаз (60% - 70% метана, 30% -40% угљен-диоксида и трагове других гасова као што су водоник и водоник сулфид), остављајући остатак богат хранљивим материјама, који се може користити за употребу у обради земљишта. У поређењу са многим другим биоенергетским технологијама, анаеробна дигестија може да прими много шири спектар супстрата, чак и оних са високим садржајем влаге и нечистоће, а може се изводити и у великим и малим дигесторима и на свим географским локацијама. Отпад од хране постаје обећавајући супстрат, а његова применљивост се пре свега огледа у високом енергетском садржају, великој количини и широкој доступности. Анаеробна кодигестија се сматра прагматичном методом у решавању тешкоћа повезаних са својствима супстрата и оптимизацијом система у процесима дигестије једног супстрата.

У прецизнијем смислу од раније поменутог, анаеробна кодигестија представља истовремену дигестију хомогене смеше два или више супстрата различитих органских фракција са различитим пореклом и физичко-хемијским композицијама како би се што више искористиле комплементарне карактеристике њиховог састава. Традиционално, анаеробна дигестија је била једносупстратни третман за једнократну употребу. Недавно је постало јасно да је дигестија стабилнија када се у исто време примењује више различитих подлога. Најчешћа ситуација је када се количина главног базног супстрата (нпр. муља отпадне воде) меша и разблажи мањим количинама појединачног или различитог додатног косупстрата. Избор ко/супстрата, његов састав и проценат сваког у мешавини су кључ успеха обзиром да је неопходно:

- добити што бољи хемијски састав ради оптимизације биомасе укључене у анаеробни процес (однос угљеник/азот, рН вредност, итд.);
- избећи инхибицију различитих компоненти (амонијак, испарљиве масне киселине, полупроизводи, итд.);
- оптимизовати производњу метана.

Анаеробна кодигестија показује бољу ефикасност процеса од моно процеса, пружајући комплементарне предности као што су бољи принос биогаза, ширу расположивост хранљивих материја, нижу запремину супстрата, варијабилност супстрата, разређивање токсичности, синергизам, итд. Иако се технологија сваким даном усавршава и стално побољшава, оперативни процес и принос метана зависи од карактеристика сировина које се користе за процес дигестије. Често анаеробна дигестија остатака од хране не испуњава теоретски принос метана од $505 \text{ m}^3 \text{ CH}_4$ по тони редуције испарљиве чврсте материје због: ограничења нутријената (као што су азот, фосфор и у мањем обиму метали); високе акумулације органских киселина; потреба микро хранљивих материја за дигестију испарљивих масних киселина и других токсичних инхибитора (Chakraborty et al., 2017; Kim et al., 2003). Укупна чврста материја и садржај влаге такође су препознати као кључни параметри који могу значајно утицати на процес (Krishnan et al., 2017; Schievano et al., 2010).

Процес анаеробне дигестије зависи од специфичног микробиолошког састава за деградацију биомасе кроз четири главне фазе, односно хидролизу, ацидогенезу, ацетогенезу и метаногенезу. Метаногенеза је ограничавајући корак за лако биоразградиве супстанце. Док хидролиза ограничава стопу биоразградње за сложене органске фракције услед формирања токсичних нуспроизвода као што су сложена хетероциклична једињења и нежељене испарљиве масне киселине. Процес биогазификације веома зависи од услова околине као што су рН вредност, температура, однос C/N и C/P, величине честица, инхибитори и врсте супстрата који се користе. Потребна је оптимална комбинација параметара оперативног процеса како би се избегле неугодности и побољшала ефикасност процеса.

Mata-Alvarez et al., (2000) сведочи о томе да је кодигестија интересантна опција за побољшање приноса анаеробне дигестије чврстог отпада. Тачније, употреба косупстрата у већини случајева побољшава принос биогаза услед позитивне синергије успостављене у дигестору и доприноси снабдевању недостајућих нутријената дигесторском медијуму. Понекад употреба косупстрата може да помогне у успостављању потребне влажности садржаја дигесторске смеше као и каснијој употреби компоста за оплемењивање тла. Међутим, постоје и одређени недостаци косуплементације који углавном подразумевају додатне трошкове за превоз, проблеме настале услед хармонизације прописа и политика везаних за генераторе отпада, услове хигијене, додатних активности везаних за третман итд.

Анаеробна кодигестија са два комплементарна супстрата обезбеђује бољу подршку производњи, бољу дигестивност мешовитог органског отпада и разблаживање токсичних једињења, допуњује неравнотежу хранљивих материја и повећава комерцијалну одрживост процеса. Претпоставка је да кодигестија може сажети бољу варијабилност супстрата и подржати диференцијални микробиом из различитих отпада који би побољшао укупне перформансе дигестора. Још једна предност кодигестије је разблаживање инхибиторних једињења попут сулфата, гвожђа, натријума и амонијака (Koch et al., 2015) и недостизање токсичних нивоа. Низ студија је показао да је одрживост процеса анаеробне дигестије боља код методе кодигестије него код моно методе, нарочито за отпадну храну и канализациони муљ. Међутим, постоје неслагања у мишљењу који је однос најбољи за постизање максималних перформанси система. Различите студије су известиле о различитим опсезима као оптималним за кодигестију.

Еколошке предности преусмеравања отпада од хране са конвенционалних метода одлагања као што су депонија и спаљивање су значајне. Висок садржај воде (обично 80-90% укупне тежине) отпада од хране чини његово спаљивање енергетски интензивним и релативно скупим. Дакле, уклањањем овог отпада из комуналног отпада, може се уштедити простор за одлагање инертних отпадних материјала са знатно мањим утицајем на животну средину током рада одлагалишта и након њиховог затварања. Отпад од хране лако је биоразградив. Као резултат тога, након депоновања, разлагање отпада од хране представља најзначајнији допринос у производњи метана. Према Eriksson et al., (2005) сваки килограм ове врсте отпада може коначно створити до $0,1 \text{ m}^3$ метана. Према томе, „одбегле“ емисије гасова са ефектом стаклене баште од депоновања отпада од хране могу износити $3,1 \text{ Gt CO}_2$ -еквивалента годишње по основу глобалне суме од $1,6 \text{ Gt}$ овог отпада сваке године (FAO, 2013). Поред тога, садржај амонијума (NH_4^+) и хемијске потребе за кисеоником (COD) у одлагалишту депоније директно је повезан са фракцијом органског угљеника, основног чиниоца отпада од хране. Током анаеробне кодигестије, COD се

преноси на метан богат енергијом, док се азот претвара у амонијум у воденој фази и може се ефикасно уклонити у постројењима за прераду и пречишћавање отпадних вода конвенционалним поступцима нитрификације/денитрификације или енергетски штедљивим поступцима уклањања азота, попут деамонификације. Стога, уклањање отпада од хране из материјала за одлагање може умањити ризик од штете по околину услед цурења депонијског филтрата у подземне воде и смањити трошкове управљања одводњавања депоније.



Слика 1. Предности примене процеса кодигестије

Иако је анаеробна кодигестија већ релативно познат и широко примењен процес у третману отпадних вода, канализационог муља и стајског ђубрива, усвајање ове технологије за управљање отпадом од хране и даље се суочава са неколико техничких, економских и социјалних изазова, као што су акумулација испарљивих масних киселина и нестабилност процеса, формирање пене, низак пуферски капацитет и висока цена превоза и обраде. Слика 1 илуструје предности кодигестије кроз финансијску и еколошку перспективу. Њена примена истиче преусмеравање отпада са депонија као високо корисну опцију у оба аспекта, док се приходи депонија кроз таксе смањују. Добит од производње енергије представља предност у финансијском смислу, али и недостатак у погледу заштите животне средине. Са друге стране, поновна употреба отпада доприноси очувању окружења, али уз трошкове набавке.

За анаеробну кодигестију отпада од хране и муља из отпадних вода неопходна је напредна експертиза за одржавање оптималних услова система и омогућавање високог степена производње метана. Идеалан кодигестивни анаеробни процес мора укључивати: карактеризацију остатака од хране и стопу производње отпада, постројења за сакупљање

и одвајање биоразградивог отпада из комуналног чврстог отпада, оптималну технологију за предтретман биоразградивог отпада пре процеса кодигестије, регулисану контролу и конструкцију реактора за жељену манипулацију метаболичких реакција, побољшање квалитета биогаса ради смањења трошкова каснијег пречишћавања и ефикасан план за коришћење дигестата за компостирање (Mata-Alvarez et al., 2014; Sosnowski et al., 2008).

3.1. Стандардни протокол

Дефиниција стандардног протокола представља изазов, јер је процес анаеробне деградације релативно сложен и динамичан систем у којем су микробиолошки, биохемијски и физичко-хемијски аспекти уско повезани. Стручна и истраживачка заједница снажно траже дефиницију заједничког протокола за дефиницију теста биометанског потенцијала (Angelidaki et al., 2009).

Био-хемијски тест метанског потенцијала је пожељна техника за мерење биоразградивости и декомпозиционе стопе органских супстанци. Јефтини и поновљиви тестови био-хемијског потенцијала метана нашироко се користе за процену биодигестибилности, приноса метана, кинетике реакције, степена анаеробне активности, утицаја предтретмана инокулума и ефеката мешања са различитим вискозитетима. Тестови помажу у одређивању биоразградивости и биорасположивости отпадних вода и/или органских супстрата. Информације утврђене овим тестовима корисне су за карактеризацију и процену оптималног дизајна и перформанси процеса анаеробне кодигестије. Поред тога, тестирање може открити могуће механизме синергије између кодигестивних смеша. Системи могу функционисати у два режима рада, континуалном или серијском. Први су системи који раде у непрекидном режиму, док се други пуне у шарже и након завршетка разградње отпада до жељеног степена празне, те остављају са 10-15% дигестираног садржаја као семеном за следећи циклус шарже (секвенцијални шаржни реактори).

3.1.1. Супстрат

Дигестивну подлогу треба окарактерисати што је могуће детаљније. Нарочито треба одредити укупне чврсте материје и испарљиве чврсте материје, хемијску потребу за кисеоником (COD), азот и угљеник. Одређивање хемијске потрошње кисеоника за чврсте хетерогене супстрате увек је тешко и подложно одређеним несигурностима. Затим, важна карактеристика је садржај целулозе, хеми-целулозе и лигнина кога, посебно за енергетске усеве и пољопривредни отпад, увек треба узети у обзир у карактеризацији. То се чини углавном због неразградивости лигнина који не доприноси биометанском потенцијалу супстрата (Buffiere et al., 2006).

3.1.2. Величина честица супстрата

Величина честица има значајну улогу у анаеробној дигестији, нарочито током хидролизе, јер мања величина честице има већу површину за ензимску реакцију. Повећање просечне величине честица у анаеробној кодигестији хранљивог отпада смањује максимални коефицијент брзине искоришћења супстрата. Mshandete et al., (2006) је објавио да ће се смањивањем величине на 2 mm, потенцијална производња метана побољшати за више од 20%, а укупна деградација влакана пораста са 31% на 70%. Уједно, она представља важан параметар у брзини производње биогаса, али не утиче и на крајњу производњу из

датог супстрата. Због тога се величина честица супстрата сматра основним параметром за кинетичка испитивања, а не за одређивање метанског потенцијала.

3.1.3. Инокулум

Инокулум је семенски муљ са засојем микроорганизама одговорних за процес ко/дигестије. Настаје као продукт процеса реактора са муљем, биогасних реактора на бази ђубрива или дигестора са лежиштима муља „широко трофичног“ микробног састава. Да би био подесан за употребу, треба да буде „свеж“, хомоген материјал из кога је уклоњено све осим биомасе (нпр. камење, дрво, итд.). Уз то је неопходно да концентрација инокулума буде већа од концентрације супстрата (у смислу испарљивих чврстих материја), а однос супстрата према инокулуму је један од главних параметара који утичу на резултате анаеробних испитивања (Neves et al., 2004). Релативна запремина инокулума може бити мања у случају да се користи концентрована/густа инокула, као што су грануле које садрже концентровану количину активних микроорганизама. У случају ређих инокула (као што су дигестован стајско ђубриво или муљ из отпадних вода) потребне су већа релативне количине инокулума. Свакако, за успешан процес ко/дигестије, количина инокулума треба да буде довољна да спречи акумулацију испарљивих масних киселина и киселих услова.

Инокулум би требало да буде „свеж“ од било које врсте активног анаеробног реактора, нпр. реактора са муљем, биогасних реактора на бази ђубрива или дигестора са лежиштима муља „широко трофичног“ микробног састава, како би се осигурало да се различити супстрати не би суочили са било каквим ограничењима. Требало би да буде хомоген материјал из кога је уклоњено све осим биомасе (нпр. камење, дрво, итд.). Према томе, концентрација инокулума увек треба да буде висока у односу на концентрацију супстрата (у смислу испарљивих чврстих материја), а однос супстрата према инокулуму треба препознати као један од главних параметара који утичу на резултате анаеробних испитивања (Neves et al., 2004). Релативна запремина инокулума може бити мања у случају да се користи концентрована/густа инокула, као што су грануле које садрже концентровану количину активних микроорганизама, док су много веће релативне количине инокулума потребне у случају ређих инокула као што су дигестован стајско ђубриво или муљ из отпадних вода. У сваком случају, количина инокулума треба да буде довољна да спречи акумулацију испарљивих масних киселина и киселих услова.

3.2. Фазе анаеробне кодигестије

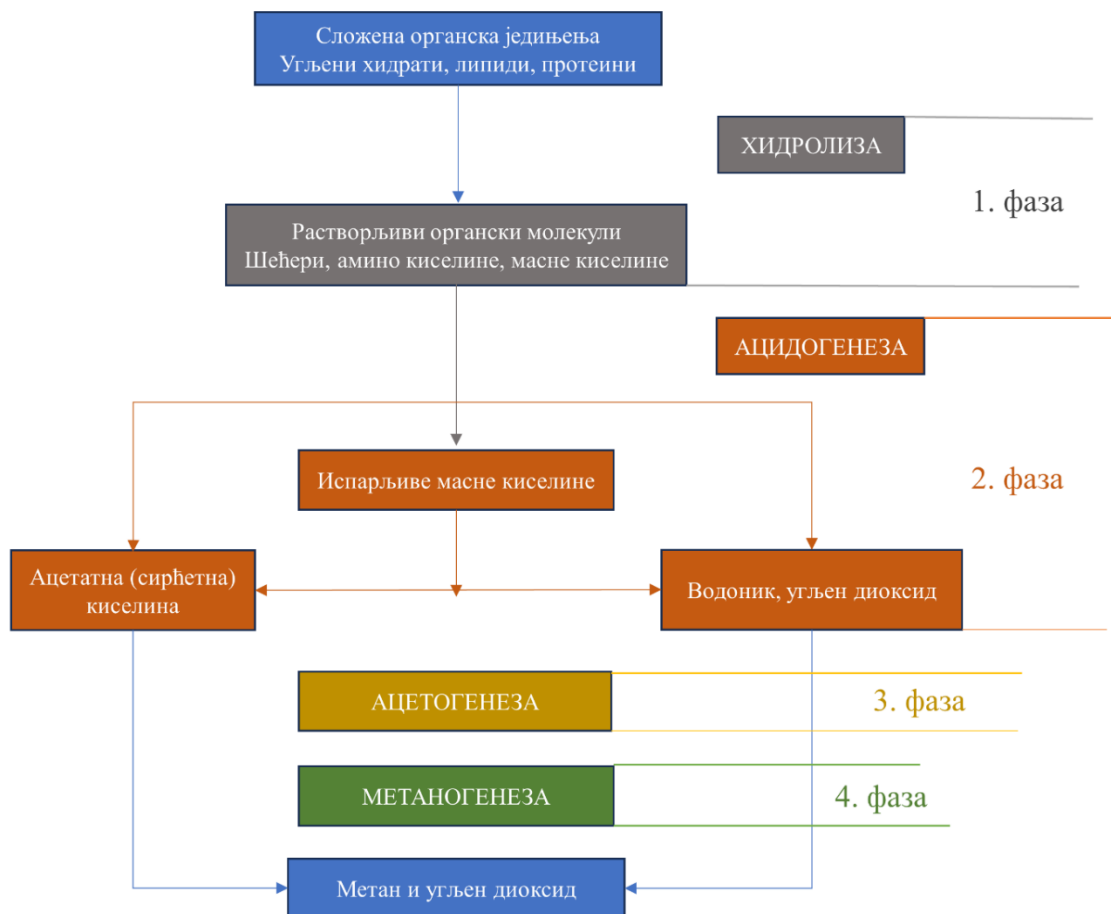
Отпадна храна не садржи само молекуларну органску материју, већ садржи и друге елементе у траговима. Процес анаеробног дигестирања представља интензивно поље истраживања пошто је органска материја у отпадној храни погодна за анаеробни раст микроба (L. Zhang & Jahng, 2012). У суштини, она је биолошки процес у којем биодеградација и стабилизација сложених органских материја у одсуству кисеоника са конзорцијумом микроба доводи до стварања енергетски богатог биогаса. У већини студија, процес анаеробног дигестирања се углавном дели на четири корака: хидролизу, ацидогенезу, ацетогенезу и метаногенезу. Према Molino et al., (2013), анаеробни процес се дели на три корака: хидролизу, ацидогенезу и метаногенезу. Међутим, обе поделе обухватају исте процесе.

3.2.1. Хидролиза

Хидролиза је хемијска реакција која се заснива на распаду молекула хемијских једињења на два мања фрагмента под утицајем контакта са водом или воденом паром. Сложени органски молекули попут протеина, полисахарида и масти претварају се у једноставније попут пептида, сахараида и масних киселина (Слика 2) помоћу ексо-ензима попут целулазе, протеазе и липазе произведене од хидролитичких и ферментативних бактерија. Крајњи производи су растворљиви шећери, аминокиселине и глицерол и више карбоксилне киселине (Ostrem, 2004). Свеукупна реакција је представљена следећом једначином:



Хидролиза је релативно спор процес и генерално ограничава укупну реакцију. Целокупну конверзију полимера у растворљиве мономере катализују ензими познати као хидролазе или лиазе попут естераза, гликозидаза или пептидаза. Главне класе анаеробних бактерија које разграђују целулозу укључују *Bacterioides succinogenes*, *Clostridium lochhadii*, *Clostridium celobi- oporus*, *Ruminococcus flavefaciens*, *Ruminococcus albus*, *Butyrivibrio fibrosolvans*, *Clostridium thermoculum*, *Clostridium stercorarium*, и *Micromonospora bispora*. Хидролизу врши група релативних анаеробних бактерија из родова попут *Streptococcus* и *Enterobacterium*.



3.2.2. Ацидогенеза

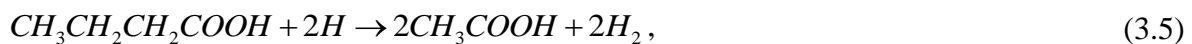
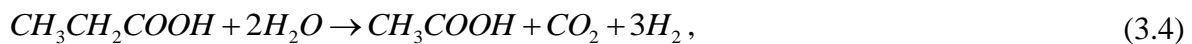
У ацидогенези, производ хидролизних пептида, сахара и масних киселина претвара се у једноставније молекуле који имају мање молекулске масе као алкохолне органске киселине, угљен диоксид, водоник и амонијум. Присуство кисеоника и нитрата сматра се токсичним и инхибира анаеробни процес. Дакле, заступљеност бактерија које уклањају кисеоник је од виталног значаја за омогућавање анаеробних услова. Током процеса ацидификације, рН вредност се смањује на 4 (Krishna & Kalamdhad, 2014). Такође се производе нуспродукти попут амонијака и водоник сулфида (Слика 2, степен 2). Укупна реакција представљена је следећим једначинама:



Бактерије киселинске фазе које припадају факултативним анаеробима користе кисеоник који се случајно уноси у процес, стварајући повољне услове за развој обавезних анаероба следећих родова: *Pseudomonas*, *Bacillus*, *clostridium*, *Micrococcus* или *Flavobacterium*.

3.2.3. Ацетогенеза

У ацетогенези, производи ацидогенезе се претварају у сирћетну киселину, водоник и угљен диоксид помоћу ацетатних бактерија (Слика 2, степен 3). Хомоаутотрофна ацетогенеза производи ацетат од водоника и угљен диоксида. Свеукупне реакције су приказане као:



Ова три корака су заједно позната као кисела ферментација. У овом процесу, органска материја није уклоњена из течне фазе, али се претвара у супстрат за даљи процес метаногенезе (Krishna & Kalamdhad, 2014). У овом процесу, ацетатне бактерије укључујући оне из родова *Syntrophomonas* и *Syntrophobacter*, претварају производе киселе фазе у ацетате и водоник који могу користити метаногене бактерије. Бактерије попут *Methanobacterium suboxydans* рачунају на разлагање пентанонске киселине на пропионску, док *Methanobacterium propionicum* рачуна на разградњу пропионске киселине до сирћетне киселине.

3.2.4. Метаногенеза

У последњем кораку анаеробне дигестије - метаногенези, производи ацетогенезе претварају се у метан помоћу две групе микроба познатих као ацетокластици и метаногени који користе водоник. (Слика 2, степен 4). Ацетокластични метаногени редукују ацетат у угљен диоксид и метан. Хидрогенски метаногени претварају водоник и угљен диоксид у метан. Највећа количина метана (70%) се производи преко осетљивијег и споријег ацетотрофног пута. Метаногени су најосетљивија група микроорганизама у варијационом ланцу, узимајући у обзир промене у условима

дигестије. Ово је углавном последица њихове споре стопе раста. Сходно томе, услови анаеробних процеса дигестије су обично оптимизовани за метаногене. Садржај метана у мешавини биогаза зависи од биомасе, посебно од оксидативног стања угљеника који се налази у сировинама. Што је угљеник редукованији, већи је садржај метана у добијеном биогазу. Целокупну реакцију производње метана описују следеће хемијске једначине (Kossmann et al., 1988):



Током процеса формирања метана ко-ензими М и Ф420 играју важну улогу, тачније конвертују угљен моноксид и формирају CH_4 . Даље, ко-ензим М подстиче и трансформацију ацетата и карбонилне групе током метаболичког процеса формирања метана (Appels et al., 2011). Примери метаногена који се налазе у свим процесима анаеробног дигестирања су *Methano bacterium*, *Methano thermobacter*, *Methano brevis-bacter*, *Methano sarcina* и *Methano saeta* (Liu et al., 2009).

Конверзије сложених органских једињења у CH_4 и CO_2 могуће су захваљујући синергији четири различите групе микроорганизама и приказане су у Табели 8. Ти микроорганизми се могу сматрати примарним ферментационим бактеријама, секундарним ферментационим бактеријама (синтрофне и ацетогенске бактерије) и два типа метаногена који припадају домену Archaea. Ови микроорганизми се јављају у природном окружењу и испуњавају различите улоге током процеса анаеробне деградације отпада.

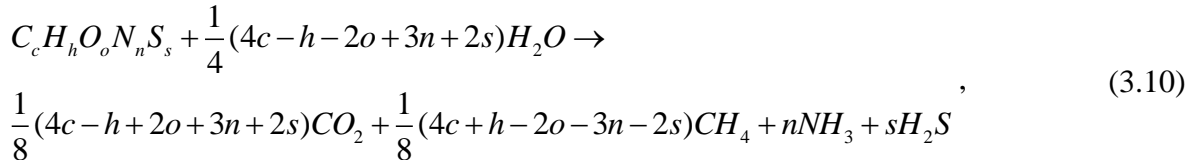
Табела 8. Конверзије комплексних органских једињења у CH_4 и CO_2 од стране четири различите групе микроорганизама

Редни број	Микроорганизми	Донор електрона	Прималац електрона	Производ	Тип реакције
1	Methanogenic bacteria	Органски угљеник	Органски угљеник	CO_2	Ферментација
2	Syntrophic bacteria	Органски угљеник	Органски угљеник	H_2	Ацидогенеза
3	Acetogenic bacteria	Органски угљеник/водоник	Угљен диоксид	CH_3COOH	Ацидогенеза
4	Methanogenic bacteria	Органски угљеник/водоник	Угљен диоксид	CH_4	Метаногенеза

Синтрофија је облик симбиозе две метаболички различите групе бактерија, што омогућава деградацију различитих супстрата. Међу метаногеним микроорганизмима можемо разликовати психро, мезо и термофилне микроорганизме. Мезофилне и термофилне бактерије показују високу активност у распону температура 28-42°C, односно 55-72°C. До сада није пронађена анаеробна психрофилна бактерија која би показала активност на температури нижој од 15°C. Температура је веома значајна за метаногене бактерије због ограничене отпорности њихових ензимских структура. Метаногене бактерије обично се развијају под инертним условима, са рН вредношћу околине од 6,8 до 7,2. Ово, међутим не значи да се метаногенеза не јавља у киселим или алкалним срединама. Метаногени који растављају ацетате (*Methanosarcina barkeri* and *Methanosarcina* sp.) су изоловани из окружења са рН вредношћу приближно 5, док су

метилотрофни и водоник-оксидативни метаногени пронађени у изразитом алкалним екосистемима. Метаногене бактерије припадају хемолитотрофима јер су способне да користе угљен моноксид као извор угљеника.

Генеричка формула која описује укупну хемијску реакцију анаеробног ферментационог процеса органских једињења и која се може користити за предвиђање производње биогаса изгледа овако:



3.3. Примена канализационог муља у процесу ко/дигестије

Канализациони муљ је примарни отпад који настаје у постројењу за пречишћавање отпадних вода, а карактерише га велика концентрација органске материје, хранљивих материја, тешких метала и патогена. Због тога је неопходно применити третман пре енергетске валоризације или коначног одлагања. Трошкови управљања канализационог муља су обично високи и достижу до 50% укупних оперативних трошкова ППОВ. Пречишћавање отпадних вода је од виталног значаја за заштиту животне средине, али је и енергетски интензивна активност. Пречишћавање комуналних отпадних вода чини око 3% глобалне потрошње електричне енергије и 5% глобалне емисије гасова са ефектом стаклене баште. Стога није изненађујуће да је индустрија отпадних вода активно истраживала могућности да се крене ка енергетски неутралном раду (Nghiem et al., 2017).

Муљеви из отпадних вода и органски отпад се могу стабилизovati у анаеробним и аеробним процесима. Предност анаеробног третмана отпада је у томе што се биогас формира током процеса деградације (Aleksić et al., 2022). Уместо потрошње енергије која је уобичајена карактеристика аеробних процеса, анаеробна дигестија је праћена производњом биогаса који се може искористити као извор енергије. За разлику од депоновања, сагоревања или компостирања, анаеробна дигестија је једини метод за третман отпада који испуњава захтеве одрживости путем враћања енергетског садржаја отпада у облику метана и садржаја хранљивих материја користећи отпад као ђубриво на пољопривредном земљишту.

Канализациони муљ се одваја путем конвенционалних метода биолошке обраде: оксидационо језеро, аеробна лагуна, процес активног муља, секвенцијални шаржни реактор, итд., док се комунални чврсти отпад одлаже, такође путем конвенционалних биолошких метода: аеробно компостирање, метода верми-компостирања, процес метанизације итд. Муљ и отпад се третирају одвојено, што подразумева два различита постројења за третман, стога су две капиталне инвестиције и посебни трошкови укључени у ове процесе. За рад и одржавање потребна су и два система надгледања. Табела 9 даје преглед параметара појединих кодигестивних експеримената.

Табела 9. Примери кодигестије са различитим органским косупстратима (Luste, 2011)

Кодигестивни материјал	Темп.	HRT, d	OLR	CH ₄	VS - уклањање
Садржај дигестивног тракта свиња и крава / флотација јаловине и канализационог муља (1: 3)	37°C	a)17 б)15	a) 2,9 б) 1,5 kg TS/m ³ /d	a) 230 б) 320 m ³ /t TS	a) 61% б) 55%
Прехрамбени индустријски отпад (талог масти, пекарне, млечни производ и млински отпад) и муљ канализације (1: 2)	35°C	13-20	1,6-1,9 kg TS/m ³ /d	390 m ³ /t VS	/
Кланица и прехранбени индустријски отпад са великим стајњаком (1: 3)	35°C	30-36	2,6 kg VS/m ³ /d	560-680 m ³ /t VS	/
Органски комунални отпад и муљ канализације (1: 3)	a) 36°C б) 56°C	a) 17 б) 38	a) 3,1 б) 1,5 kg TS/m ³ /d	a) 230 б) 190 m ³ /t VS	/
Садржај дигестивног тракта, крви, ђубриво и биљни отпад (1: 3)	35°C	30	1,8 kg VS/m ³ /d	270-350 m ³ /t VS	51-67%
Комунални биолошки отпад и крављи стајњак (1:4)	a) 35°C б) 55°C	a,б)20	2,2-2,7 kg VS/m ³ /d	210-290 m ³ /t VS	a,б) 31-48%
Исецкани енергетски усеви и сточни стуб (3: 7)	30°C	20	2,0 kg VS/m ³ /d	210-270 m ³ /t VS	33-43%
а) Желудачни отпад + муљ отпадних вода (1:3); б) Муљ и сточни стајњак (1:3)	35°C	/	/	a) 170 б) 180 m ³ /t VS	a) 75% б) 57%

Изнутрице перади, садржај дигестивног тракта и органска фракција комуналног отпада (1: 5) и воде	35°C	a) 36 b) 25	a) 2,56 б) 3,7 kg TS/m ³ /d	300-500 m ³ /t TS	80-83%
Отпадни производи (кланице, фармацеутски, Индустрија хране и напитака, дестилерија), биолошки састојци и канализациони муљ или сточни стајњак (1: 6)	30°C	12-60	1,1-4,5 kg TS/m ³ /d	300-1400 m ³ /t VS	/

а) мезофилни б) термофилни режим

Због повећаних приноса биогаза, кодигестија биолошких отпадака заједно са канализационим муљем у постојећим комуналним дигесторима може знатно смањити трошкове третмана отпадних вода. У Данској, Немачкој и Швајцарској бележи се више успешних примера из области пречишћавања отпадних вода, где је изграђено неколико нових постројења за кодигестију, намењених комбинованом третману муља из отпадних вода и отпада од хране (Iacovidou et al., 2012). Типичне количине додавања косупстрата у дигесторима муља из отпадних вода су између 5-20% при чему се продуктивност биогаза повећава за 40-200%. Ипак, уколико се кодигестија врши на постојећим ППОВ потребно је инсталирати додатну опрему за прераду и пост-третман.

Што се тиче потрошње енергије за биолошко пречишћавање отпадних вода, креће се у опсегу од 20 до 30 kWh по еквиваленту становника годишње (Bodík & Kubaská, 2013). С друге стране, обзиром на тренутна инжењерска ограничења, поновна производња енергије анаеробном дигестијом муља отпадних вода је свега око 15-18 kWh по еквивалент становнику годишње. Другим речима, под оптималним условима, постројења за пречишћавање и прераду отпадних вода могу потенцијално да постигну до 65% енергетске самодовољности, у потпуности користећи свој муљ за повратак енергије (Jepisek, 2012). У пракси, типична постројења за пречишћавање отпадних вода тренутно могу надокнадити 20–30% потрошње енергије (McCarty et al., 2011). Дакле, одржив и прагматичан приступ је кодигестија комуналног органског отпада у комбинацији са комуналним муљем, која не само да омогућава да прерадне станице буду енергетски неутралне, већ и смањују трошкове управљања комуналним органским отпадом (Šušteršič et al., 2023).

3.4. Отпад од хране као косупстрат у процесу ко/дигестије

Отпад од хране може да потиче од припреме хране или може да буде воћно-повртни отпад. Углавном је окарактерисан као лако разградиви, са високим садржајом влаге, ниским рН и високо растворљивим органским састојцима, који могу дати већи садржај енергије по сувој маси (Dhar, 2016). То значи да је отпад од хране богат енергетским садржајем који може значајно побољшати принос биогаза.

Отпадна храна се наводи као сировина и укључује три главне категорије:

- (1) Отпад од хране из хотела, ресторана, кантина и компанија.
- (2) Кухињски отпад из домаће и комерцијалне кухиње, кафана и ресторана.
- (3) Воће и поврће од дистрибутера и са пијаца.

(1) и (2) се употребљавају наизменично и користе се за описивање отпада који потиче са одређених места, попут универзитетске мензе. Дефиниција за њих није стандардизована те је термин коришћен произвољно у многим студијама. Познато је да састав отпада од хране варира географски и сезонски са биометанским потенцијалом од 0,440 до 0,480 m³/kg VS додатог. (3) долази из сектора производње, индустрије прераде и пратеће индустрије као и домена тржишта, и често га карактерише висок садржај лигноцелулозе.

Отпадна храна има већи биометански потенцијал међу органским отпадом. Као сировина нуди неколико предности, укључујући високу биоразградивост, висок анаеробни потенцијал и високу разградивост испарљивих чврстих супстанци (S. Wang et al., 2014). У монодигестији, храна се користи као једини супстрат при ниској стопи органског оптерећења како би се постигло минимално време задржавања и стабилна производња биогаза. Високо органско оптерећење отпадом од хране повезано је са успоравањем процеса услед накупљања киселине, вишком концентрације инхибиторних једињења (нпр. амонијака) и неравнотежом хранљивих састојака (Dhar, 2016).

Угљени хидрати су уобичајена компонента свих ко/супстрата. Отпад од хране је високо обогаћен различитим шећерима, који се разграђују кроз ацидогенезу како би створили испарљиве масне киселине. Високе концентрације шећера могу увећати концентрацију масних киселина у дигестору и смањити рН. Сви супстрати који потичу од биљака богати су угљеним хидратима. Међу њима, скроб је уобичајено присутан у пиринчу, тестенини и кромпиру. Разграђује се у систему производње биогаза прилично лако. Насупрот скробу, неки други угљени хидрати нису лако разградиви. Нпр. лигноцелулозни материјали отпорнији су на нападе микроба што успорава закисељавање. Органски отпад попут отпадака из кланица, отпада са фарми и остатка из индустрије алкохола има огромну концентрацију протеина. Кућне отпадне воде и отпад од хране садрже мање протеина. Супстрати богати протеинима могу произвести релативно велике количине метана у процесима добијања биогаза. Када се протеини разграде ослобађају се амонијум јони. Ови јони су снажни инхибитори метаногених микроба. Амонијак такође може инхибирати активност микроба када се јави у високим концентрацијама. Одабиром одговарајућих супстрата и одговарајућег C/N односа овај проблем се може умањити. Обично, храна превладава са високим односом, док је муљ показао низак опсег C/N (6–9), који се може побољшати циљаним мешањем (Awe et al., 2017). Даље, органски материјали са високим садржајем масти користе се за високу производњу биогаза јер су лако разградиви. Триглицериди се разграђују у дуголанчане масне киселине и глицерол. Међутим, високе концентрације липида могу створити проблеме попут блокаде,

адсорпције на биомасу и инхибиције микроба у анаеробним дигесторима. Више масне киселине такође могу да спрече активност анаеробних микроорганизама и учине овај процес нестабилним (Salakkam & Webb, 2015). Поред тога, при високим температурама, масне киселине могу проузроковати формирање пене. За правилну равнотежу хранљивих материја и обогаћење процеса микроорганизама, материјали богати угљеним хидратима се мешају са материјалима богатим масноћама, који повећавају брзину стварања биогаза.

Састав отпадне хране се разликује од прехранбених навика и елементарних композиција изражених у виду расположивог угљеника, водоника, азота, кисеоника и сумпора који указују на количину угљеника доступног у остацима хране, што је и чини биоразградивом. Отпад од хране показао је варијације у погледу броматолошке анализе, где је саопштено да су угљени хидрати заступљени између 11,8 и 74%, протеини су у опсегу 13,8-18,1%; а липиди 3,78-33,72% са 16,7-30,9% укупних чврстих материја и 15,3-26,4% испарљивих честица (Xu et al., 2014). Принос биогаза за монодигестију прехранбеног отпада био је 0,27-0,642 m³ CH₄/kg VS, а за кодигестију прехранбеног отпада са другим супстратима 0,272-0,859 m³ CH₄/kg VS (Bong et al., 2018). Велики број аутора сведочи да се метански потенцијал било које врсте отпада од хране налази у распону од 0,3-1,1 m³ CH₄/kg VS додатог, углавном више од осталих дигестивних супстрата, попут лигноцелулозне биомасе, стајског ђубрива и муља из отпадних вода.

При дигестији липидне фракције повећава се принос CH₄ од 0,7-1,01 g/L VS, али је због њихове структурне сложености потребно дуже време дигестирања (50-65 дана) (Koch et al., 2015), док дигестија протеина и шећера захтева релативно мање ретенционо време од 15-25 дана. Међутим, стопа производње метана из наведених типова једињења у опсегу је од 0,42-0,50 g/L VS и 50% је мања од дигестије липида. Анаеробна кодигестија канализационог муља и остатака од хране богате поврћем ће повећати садржај калијума (K⁺), који може инхибирати процес дигестије, док кодигестија хране богате протеинима може да обезбеди завидни баферски капацитет. Такође, висок проценат угљених хидрата може обезбедити регулисање односа C/N у дигестору, који смањује ризик од инхибиције амонијаком (Chiu & Lo, 2016). Штавише, примећено је да већи садржај биоразградивог отпада од самог муља може довести до спречавања инхибиције амонијаком због доступности виших угљеничних једињења у дигестору.

Висок садржај липида и већи садржај протеина у неким истраживањима доводе до веће производње биогаза и садржаја метана. Yong et al., (2015) су пријавили најнижи садржај протеина и липида (14,03% и 25,25%), али највећи садржај угљених хидрата (33,22%) у поређењу са истраживањима Wang et al., (2014) који пријављују 33,82% липида; 16,88% протеина и 21,6% угљених хидрата у својим експериментима. Први је имао 0,26 m³ CH₄/kg VS производње, док је код другог била 0,7 m³/kg VS, што илуструје енергетски потенцијал са високим садржајем липида. Међутим, X. Liu et al., (2012) утврдили су да је укупно 16,5% липида побољшало производњу биогаза без инхибиције процеса током анаеробне кодигестије отпадне хране и муља отпадних вода. Стога, отпад од хране богате липидима и лако разградивим угљеним хидратима може постићи високе приносе метана. Супротно томе, отпад од хране с високом лигноцелулозном фракцијом и ниским садржајем липида, попут остатака воћа и поврћа и пивског отпада, има нижи потенцијал метана од око 0,16–0,35 m³ CH₄/kg VS.

Концентрација липида у дигестивном супстрату може имати утицаја и на принос и на састав биогаза. Истраживачи су проучавали ефекат концентрације липида током

анаеробне кодигестије са активним муљем. Производња биогаза значајно се повећала када је концентрација липида била нижа од 60% на основу испарљивих чврстих материја, са односом масне киселине/алкалност од 0,2-0,6. Максимални принос биогаза био је 0,706 m³/kg VS са 64% CH₄. При високим оптерећењима липида са концентрацијама преко 65%, pH је пао испод 5,2 са односом испарљиве киселине/алкалност од 2,0; а произведени биогаз су углавном чинили H₂, CO₂ и ацетат. CH₄ није произведен јер су метаногенезу инхибирале више масне киселине, посебно олеинска киселина. Акумулација ацетатне киселине погодује ацетокластичној метаногенези која повећава производњу CO₂ али смањује производњу метана.

Липид има највиши теоријски биогазни и биометански потенцијал као јединствени супстрат. За време анаеробне кодигестије, откривено је да преоптерећење липидима инхибира разградњу угљених хидрата и протеина. Највећа разградња шећера и протеина забележена је када се целулоза користи као косупстрат, а потом биљно уље. Висок проценат липида може проузроковати неуспех процеса формирањем уљаних биофилмова и апсорпцијом микробних ћелија тако инхибирајући деловање микроба на разградњу органске материје и производњу биогаза. То заузврат утиче на функције ванћелијских ензима и брзину хидролизе. Студија је показала да је повећана концентрација липазе довела до појачане хидролизе липида, али накнадна инхибиција њихове даље разградње и процеса метаногенезе јавила се услед формирања дуголанчаних масних киселина (Cirne et al., 2007).

Анализа за карактеризацију ове врсте отпада разликује се међу студијама, али може се генерално поделити у две групе. Параметри групе 1 укључују основна физичка својства као што су TS, VS, TS/VS, pH и C/N однос. Параметри групе 2 укључују био-хемијска својства као што су укупни амонијачни азот, хемијску потрошњу кисеоника, садржаје угљених хидрата, протеина, липида и целулозе. Поређење ових својстава кроз различите студије је компликовано због два главна разлога. Прво, нису анализирани сви параметри и друго, аутори су извештавали о параметрима користећи различите јединице.

Садржај азота игра значајну улогу на стабилност процеса ко/дигестије јер хидролиза супстанци богатих азотом ослобађа супстанце које могу пуферисати испарљиве масне и органске киселине из хидролизе органске материје. Остаци меса и месних прерађевина могу се увести као извор азота, доприносећи пуферским системом амонијака из хидролизе протеина.

Однос угљеника и азота (C/N) органских материјала утиче на читав процес анаеробне кодигестије. Широм света, остаци хране углавном садрже отпад од поврћа, житарица, воћа, меса и костију са C/N односом 11,1-36,4. Генерално, отпадну храну карактерише висок C/N количник, док канализациони муљ карактерише ниски однос C/N (6-9) који се може побољшати до опсега 6-15 уз мешање (H. Wang et al., 2015). Производња метана додавањем биоразградивог отпада у муљне дигесторе побољшава однос C/N и кинетичку реакцију тако да анаеробна дигестија бива практична и економски изводљива. Оптимални C/N однос у процесу ферментације је приближно 20-30 и погодан је за перформансе дигестора, док однос ≥ 30 ремети рад дигестора због недостатка хранљивих материја, које накнадно утичу на микробне активности и показују нижу стопу уклањања супстрата. Међутим, ако је однос $C/N \leq 6$, он негативно утиче на процес и резултира ниским нивоом угљеника и високом концентрацијом амонијака, даље инхибирајући раст хидрогенотрофних метаногена (Fotidis et al., 2014).

Мешање са целулозним отпадом је један од начина за поспешивање процеса кодигестије иницијално нарушене ниским односом C/N и високом биоразградивошћу. Значајно је да је биомаса алги, представљена микро и макроалгама, важно поље истраживања. Мешање отпада од хране и картонског амбалажног отпада са ниским садржајем азота може побољшати споменути однос тако да довољан капацитет пуфера осигурава стабилно окружење за биоразградњу чврстих материја у анаеробном систему када рН нагло падне као резултат брзе хидролизе отпадне хране. Додавање органског материјала са оптималним односом угљеник/азот, укључујући угљеник лако разградивог дела и искључујући угљеник који није посебно подложен деловању микроорганизама, доводи до повећања производње биогаза за 20% у поређењу с реактором без додавања азота који пати од његовог недостатка (García-Peña et al., 2011).

У погледу расположивости хранљивих материја популарно је истражен утицај азота било у облику укупног амонијачног или укупног Кјелдал азота. Оба могу довести до инхибицијске концентрације NH_3 или NH_4^+ , а доминантна врста зависи од рН. Различите студије су показале различит инхибиторни ниво азота. Инхибиторна концентрација амонијака у метаногенези још увек је двосмислена. Sheng et al. (2013) приметили су смањење за 50,8% приноса CH_4 када је концентрација амонијачног азота изнад 1,54 g/L. У студији утицаја амонијака на дигестију отпада од хране (Ariunbaatar et al., 2015), пријављен је пад од 31-35% у производњи биометана када је концентрација амонијачног азота била изнад 0,85 g/L. Према истраживањима, инхибиција се дешава када је укупна концентрација амонијака 1200 mg/L, док су поједини експерименти показали да почиње са 650 mg/L. У литератури је пријављен широк распон инхибицијских концентрација амонијака - између 1,7 и 14 g NH_3/dm^3 .

Присуство и концентрација хранљивих материја су критични за производњу биогаза и стабилне перформансе дигестора. Експериментима је потврђено да је повећање удела био отпада праћено постепеним порастом амонијачног азота - мереног у течной фази. Код ове врсте отпада, амонијак углавном долази од разградње протеина и сматра се главним фактором који утиче на стабилност процеса (Kuglarz & Mrowiec, 2007). Иако присуство амонијака може пуферисати закисељавање повећањем рН вредности, забележено је да је производња биогаза на рН 7 била већа за 41,3% у односу на рН 8. С друге стране, вишак слободног амонијака може инхибирати ензиме који синтетишу метан смањењем производње биогаза за 30-50%. Штавише, то може створити неравнотежу протона и недостатак калијума, узрокујући лизирање ћелије тј. распадање њене мембране. Иако је показано да високе концентрације амонијака резултирају оперативним тешкоћама у дигесторима (Табела 10), такође се наводи да се микроорганизми могу временом прилагодити вишој концентрацији слободног амонијака. Зато је тешко предвидети прецизну концентрацију амонијака у којој се може догодити да процес не успе или да се јави било каква нестабилност.

Табела 10. Утицај концентрације азота на процес дигестије

Концентрација амонијачног азота [mg/dm ³]	Ефекат
50÷200	Стимулативни
200÷1.000	Неутрални
1.500÷3.000	Инхибициони
>3.000	Токсични

Други важан показатељ стабилности је однос испарљиве масне киселине/алкалност. Верује се да вредност односа изнад 0,4 инхибира активност метаногена. Концентрација и састав испарљивих масних киселина су показатељи метаболичког статуса система анаеробне дигестије и повезани су са вредностима рН. При ниском рН доминантна једињења су ацетат и бутират који инхибирају метаногенезу.

Предтретман за смањење величине честица супстрата је широко распрострањена пракса у којој повећање контактне површине омогућава бољу интеракцију микроба и хране ради ефикасне употребе. Смањење величине честица утиче на радне параметре процеса дигестије, доприноси повећању брзине коришћења супстрата (хидролизе) и увећава растворљивост хемијске потребе за кисеоником. Механичка обрада је важна за третирање отпада од хране који је богат целулозним материјалом (нпр. поврће).

Главно ограничење монодигестије хране настаје због накупљања киселина које захтевају додавање извора богатог протеинима да би се повећао пуферски капацитет. Лигноцелулозни отпад побољшава систем својом споријом биоразградивошћу и спречавањем брзог закисељавања које настаје као последица брзе хидролизе лако разградивог органског материјала. Студије такође показују да незнатно повећање липида може повећати производњу биогаса, под условом да разградња липида не инхибира разградњу угљених хидрата и протеина.

У претходним студијама, различити односи биоразградивог отпада и канализационог муља су били кодигестирани за бољи принос метана, што је резимирано у Табели 11. Студија Mehariya et al., (2018) показује максимално 215 mL CH₄/g VS под односом биоразградиви отпад/муљ 1:4, што је 85,3% већи принос метана у односу на монодигестију само остатака од хране. Такође је примећено да однос мешања 1:1 (V/V) органске фракције (углавном остаци хране) комуналног чврстог отпада и канализационог муља побољшава производњу метана за 47,2% (365 mL CH₄/g VS), углавном због побољшаног C/N односа (Cabbai et al., 2013). Поред односа супстрата, суплементација микронутријената такође представља подршку за већу ефикасност процеса. Неке студије су показале да допуњавање гвожђа побољшава стабилност процеса и брзину производње метана за 18-39% током моно и кодигестије остатака од хране ((Agiunbaatar et al., 2016; Zhang et al., 2015). Уочено је да допуњавање елементима у траговима стабилизује процес анаеробне кодигестије побољшањем ензимске активности (Cheong & Hansen, 2007; Zhang & Jahng, 2012).

Одрживост процеса анаеробне дигестије постаје знатно боља са применом процеса кодигестије у поређењу са монодигестијом, посебно за отпадну храну и канализациони муљ. Међутим, постоје различите теорије који су односи најбољи за постизање максималних перформанси система, тј. различите студије извештавају о различитим односима као оптималним. Према томе, за одређивање најбољег односа супстрата потребна су додатна истраживања која би проучавала укупни чврсти и испарљиви садржај материје или C/N однос супстрата, који представљају важан критеријум за сваки специфични случај.

Табела 11. Ефекат различитог односа биоразградивог отпада и канализационог муља из отпадних вода током процеса анаеробне кодигестије (Mehariya et al., 2018)

Супстрат	Однос мешања	Температура	Тип реактора	Тотална чврста супстанца (VS)	C/N однос	Принос метана (mL CH ₄ /g VS)	Побољшање продукција биогаса (%)
Остаци хране/муљ	20:80 (VS)	35°C	лаб. обим	2,01%	8,2	157	35,3
Остаци хране/муљ	50:50 (VS)	35°C	лаб. обим	2,8%	10,5	215	85,3
Органска фрак./активни муљ*	16:84 (VS)	Мезофилна	пун обим	4,5%	/	170	21,0
Органска фрак./активни муљ*	41:59 (VS)	Мезофилна	пун обим	9,6%	/	280	97,0
Органска фрак./активни муљ*	25:75 (V)	37°C	лаб. обим	24,5 g/dm ³	/	439	38,1
Органска фрак./активни муљ*	10:90 (V)	37°C	лаб. обим	3,2%	13,2	293	18,1
Органска фрак./активни муљ*	50:50 (V)	37°C	лаб. обим	2,5%	11,1	365	47,2

*органска фракција комуналног чврстог отпада

Чине се огромни напори у циљу изградње система за сакупљање отпада из домаћинства који је довољно „чист“ да се третира у постројењу за биогас. Третман у постројењу за биогас се може успоставити само ако систем за сакупљање гарантује добар квалитет отпада, у смислу ниске контаминације пластиком и инертним материјалима. Потрошачи, с друге стране, сматрају раздвајање отпада, посебно на почетку система за раздвојено сакупљање отпада, као оптерећење због проблема који се могу јавити са настанком непријатних мириса. Они ће се трудити да правилно сакупљају отпад само ако знају да је цели концепт третмана добро организован и да је разумније одвајати отпад него га третирати у постројењу за спаљивање. Стога, позивање на потрошачеву еколошку свест је често први начин уверавања потрошача о предностима одвајања отпада.

3.5. Параметри анаеробне кодигестије

Неколико чинилаца може утицати на перформансе анаеробне дигестије и производни потенцијал за биогас. У оквиру овог потпоглавља биће укратко описани фактори и карактеристике процеса.

3.5.1. pH

pH вредност садржаја дигестора је важан индикатор перформанси и стабилности анаеробног процеса. У добро уравнотеженом анаеробном процесу дигестије готово сви

производи метаболичког стадијума константно се претварају у следећи производ без значајне акумулације посредних производа (као што су различите масне киселине) које би изазвале пад рН.

Многи аспекти сложеног микробиолошког метаболизма су под великим утицајем рН варијација у дигестору. Иако се при рН 5,0 може јавити прихватљива ензимска активност бактерија које формирају киселину, метаногенеза се наставља само када се рН одржава у неутралном распону. Већина анаеробних бактерија укључујући метаногене бактерије функционише у опсегу рН од 6,5 до 8, оптимално на рН од 6,8 до 7,6; док брзина производње метана може да се смањи ако је рН нижи од 6,3 или већи од 7,8 (Nayono, 2009).

Једностепена дигестија може довести до неуспеха у раду реактора са умањеном продукцијом метана, јер деловање метаногена може бити ометано испод рН 6,79 док ацидогени делују на рН вредностима од 5 до 6. Да би се решио овај проблем, уводе се двостепени дигестори. У двостепеној дигестији културе ацидогена и метаногена изводе процесе у засебним дигесторима. Обично се почетна фаза дигестије врши при рН (5-6) и кратким хидрауличним временима задржавања од 1-3 дана, док се друга фаза изводи на рН (6,79-7,19) и продуженим ретенционим временом од 14-28 дана. Објављено је да у Европи 95% анаеробних реактора за органски отпад представља једнофазни анаеробни систем за дигестију.

У процесу производње биогаса различити микроорганизми захтевају различите оптималне рН вредности, мада већина њих преферира неутралне рН вредности. За максимални принос метана, многи истраживачи су приметили да је одржавање рН између 6,8 и 7,2 пожељно. Хидролизујући и ацидогени микроорганизми преферирају рН вредности у опсегу 5,5-6,5 (Kusch et al., 2011). Међутим, оптимални рН за метаногени процес је близу 7,0. Производња испарљивих масних киселина у почетним фазама дигестије снижава рН у дигестору и инхибира метаногено деловање микроорганизама.

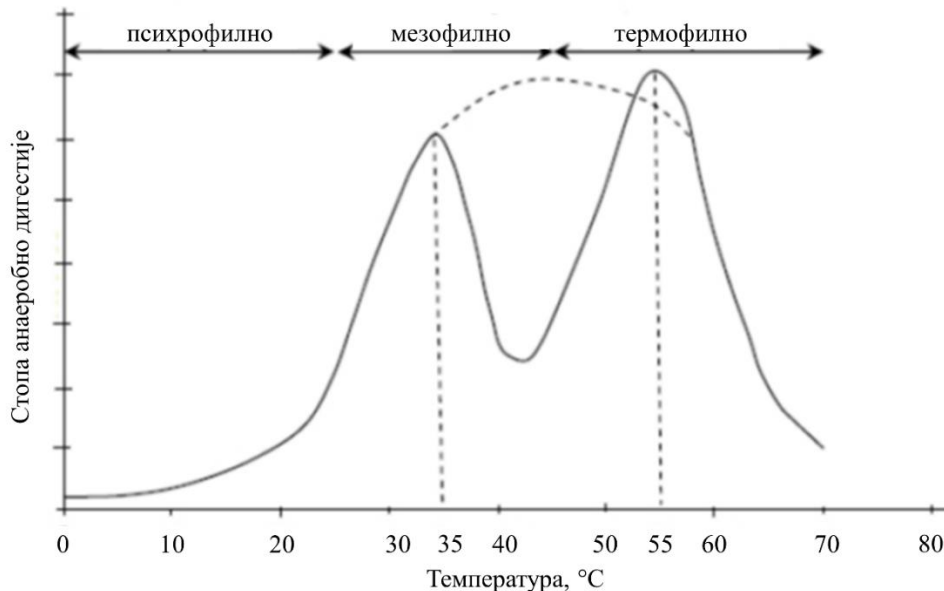
Алкалност и рН у анаеробној дигестији могу се подесити помоћу неколико хемикалија као што су натријум-карбонат, калијум-карбонат, калцијум карбонат (креч), калцијум хидроксид (живи креч) и натријум нитрат. Додавање било које одабране хемикалије за подешавање рН вредности треба вршити споро, како би се спречило било какво негативно дејство на бактерије. Пошто метаногене бактерије захтевају бикарбонатну алкалност, хемикалије које је директно ослобађају су пожељне (натријум бикарбонат и калијум бикарбонат су пожељнији због њихове растворљивости, руковања и минималних штетних утицаја). Креч се може користити за повећање рН дигестора на 6,4; а затим се користе или бикарбонатне или карбонатне соли (натријум или калијум) за повећање рН на оптимални опсег.

3.5.2. Температура

Температура је један од најзначајнијих параметара који утиче на анаеробну дигестију, јер не утиче само на метаболичке активности микробиолошке популације (активност ензима и ко-ензима), већ утиче и на принос метана (посебно стопе хидролизе и метаногенезе) и квалитет дигестата (ефлуента). Генерално, анаеробне бактерије могу да расту у психрофилним (10–30°C), мезофилним (30–40°C) и термофилним (50–60°C) условима (Mesophilic and thermophilic systems, 2023). Учинак дигестије се, међутим, повећава са повећањем температуре, наглашавајући предности термофилног рада са

већим метаболичким брзинама, вишим специфичним стопама раста и вишим стопама уништавања патогена заједно са већом производњом биогаса. Потврђено је да термофилна дигестија ређе трпи инхибицију акумулацијом амонијака него мезофилна дигестија (Sung & Liu, 2003). Истакнуто је да производња биогаса у термофилним (55°C) условима више него двоструко превазилази производњу у психрофилним (15°C) условима. Штавише, стопе разградње органског азота и асимилације фосфора су такође расле са температуром. Термодинамика показује да је виша температура погодна за реакције разлагања (нпр. пропионата у ацетат, CO_2 , H_2), али није повољна за хидрогенотрофне реакције и метаногенезу.

Иако је уочено неколико предности у термофилним условима, вреди размотрити неке недостатке пошто је термофилни процес осетљивији на промене у животној средини од мезофилног процеса. Процес може резултирати неуспехом када брзина промена температуре прелази 1°C /дан, а промене температуре треба да буду мање од $0,6^{\circ}\text{C}$ /дан како би се одржала стабилна дигестија. Штавише, недавна истраживања су открила да је укупна стопа солубилизације отпада од хране била значајно нижа под термофилним него у мезофилним условима. Уз то, термофилни процес се понекад сматра као мање атрактиван са енергетске тачке гледишта јер захтева више енергије за загревање.



Слика 3. Двофазни дијаграм дигестије у функцији температуре

Мезофилне бактерије су стабилније и могу толерисати веће промене у параметрима околине, укључујући температуру. Мањи дигестори, лоше изоловани дигестори или дигестори у хладним поднебљима су подложни екстремним температурним флукуацијама, па би стога било корисно покретање дигестора у мезофилном опсегу, како би се смањила могућност пуцања система. Иако је потребно дуже време задржавања, стабилност мезофилног процеса чини га популарнијим у садашњим постројењима за анаеробно кодигестирање.

Мезофилни процес је стабилнији у поређењу с термофилним процесом, јер ширем спектру микроорганизама боље одговарају мезофилне температуре од термофилних. Најконтинуалнија и најстабилнија производња метана може се постићи на $32-35^{\circ}\text{C}$. Са порастом температуре, растворљивост CO_2 опада. У мезофилним дигесторима, са нижим температурама од термофилних, CO_2 се може брзо растворити и створити угљеничну

киселину реагујући са водом, тиме повећавајући киселост. Стога се може закључити да је температура кључни параметар за раст микроба, а самим тим и за производњу биогаса (Siddique & Wahid, 2018).

Оптимални приноси метана и даље се могу очекивати од анаеробне дигестије на ниским температурама (14-23°C) ако се органско оптерећење дигестора смањи посредством продужења хидрауличног времена задржавања (Alvarez & Lidén, 2008). Двофазна кривина представља резултат недовољно развијеног соја термофилних и ишчезујућег соја мезофилних бактерија. Повећањем мезофилне и спуштањем термофилне температуре не постиже се довољно време хидрауличног задржавања (Слика 3). Аутори су такође известили да се релативно стабилан рад анаеробног дигестора који третира смешу животињског ђубрива може постићи на ниској температури (18-25°C) са оптималном стопом органског оптерећења од 4-6 kg VS/m³/d и садржајем метана 47-55% у биогасу.

Најчешћи начин одржавања температуре у анаеробном дигестору је спољни измењивач топлоте. Међу три врсте најчешће коришћених спољних измењивача топлоте (плочасти, цевasti и спирални размењивачи), цевни и спирални су углавном пожељнији због њиховог супротносмерног проточног дизајна и коефицијената преноса топлоте. Врућа вода која се користи у измењивачима топлоте најчешће се производи у котлу кога покреће биогас који долази из дигестора. При старту и/или условима недовољне производње биогаса мора се обезбедити алтернативни извор горива, на пр. природни гас (Appels et al., 2008).

3.5.3. Мешање

Иако је било више противречности, истраживачи су се сложили да мешање игра важну улогу у анаеробној дигестији чврстог отпада. Мешање обезбеђује адекватан контакт између долазећег свежег супстрата и одрживе популације бактерија спречавајући термичку стратификацију и формирање површинске коре у анаеробном реактору (Meroney & Colorado, 2009). Осим тога, мешање обезбеђује да чврста супстанца остане у суспензији и избегавање стварања мртвих зона седиментацијом песка или тешких чврстих честица. Мешање, такође, омогућава смањење величине честица како се дигестија одвија и ослобађање произведеног биогаса из садржаја дигестора (Karađaji et al., 2008).

Stroot et al., (2001) су известили да минимално мешање резултира одличним перформансама дигестије чврстих честица органске фракције комуналног отпада и доприноси већим стопама производње гаса и специфичном производњом гаса. Минимално мешани чврсти отпад је резултирао споријом хидролизом и ацидогенезом, дозвољавајући синтрофама и метаногенима да конзумирају производе ферментације и тиме избегавају инхибицију акумулацијом ових једињења. Показало се да је снажно и континуирано мешање инхибиторно код високих стопа органског оптерећења, вероватно због поремећаја синтрофних односа и просторног супституирања.

Према Appels et al., (2008) мешање се може изводити на неколико начина као што су механички миксери, рецикулација муља (дигестивни муљ) или инјектирање произведеног биогаса. Механички системи за мешање углавном користе ниско-брзинска кола са равним лопатицама и највише одговарају дигесторима са фиксним поклопцима. Муљ дигестора се транспортује помоћу ротирајућег радног кола, чиме се меша садржај

резервоара за дигестију. Рецикулацију обезбеђују центрифугалне пумпе, углавном постављене у унутрашњу или спољашњу цев осовине како би се подржало вертикално мешање. Рецикулација се врши повлачењем муља за дигестирање из центра дигестора. Муљ се затим испумпава кроз спољне измењиваче топлоте, где се меша са сировим муљом и загрева до жељене температуре. Затим се пумпа назад у резервоар за дигестију кроз млазнице на дну или на врху дигестора. Недостатак овог метода је да брзина протока у рецикулацији треба да буде релативно велика да би се обезбедило потпуно мешање (стога је потребна велика количина енергије). Рецикулација биогаза је успешна метода мешања садржаја дигестора чиме се избегава формирање коре. Системи за мешање биогаза могу бити затворени и отворени. У отвореним системима, гас се сакупља на врху резервоара за дигестију, компримује се и затим ослобађа кроз низ дифузора или серију радијално постављених копчи са поклопца дигестора, док су затворени системи знатно једноставнији и гас се празни кроз цеви.

3.5.4. Разградивост

Разградивост и потенцијал производње биогаза из чврстог отпада у анаеробном дигестору зависе од количине главних компоненти: липида, протеина, угљених хидрата као што су целулоза и хемицелулоза, као и лигнин. Међу њима липиди су најзначајније супстанце у анаеробној дигестији, пошто је принос метана од липида већи него код већине других органских материјала. Теоретски принос гаса глицерид триолеата је, на пример, $1,4 \text{ m}^3$ по килограму уља са садржајем метана од 70%. Иако органски отпад са високим садржајем липида представља атрактивну подлогу за производњу биогаза, Neves et al., (2008) известили су да су најниже брзине хидролизе добијене у тестовима где су супстрати били делови кухињског отпада који су садржали вишак липида. Ово је претпостављено услед синергијског ефекта на деградацију других компонената, пошто се липиди адсорбују на чврсте површине и могу одложити процес хидролизе смањујући доступност ензимског деловања. Лигноцелулозни отпад (целулоза и хемицелулоза који су чврсто везани за лигнин) може се наћи у великој количини у баштенском отпаду, остатку папира или пољопривредном отпаду. Због присуства лигнина, лигноцелулозни отпад се сматра сасвим отпорним на анаеробно дигестирање и хидролизни корак је ограничавајући корак у целокупном процесу. У циљу побољшања ензимске стопе хидролизе и повећања приноса ферментабилних шећера од целулозе или хемицелулозе у лигноцелулозном отпаду, неколико поступака предтретмана као што су топлотни (пара или топла вода), хемијски (киселина, креч или додавање амонијака) или комбиновани су предложени од стране неколико аутора (Mosier et al., 2005).

Сложене структуре целулозе, хемицелулозе и лигнина, микроорганизми не могу лако разградити. Потребна је претходна обрада да би се ове супстанце претвориле у биоразградива једињења која микроорганизми могу лако конзумирати. Предобрада се користи за повећање потребе за хемијским кисеоником (COD) и ослобађање унутарћелијских хранљивих састојака супстрата.

3.5.5. Укупна чврста материја (TS)

Превише висок или сувише низак садржај TS може имати штетан утицај на контакт између сировина (материјала), ензима и микроорганизама у анаеробним реакторима. Такође може утицати негативно на HRT тако што ће умањити деградацију и специфичну производњу метана. Сходно томе, краћи HRT захтева низак садржај TS за побољшање производње метана. Превисок садржај TS може такође погоршати квалитет мешања што

резултира мањим контактом између сировина и бактерија и тиме дужим временом третмана или нижом стабилизацијом муља, у поређењу са разблаженим садржајем. Одговарајући TS ниво унутар реактора је у опсегу од 10-50 g TS/L. Међутим, треба рећи да се поменути TS примери односе на влажно анаеробно дигестирање, док садржај TS у полу сувим и сувим анаеробним процесима дигестије износи > 15%, обично 20-50% (Luste, 2011).

3.5.6. Испарљиве чврсте материје (VS)

Испарљиве чврсте материје се генерално третирају као мера органске фракције укупних чврстих материја, иако би тачнији опис био количина материје у муљу која се губи при спаљивању. Садржај VS се одређује спаљивањем преосталих чврстих материја произведених мерењем укупне чврсте материје на 550°C, иако је до извесног испарења можда већ дошло током мерења укупне чврсте материје. Као и COD, VS се може третирати као мерење органских материја у води, иако је прва тачнија мера. Ипак, оба мерења се могу користити као основа за одређивање брзине органског пуњења дигестора. Као и BOD/COD, VS редукација се такође третира као мерење ефикасности дигестора само по себи, а може се појавити као компонента других мерења.

3.5.7. Хемијска потреба за кисеоником (COD)

Хемијска потреба за кисеоником (COD) је битан параметар у циклусу управљања отпадом, посебно за праћење биопроcesa као што је анаеробна дигестија. За потребе анализе перформанси дигестора, неопходно је израчунати тачан баланс масе на основу хемијске потребе за кисеоником која улази и излази из реактора, што на крају обезбеђује боље разумевање система јер је укупни дигестибилни материјал познат. Побољшани COD је повезан са већим потенцијалом биогаза и метана у био-хемијским реакторима јер већа производња метана (у релативно константном приносу метана/биогаза) имплицира да су анаеробни организми потрошили веће количине органске материје, што резултира нижим COD-ом на крају третмана (Hallaji et al., 2018). Заиста, COD је кључни параметар који се показао корисним за процену биоразградивости ко/супстрата и енергетских токова целокупног процеса (Cazaudehore et al., 2019).

3.5.8. Хидраулично време задржавања и стопа органског оптерећења

Хидраулично време задржавања (HRT) је мерило за описивање просечног времена у којем се одређени супстрат налази у дигестору. У пракси, типичан HRT за дигестију канализационог муља је око 20 дана, током које се постиже уклањање испарљиве чврсте супстанце (биодеградација) од 25-60%. У дигестору са континуираним мешањем, садржај реактора има униформно време задржавања. У овом систему, минимално време диктира брзина раста најспорије растућег, суштинског микроорганизма анаеробне бактеријске заједнице. Ако је хидраулично време задржавања краће од неопходног, систем ће бити неуспешан због неразвитка најспоријих растућих микроорганизама који су неопходни за анаеробни процес. Скраћивање времена задржавања стога смањује величину дигестора, што резултира уштедом капиталних трошкова. Штавише, краће време задржавања даје већу брзину производње биогаза, али се мора очекивати нижа ефикасност деградације органске материје (као што је испарљива чврста материја) заједно са мањом стабилношћу процеса.

HRT представља однос течне запремине реактора и дневне прихране (Nayono, 2009):

$$HRT = \frac{V_r}{Q_w} \cdot \left[\frac{m^3}{m^3 d^{-1}} \right] = [day(s)], \quad (3.11)$$

где су:

HRT - хидраулично време задржавања,

V_r - запремина реактора,

Q_w – дневна прихрана.

Истраживачи су установили да ретенционо време анаеробних дигестора који третирају чврсти отпад варира од 3 до 55 дана, у зависности од врсте отпада, оперативне температуре, фазе процеса и конфигурације дигестора. HRT за суву анаеробну дигестију се креће између 14 и 30 дана, а за влажне анаеробне процесе може бити чак 3 дана. Salminen & Rintala, (2002) међутим, пријавили су чак и дуже задржавање и то од 50 до 100 дана за дигесторе који третирају чврсти отпад из кланица живине. Аутори су такође нашли да у краћем времену задржавања (од 13 до 25 дана), процес постаје инхибиран нагомилавањем виших масних киселина што доводи до нижег приноса метана.

Стопа органског оптерећења (OLR) може се сматрати количином суве органске чврсте материје која се уноси по јединици времена и/или по јединици запремине дигестије. Она представља кључни параметар за оптималну активност микроорганизама. Ниже оптерећење доводи до неефикасности технологије и обрнуто. Више оптерећење развија различите врсте микроба и захтева мање енергије за загревање, самим тим смањује потребну величину и трошкове дигестора (Chandra et al., 2012). Међутим, када се стопа повећава изван одређеног опсега, долази до већег накупљања испарљивих киселина и етанола, лошег преноса топлоте и неравномерне расподеле током мешања.

Такође, стопа органског оптерећења (OLR) се још може дефинисати и као количина органске материје (изражена као испарљива чврста супстанца или COD супстрата) која се мора у одређеном временском периоду третирати у одређеној запремини анаеробног дигестора. Вредност OLR -а углавном је повезана са вредношћу HRT-а. Ако је концентрација органске материје у сировинским супстратима релативно константна, што је краће хидраулично време задржавања (HRT) виша вредност OLR-а ће бити постигнута. С друге стране, вредност OLR-а ће се разликовати за исти HRT ако постоји промена концентрације органске материје у супстрату за подлогу. Могућа опасност од брзог повећања OLR-а би била да хидролиза и ацидогене бактерије брзо производе интермедијарне производе. Пошто је време размножавања метаногених бактерија спорије, оне не би биле у могућности да конзумирају масне киселине истом брзином. Акумулација масних киселина ће довести до пада рН и отежати деловање метаногених бактерија, па самим тим узроковати и пад система.

OLR се израчунава коришћењем следеће формуле (Nayono, 2009):

$$OLR = \frac{OC_{fd} \cdot Q_{fd}}{V_r} \cdot \left[\frac{kgm^{-3} \cdot m^3 d^{-1}}{m^3} \right] = [kgm^{-3} d^{-1}], \quad (3.12)$$

где су:

OLR – органска стопа оптерећења $[kgm^{-3} d^{-1}]$,

OC_{fd} – COD или VS концентрација супстрата [kgm^{-3}],

Vr – течна запремина реактора [m^3],

Q_{fd} – стопа прихране супстрата [$m^3 d^{-1}$].

Као једна од мера перформанси реактора, може се израчунати COD или ефикасност уклањања испарљивих чврстих материја реактора коришћењем следеће формуле:

$$\eta = \frac{OC_{in} - OC_{ef}}{OC_{in}} \cdot 100, [\%], \quad (3.13)$$

где су:

OC_{in} – концентрација органске материје супстрата (COD, VS) за прихрану,

OC_{ef} – концентрација органске материје (COD, VS) реакторске отпадне воде.

3.6. Инхибиторне супстанце

Инхибиција у процесу анаеробне дигестије уз присуство токсичних супстанци може доћи до више различитих нивоа, узрокујући поремећај производње биогаза и органског уклањања или чак пад производње биогаза у дигестору. Ове врсте супстанци могу се наћи као састојци супстратне материје (органски чврсти отпад) или као нуспродукти метаболичких активности колонија бактерија у дигестору. Публикације о анаеробној дигестији показују широку варијацију нивоа инхибиције/токсичности за већину супстанци. Главни разлог за ове варијације је значајан утицај микробиолошких механизма као што су аклиматизација, антагонизам и синергизам (Chen et al., 2008). Аклиматизација је способност микроорганизама да преуреди своје метаболичке ресурсе како би превазишао метаболички блок произведен од инхибиторних или токсичних супстанци када концентрације ових супстанци полако расту у окружењу. Антагонизам се дефинише као смањење токсичног дејства једне супстанце присуством друге, док синергизам представља повећање производног ефекта једне супстанце присуством друге. Укратко ће бити приказано неколико супстанци са инхибиторним/токсичним потенцијалом за анаеробну дигестију, као што су амонијак, сулфид, јони лакних метала, тешки метали и неке органске супстанце.

3.6.1. Амонијак

Амонијак је продукт хидролизе формиран током анаеробне дигестије чврстог отпада деградацијом азотне материје у облику протеина, фосфолипида, азотних липида и нуклеинске киселине. Механизми инхибиције амонијаком јављају се због промене интрацелуларног рН-а, повећања енергетске потражње за превазилажење токсичних стања и инхибиције специфичних ензимских реакција. У раствору, амонијак постоји у облику амонијум јона и слободног амонијака. Забележено је да слободни амонијак има изражен ефекат инхибиције, јер је као слободан мембрано пропустан и може дифузovati пасивно у ћелију.

3.6.2. Сулфид

Формирање водоник сулфида у анаеробној дигестији резултат је редукције оксидованих сумпорних једињења и дисемилације аминокиселина које садрже сумпор, као што је

цистеин, бактерија које редукује сулфате. Редуkcију изводе две велике групе сулфатно редукујућих бактерија: непотпуни оксидатори који оксидују једињења као што су лактат до ацетата и CO_2 и потпуни оксиданти (ацетокластичне сулфатно редукујуће бактерије) који у потпуности претварају ацетат у CO_2 и HCO_3^- . Обе групе користе водоник за редуkcију сулфата. Инхибиција узрокована редуkcијом сулфата може се диференцирати у две фазе. Примарна инхибиција је назначена нижом производњом метана због конкуренције група метаногених и сулфатно редукујућих бактерија, док је секундарна резултат токсичности сулфида на различите анаеробне групе бактерија.

3.6.3. Јони лаких метала

Јони лаких метала укључујући натријум, калијум, калцијум и магнезијум, и најчешће су присутни у дигестату анаеробних реактора. Могу настати као продукт деградације органске материје у виду супстрата или додавањем хемикалија за подешавање рН вредности. Умерене концентрације ових јона су потребне да би се стимулисао микробиолошки раст, али прекомерне количине га успоравају док још веће концентрације могу изазвати озбиљну инхибицију или токсичност. Токсичност сољу првенствено је повезана са дехидратацијом бактеријских ћелија услед осмотског притиска. Иако катјони соли у раствору морају увек бити повезани са анјонима, утврђено је да токсично дејство соли углавном одређује катјон. Улога анјона је релативно мала и углавном је повезана са њиховим ефектом на својства као што је рН средине. У поређењу молских концентрација, моновалентни катјони, као што су натријум и калијум, мање су токсични од двовалентних као што су калцијум и магнезијум.

3.6.4. Тешки метали

Слично са јонима лаког метала, присуство тешких метала у траговима стимулише раст анаеробне дигесторске флоре. Међутим, за разлику од других токсичних супстанци, тешки метали нису биоразградиви и могу се акумулирати у потенцијално токсичним концентрацијама. Опсежна студија о перформансама анаеробних реактора показала је да је токсичност тешких метала један од главних узрока поремећаја или неуспеха анаеробног процеса (Chen et al., 2008). Токсични ефекат тешких метала приписује се њиховој способности да инактивирају широк спектар функција и структура ензима везивањем метала са тиолом (сулфхидрилом) и другим групама на молекулима протеина или супституцијом базичних метала у протетским групама ензима. Токсичност тешких метала у анаеробној дигестији зависи од различитих хемијских облика које метали могу формирати у анаеробним условима на различитим температурама и рН вредностима у дигестору.

3.6.5. Органске супстанце

Показало се да многа органска једињења имају инхибиторни потенцијал за процесе анаеробне дигестије. Акумулација хидрофобних органских загађујућих материја у бактеријским мембранама узрокује мембранско цурење, и на крају евентуално ломљење ћелијских мембрана. Распон концентрација токсичности органских једињења варира у великој мери и под утицајем је многих параметара укључујући концентрацију биомасе, време токсичне експозиције, старост ћелије, распоред прихране, аклиматизацију и температуру. Неколико важних органских супстанци које су инхибиторне за анаеробно варење су: хлорофеноли, халогени алифати, азотно-супституисани аромати, више масне киселине, лигнини и једињења повезана са лигнином.

Више стратегија за минимизирање ефекта инхибиторних супстанци може се сумирати на следећи начин (Angelidaki et al., 2006; Bashir & Matin, 2004):

- Уклањање потенцијалних инхибиторних/токсичних супстанци из подлоге за прихрану,
- Разређивање подлоге за прихрану како би се смањила концентрација инхибиторних супстанци испод прага,
- Додавање хемикалија за таложeње или растворљивост инхибиторних супстанци,
- Промена хемијског облика инхибиторних супстанци кроз контролу рН вредности,
- Додавање материјала који је антагонистички за инхибиторне супстанце како би се неутралисао инхибиторни ефекат.

3.6.5.1. Испарљиве масне киселине (VFA)

Акумулирање интермедијара је обично знак преоптерећеног процеса дигестије, што се убрзо примећује и у смањеној производњи биогаза. Различити анаеробни процеси су прилагођени различитим концентрацијама VFA. На пример, претходно утврђени инхибиторни нивои за укупне VFA су 2,2-4,9 g/L (D. J. Lee et al., 2015), док су најбољи инхибиторни услови које условљавају масне киселине, вишак количине пропионата и бутирата. Акумулација VFA, нарочито ацетата и бутирата (прекурсор ацетата) показује спори раст или инхибицију метаногених микроорганизама који користе ацетат.

3.6.5.2. Више масне киселине (LCFA)

LCFA се формирају током деградације липида и у превеликим количинама могу се акумулирати и успорити деградацију пропионата, чиме се спречава даља хидролиза (Salminen & Rintala, 2002). LCFA интерагују са водоником произведеним ацетогеним бактеријама (које су одговорне за оксидацију LCFA) и на тај начин ограничавају корак анаеробне дигестије материјала богатих липидима. Закључује се да велика количина LCFA успорава стопу деградације липида (Cirne et al., 2007). Највише инхибирајуће засићене масне киселине су са 12-14 атома угљеника (лауринска и миристолеинска киселина) и незасићена киселина са 18 атома угљеника (олеинска киселина). Олеинска киселина може бити инхибиторна већ у концентрацији од 0,03-0,3 g/L. Више масне киселине се апсорбују на ћелијску површину и кваре транспортни механизам ћелије. Надаље, оне се адсорбују на биомасу и узрокују микробне флокове (Zonta et al., 2013). Штавише, већ липиди могу да изазову физичку инхибицију процеса и формирају слој плутајућег муља у зависности од врсте реактора. За LCFA инхибицију се дуго веровало да је неповратна, али нове студије показују да је реверзибилна, иако опоравак траје дуго (Pereira et al., 2004). Инхибиција дуголанчаним масним киселинама може се неутралисати разблаживањем концентрације додавањем инокулума или кодигестијом са сировинама сиромашним липидима, попут стајског ђубрива или канализационог муља.

3.6.5.3. Целулоза и лигнин

Превелик садржај недозвољених целулозних и лигнинских једињења (Buendía et al., 2008) такође може да смањи биодеградацију и специфичну производњу метана. Лигнинска једињења делују као лепак између полисахаридних влакана и тиме успоравају

њихову деградацију, док се процењује да 12% целулозе остане у флотационом слоју биогасног реактора. Штавише, фракције које су повезане са лигнином са различитим функционалним групама могу лако поново флокулирати (Lehtomäki et al., 2007), што не само да успорава процес дигестије, већ отежава и контролу процеса.

3.7. Предтретмани

Предтретирање органских материјала пре анаеробне дигестије има за циљ побољшану хидролизу (тј. одвојен течни органски материјал од чврстог органског материјала) и тиме потпунију употребу сировинског материјала микроорганизмима. Предтретмани такође могу ослободити честице из пређашње структуре и узурпирати ћелијске зидове на начин погодан за даљу хидролизу. Побољшана хидролиза има за циљ интензивни процес дигестије, што доводи до повећане производње биогаса и потпуне деградације сировине. Погодни предтретмани такође могу убрзати микробиолошке активности и избећи или превладати инхибицију процеса. Претходни третмани могу и уништити патогене и нежељене микроорганизме одговорне за повећање количине муља као и омогућити интензивирање процеса: већи OLR, краћи HRT и/или мања запремина дигестора (Alvarez & Lidén, 2008).

Постоји неколико различитих процесних технологија које се могу користити као предтретмани за анаеробну дигестију. Технологије укључују физичке, хемијске и биолошке процесе који се детаљније разматрају у наредним одељцима. Виши OLR се такође може третирати техничком применом, где су хидролиза и кораци ацидогенезе одвојени (двофазна анаеробна дигестија).

Механичка претходна обрада разграђује или меље чврсте честице супстрата како би ослободила ћелијске везе и повећала специфичну додирну површину. Повећана површина обезбеђује бољи контакт између супстрата и анаеробних бактерија, побољшавајући на тај начин анаеробни процес. Izumi et al., (2010) проучавали су однос између величине честица и акумулације испарљивих масних киселина при анаеробној дигестији. Открили су да се принос метана повећао за 28% када се величина честица смањила са 0,843 mm на 0,391 mm. Међутим, честица испод просечне величине довешће до прекомерног накупљања киселина и смањити принос метана.

Многи физички предтретмани се проучавају и користе за концентровање, хомогенизовање, умањење величине честица и отпуштање чврстих структура сличним поступцима растварања чврстог материјала.

Постоји више механичких примена које се већ користе за хомогенизацију, концентровање, уклањање воде и за стварање центара побуде као и механичких поремећаја у ћелијским мембранама. Неке од њих су: центрифуге за хидролизу (помоћу поновне суспензије обрађеног материјала), течни смицај (преко високих протока течности и промена притиска) и брушење/сецкање (Lehtomäki et al., 2007) и представљају веома ефектне методе за пресецање влакана и отварање канала за хидролизне ензиме анаеробне дигестије.

Термички предтретмани се користе за третирање активног канализационог муља, стајњака и биоразградивог отпада са фокусом на концентровање материјала и деградирање или разградњу структура ослобађањем везане воде (Bouquier et al., 2006). Термички третман такође може интензивирати активност анаеробних микроорганизама

(Carrère et al., 2010; Lu et al., 2008). Такође, микроталаси, γ -зрачење и ултразвук имају за циљ физички поремећај структура ћелије и углавном се користе са активним канализационим муљем. Микроталаси, као термички предtretман, повећавају вискозност муља путем повећане температуре, док γ -зрачење утиче на пастеризацију због високог енергетског садржаја самих зрака.

Хемијски предtretмани обично додавањем базе имају за циљ поремећај структура молекула путем високих промена рН-а вредности, али се неутрализацијом такође могу разблажити хранљиве материје. Показано је да повећавају однос растворљивог COD (CODsol) и смањују VS (Medina-Herrera et al., 2014) и садржај липида. Штавише, алкални додаток (NaOH, 45 meq/L, 4h, 35°C) повећава CODsol за 31% а производњу биогаса за 73%, приликом прераде муља након предtretмана. Masse et al., (2001) су установили да је NaOH (5-40 meq, рН 13, 4h) ефикаснији са протеинима него са липидима при предtretману отпадних вода у кланици. Слично томе, установљено је да кисело предtretмирање (60 meq HCl, 30-120 min, 35°C) повећава солубилизацију и смањује величину честица органске материје у муљу.

Оксигенација (H_2O_2 , оксидација влажног ваздуха) и/или озонирање такође је проучавана као предtretмирање отпадног активног муља пре анаеробне дигестије и примењена у третману отпадних вода. Циљ ових третмана је да формирани радикали кисеоника редукују растворене честице органске или минералне фракције. Штавише, оксигенација модификује вискозност и таложње муља. Оптимална доза озона (0,1-0,15 g O_3 /g COD) повећава биодеградацију органског материјала, али зато оксидативна може смањити производњу метана (Carrère et al., 2010).

Током анаеробне деградације, ацидогене бактерије излучују хидролитичке ензиме који омогућавају деградацију честица у мања једињења тј. једињења са краћим угљеничним ланцем. Тако су биолошки третмани коришћењем чистих ензима проучавани са липидно богатим млечним и кланичним отпадним водама (панкреасна липаза PL 250-ензим) и мешаним канализационим муљем (карбохидрас-ензим). PL 250 повећава липидну хидролизу за 40% (24 часа) са смањењем величине честица (Mendes et al., 2006). Међутим, у другој студији на 25°C, PL 250 је само мало побољшао дигестију липида и трансформацију у метан, али се показало да су ефекти изразитији на вишим температурама (Masse et al., 2003).

Хидролитни ензими нису ефикасни у деградацији структура лигнина под аноксичним условима. Hu et al., (2005) и L. Zhang et al., (2017) су проучавали претходно третмирање биљне целулозе помоћу микроорганизама бурага, а Lehtomäki et al., (2007) је такође истраживао третмирање биљне биомасе белим рот гљивама. Међутим, биолошки предtretмани врше се обично чистим ензимима и често су ограничени на отпадне воде богате липидом.

Биолошки предtretман има за циљ интензивирање процеса анаеробне кодигестије повећањем процеса хидролизе у додатној фази пре главног процеса дигестије. Стога, засебни корак топлотне хидролизе или хипер-термофилна предхидролиза (55-70°C) такође се може сматрати биолошким предtretманом. Она не само да повећава стопу деградације честица већ јој се приписује и повећање хидролитичке активности ((Ge et al., 2010; Lu et al., 2008).

Различити претходни третмани, као што су термални и микроталасни, комбиновани су са притисним или хемијским третманима (KOH, NaOH, малеинска киселина) (Doğan & Sanin, 2009; Fernandes et al., 2009), како би интензивирали растворљивост и даљу хидролизу анаеробним микроорганизмима (Табела 12). У пракси, материјали се такође могу механички дробити и хомогенизовати на мању величину честица пре стварног претходног третмана.

Табела 12. Примери предтретмана различитих супстрата (Luste, 2011)

	Инструмент	Мод	Материјал	Главни ефекат
Физички	Лизинг центрифуга	12-200 m ³ /h 2250-3140 rpm	Канализациони муљ	Принос биогаса је повећан за 15-26%. CODsol* се повећао са 1-5% на 47%. Хидролиза је повећана за 4%. Принос биогаса је повећан за 4-8%.
	Дробљење и млевање	db: 0,25 mm, vb: 10 ms ⁻¹ , 60°C	Активни и секундарни муљ	
	Ултразвук	2500 kJ/kg TS	Кан. муљ	
	Гама зрачење	500 krad	Отпадни активни муљ	
Термални	Термостатичко купатило	70 °C, 2 d	Примарни муљ	ВМР* је повећан за 48%. Повећана хидролиза. ВМР повећан за 8-24%. CODsol се повећао за 29%, ВМР за 39%
	Грејна комора	70 °C, 60 min	Органски отпад и стајско ђубриво	
	Пећница	100-140 °C, 20-40 min	Сточно ђубриво	
	Грејна плоча	60 °C/60 min	Животињски нуспроизводи	
Хемијски	Натријум хидроксид	45 meq/L, 4 h	Активни муљ	CODsol се повећао за 31%. CODsol се повећао за 23%, ВМР за 11-22% CODsol се повећао за 66%
	Озон	0,1-0,16 g O ₃ /g TS	Активни муљ	
	NaOH	0,5 g NaOH/g VSS	Животињски нуспроизводи	
Биолошки	<i>Pancreas lipase - Enzyme</i>	1770 units/mg	Отпадна вода из индустрије млека богата липидима	Повећана хидролиза липида и протеина за 28-40%. Хидролиза липида повећана је за 35%. ВМР повећан за 14%.
	<i>Pancreatic lipaseenzyme</i>	250 mg/L; 5,5 h	Отпадна вода из кланица	
	<i>Carbohydrase-enzyme</i>	/	Мешани муљ	

* ВМР – био-хемијски потенцијал метана, CODsol – COD растворљиве супстанце

3.8. Микро нутријенти

Успешно организовање процеса анаеробне дигестија хране условљено је многим техничким, економским и социјалним изазовима. Важни технички изазови су успостављање прецизне контроле и оптимизације процеса. Такође, треба спречити стварање штетних интермедијарних једињења која се лако производе и смањују стабилност система узрокујући низак принос метана или формирање пене. Један уобичајен облик нестабилности система узрокован је брзом конверзијом лако разградивог отпада од хране у испарљиве масне киселине у раној фази процеса, што резултира драстичним падом рН вредности ако нема довољног капацитета пуфера. Висок садржај беланчевина и липида у отпаду од хране такође лако доводи до инхибицијских нивоа амонијака, водороден сулфида и виших масних киселина или доводи до формирање пене у дигестору. Као резултат тога, анаеробна дигестија отпада од хране често мора да се изводи са ниским стопама органског оптерећења од 2–3 g/L/d хемијске потребе за кисеоником (COD) да би се спречио неуспех процеса (Hecht & Griehl, 2009).

Доступност елемената у траговима, који пружају микро хранљиве састојке микробима у анаеробној дигестији, игра важну улогу у перформансама и стабилности дигестора са отпадном храном. Основни елементи у траговима који се наводе у литератури укључују никл (Ni), кобалт (Co), молибден (Mo), гвожђе (Fe), селен (Se) и волфрам (W) за метаногене, и цинк (Zn), бакар (Cu) и манган (Mn) за хидролизне бактерије. Недостатак ових битних елемената може утицати на функције и активности кључних ензима и променити услове и околности (попут оксидационо-редукционог потенцијала) за раст микроба, те на тај начин резултирати неуспехом дигестора, нпр. узрокованим прекомерним накупљањем киселина и амонијака. Отпад од хране и кухињски отпад обично садржи ниску концентрацију елемената у траговима, а кодигестија животињског стајњака или муља отпадних вода може осигурати довољно микро хранљивих састојака у процесу. Међутим, када се отпад од хране користи као једини супстрат, додавање микро нутријената је неопходно да би се спречили кварови рада дигестора.

Типичне концентрације Ni, Co, Mo, Fe и Se у сировој храни су у опсегу од 0,4–7 mg/L; 0–0,4 mg/L; 0,05–0,11 mg/L; 7–230 mg/L и 0,05–0,6 mg/L, респективно (L. Zhang & Jahng, 2012). Ni је есенцијални ко-фактор метилтрансфераза, угљен моноксид дехидрогеназе и многих хидрогеназа; стога је важан и за ферментативне и за метаногене микроорганизме. Co и Fe су такође ко-фактори угљен моноксид дехидрогеназе. Поред тога, Fe се често користи за смањење концентрације водоник-сулфида у биогасу. Показано је да Mo побољшава перформансе реактора када је у комбинацији са Co и Ni. Se је неопходан за оксидацију пропионата и синтрофну водородотрофну метаногенезу. Иако су све студије показале да је суплементација елемената у траговима корисна за дигестију отпадне хране, оне се не усаглашавају о томе који су елементи најкритичнији за дигесторе.

3.9. Контрола формирања пене

Формирање пене у анаеробној дигестији је сложен, трофазни феномен који је узрокован површински активним материјама или сурфактантима (чврстим материјама и растворљивим конституентима) у супстрату, течностима у дигестору и биогасом произведеним у дигестору. Када дође до формирања пене, произведени биогас се више не ослобађа у гасну фазу, већ се распршује у течности. Као резултат, количина дигестата стално се повећава континуираном производњом биогаса. Експанзија запремине дигестата не само да смањује ефективну запремину дигестора, и на тај начин смањује

циљно дозирање и принос, већ такође може да блокира гасне цеви и вентиле, што последично може оштетити кров дигестора и довести до изливања отпадних вода.

Већина проблема са формирањем пене јавља се код течних анаеробних система и повезује се са повишеним нивоом површински активних агенаса, што могу бити масне киселине, детерџенти, протеини или друга једињења. Површински активна једињења која изазивају формирање пене понекад потичу из супстрата. На пример, индустријска отпадна вода из пивара и млекара може да садржи детерџенте који уђу у дигестор када се отпадне воде третирају анаеробном дигестијом. Међутим, у већини случајева услед неправилних операција, површински активни агенси вероватно настају активношћу микроорганизама у дигестору под стресним условима, као што су прекомерна прихрана и унос инхибитора. На пример, нагомилани липиди могу се накупљати на површини основне фазе у анаеробном дигестору, стварајући масне киселине делимичном разградњом, што потенцијално може индуковати формирање пене (липидно) с повећаном површинском активношћу. Поред тога, инхибитори као што су микотоксини, антибиотици, амонијак, лимонен и тешки метали који се додају у анаеробни систем, могу резултирати стварањем пене (Lindorfer & Demmig, 2016).

Друга главна врста формирања пене узрокована је наглим ослобађањем гасова. Биогаз у дигестору углавном садржи метан и угљен-диоксид са малим количинама водоник сулфида, амонијаком, испарљивим органским једињењима и силоксанима. Због велике разлике у растворљивости метана и CO_2 , већина метана у дигестату налази се у гасној фази у облику мехурића, док се знатна количина угљен-диоксида раствара у течној фази као карбонатна киселина и HCO_3^- у зависности од температуре и рН (Subramanian & Pagilla, 2015). Као резултат тога, нагле промене физиохемијских услова, попут повећања температуре и смањења рН, могу изазвати прекомерно формирање пене услед наглог ослобађања великих количина гаса, углавном угљен-диоксида.

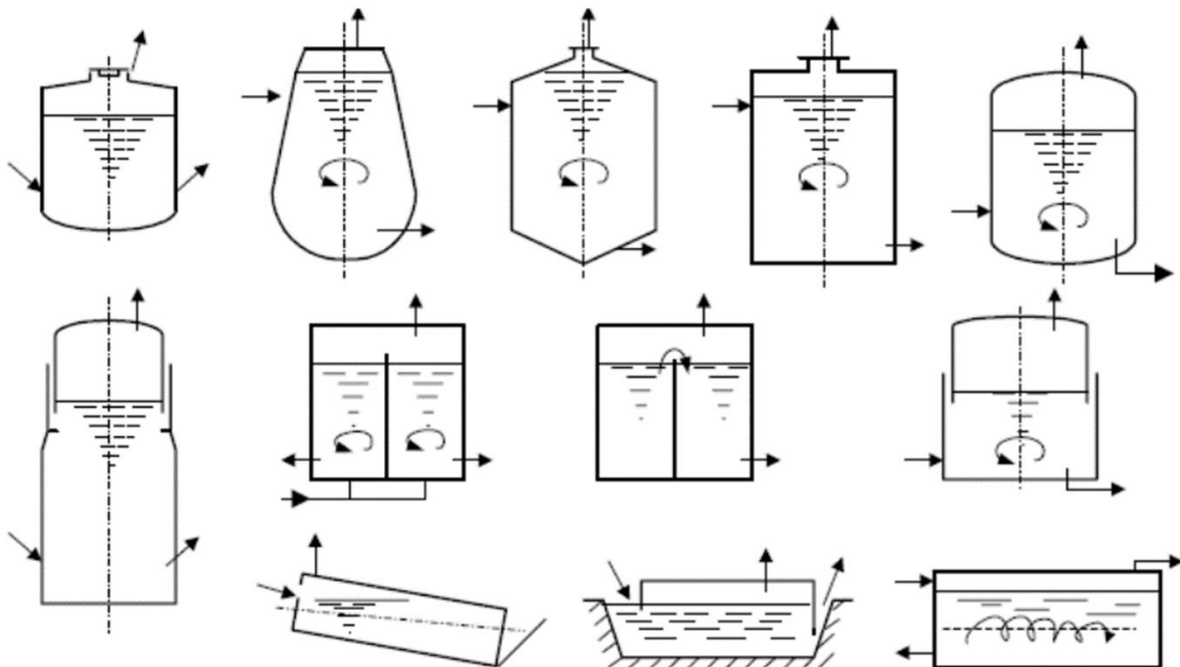
Развијене су и/или примењене различите стратегије за контролу формирања пене. Примена додатака против формирања пене представља широки спектар стратегија. Проблеми са формирањем пене изазвани наглим ослобађањем гасова често су привремени и могу се лако контролисати применом средстава против пена. Разне хемикалије, попут дуголанчаних масних киселина, природних уља, естра, силикона, соли и алкохола и њихових деривата, могу се користити као средства против пена. За дигесторе који имају дуготрајно формирање пене, примена комерцијалних средстава против пене може бити скупа. Из тог разлога су биљна уља или биодизел коришћени као јефтиније алтернативе. У студији о смањењу пена у серијским и континуалним реакторима, уљана репица и октанске киселине у дозама од 0,05% – 0,1% (запремински однос) и 0,5% респективно, утврђено је да су ефикаснији од трибутилфосфата у потискивању пена (Kougiaris et al., 2014). Недостатак примене уљане репице и октанске киселине је што се микроорганизми брзо прилагођавају овим једињењима богатим енергијом те их почињу разграђивати, а доза средстава против пена мора се повећати с периодом примене. У овом случају, узајамно пребацавање између биљних уља или масних киселина и комерцијалних средстава против пена може се усвојити за дигесторе са дугорочним проблемима формирања пене.

У пракси, стратегије примењене на формирање пене сврстане су у седам група: хитне мере, примена средстава против пена, избегавање супстрата склоних формирању пене, превенција узрујавања процеса, промена физичко-хемијских услова, оптимизација мешања и уградња техничке опреме.

Због високих капиталних трошкова дигесторског постројења, потребних инфраструктурних трошкова и трошкова рада који су повезани са анаеробним операцијама, пожељно је да се постојећа инфраструктура користи за прераду отпада од хране. Постојећи анаеробни дигестори обично су изграђени на постројењима за пречишћавање отпадних вода и обраду муља из отпадних вода или на фармама за обраду стајског ђубрива. Додавање отпада од хране овим постојећим дигесторима је пожељно. јер значајно повећава топлотне или електричне излазе из постојећих система, а да притом не повећава значајно величину и трошкове дигестора. Међутим, усвајање кодигестије у тим објектима намеће више захтеве за контролом процеса и надгледањем нивоа испарљивих масних киселина и алкалности и стварања пена, те је услов оптимизације неопходан како би се одредио рецепт за прихрану дигестора, стопу органског оптерећења и избегавање инхибиција.

3.10. Дигестори

Дигестор је велика посуда у којој се спроводе хемијске или биолошке реакције. Развојем технологије прераде отпадних вода последњих година усавршаване су и конструкције дигестора (Слика 4). На то су утицали развијеност технике и технологије, енергетике, енергетске мреже и климатски услови појединих земаља у којима су дигестори највише у примени. У Европи су ређе конструкције дигестора од бетона које се постављају подземно. Дигестори који се постављају надземно граде се углавном од челичног лима. Грејање у дигестору врши се помоћу уграђених грејача кроз које струји топла вода, а губици топлоте у околину су минимални због добре изолације (од стаклене или минералне вуне постављене у оплати од алуминијумског лима).



Слика 4. Схематски приказ различитих конструкционих решења дигестора

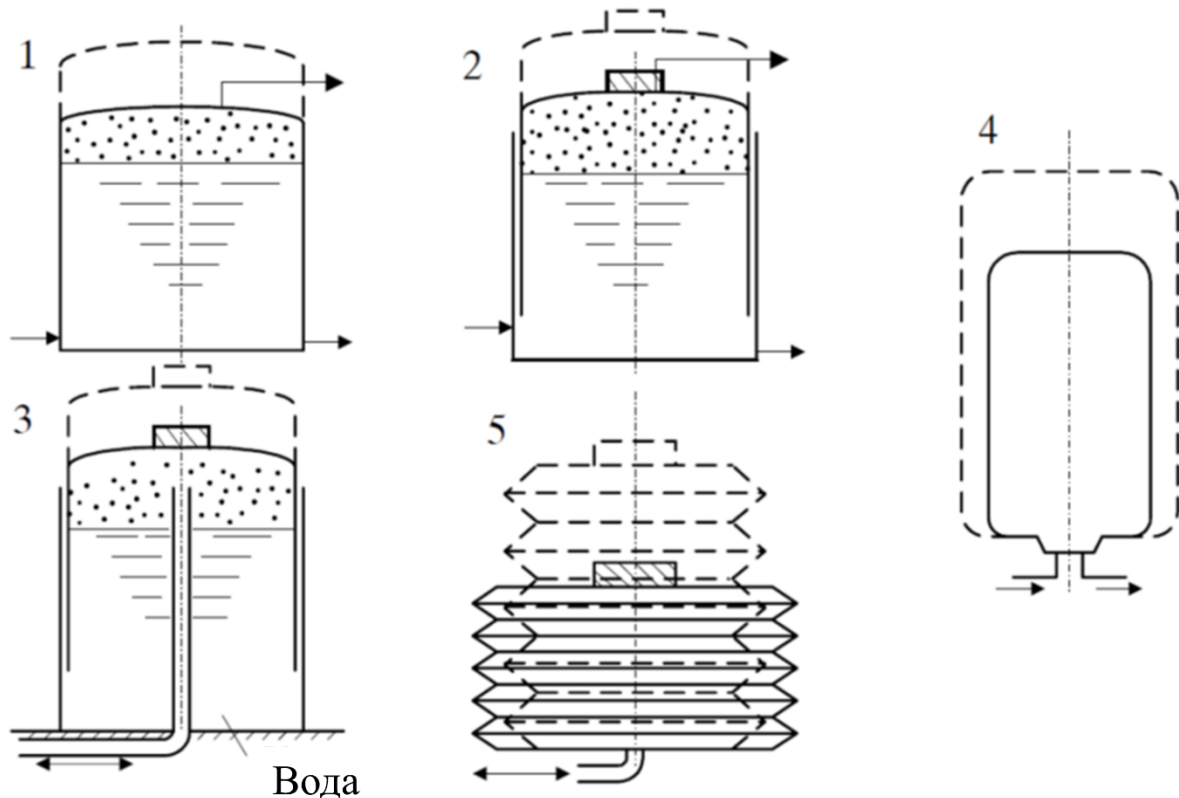
Дигестију је могуће вршити са и без мешања супстрата у самим дигесторима. Када је из процеса искључено мешање, садржај дигестора је махом слојевит, типично време

задржавања је од 30 до 60 дана и дигестија је обично ограничена на мала постројења која третирају мање од 3,8 m³/h муља. С друге стране, стабилна и униформна средина створена мешањем промовише висок ниво дигестије и омогућава вишу стопу генерисања биогаса у односу на стандардне нивое дигестије. Ефективно мешање пружа следеће погодности:

- дистрибуцију чврстих честица широм дигестора,
- разбијање чврстих материја у циљу максималног контакта са микроорганизмима,
- превенцију термичке стратификације,
- смањење гомилања скраме,
- смањење гомилања исталоженог материјала на поду дигестора
- разређивање инхибитора дигестије попут токсичног материјала, неповољне температуре или рН вредности.

Најзаступљенији системи мешања супстрата су: системи мешања помоћу пумпи, системи за мешање радним колом, систем за мешање у виду копља и систем мешања помоћу „bubble gun“ система. Рецикулација кроз дигестор олакшава мешање у систему и пречишћавање нечистоћа у гасу. Ово би такође могло да подстакне трансформацију угљен-диоксида у метан, што би повећало целокупну производњу метана. Додавање уређаја за вршење рецикулације дигестата може изазвати предности интеракције микроорганизма и хранљивих материја у дигесторској маси и смањити емисију дигестата. Штавише, рецикулација дигестата такође игра важну улогу у реинкулацији, варијацији протока, разблаживању органског оптерећења и повећању капацитета пуфера, што се сматра најекономичнијом и најефикаснијом методом обнављања ресурса.

Производња и потрошња биогаса код једног или више потрошача не може се тачно ускладити, те је потребно вршити његово складиштење. Примењује се техника нископритисног (до 0,3 bar) и високопритисног (од 40 до 200 bar) складиштења. Начини нископритисног складиштења биогаса приказани су на Слици 5. Оно се примењује у систему где је потрошач повезан цевоводом са дигестором, што омогућава амортизацију неусклађености између потрошње и производње. Високопритисно складиштење врши се помоћу различитих мобилних посуда под притиском (челичних боца). Техника високопритисног складиштења примењује се у случају када је место потрошње удаљено од постројења за производњу биогаса.



Слика 5. Схеме конструкција резервоара за нископритисно складиштење биогаза: 1 – повећан гасни простор у дигестору, 2 – дигестор са покретном куполом, 3 – посебан резервоар (газометар) са покретним куполом, 4 – резервоар израђен од гипког пластичног или гумираног материјала (са регулацијом притиска помоћу терета), 5 – резервоар израђен од гипког пластичног или гумираног материјала (без сопствене регулације притиска биогаза)

Анаеробни системи се могу састојати од једног биореактора или комбинације биореактора различитог или истог дизајна. Нарочито у случају дигестије чврстих или суспендованих сировина, обично се користи више од једног биореактора. У зависности од радних услова, у сваком биореактору може владати ограничен број фаза. Када се то догоди, систем се назива „вишефазни.“ Обично се користе две, при чему је прва хидролатно-ацидогени корак, а друга фаза метаногени корак. У двостепеном процесу могуће је оптимизовати радне услове оба корака, јер се одвијају у различитим биореакторима. Примена овог концепта резултирала је великим бројем двостепених конфигурација. Главна предност система са две фазе је стабилност процеса у случају сировина које би изазвале нестабилне перформансе у једнофазним системима. Кад је садржај чврстих материја у дигестираној смеши мањи од 3-4% (мало или нема суспендованих чврстих честица), тада дигестори обично имају једнофазни систем течности. Дигестори који третирају чврсте материје се карактеришу као влажни или суви у зависности да ли је садржај чврстих материја до 12-15% или више.

Некада су дигестори радили при температури околине са дугим временима задржавања. Највећи део дигестора данас ради у мезофилном режиму и продукцијом око 2 m^3 биогаза/ m^3 дигестора. Типична вредност за удео CH_4 у биогазу је 60 %. Биогаз добијен анаеробним дигестирањем органских отпадних материја, спада у групу горивих гасова. Састав и особине биогаза мењају се у зависности од врсте полазног материјала (биомасе) и од технолошких услова за време процеса дигестије. Анализе топлотне моћи биогаза се

донекле разликују од аутора до аутора, али се углавном крећу око 20 MJ/m^3 . Топлотна моћ биогаза може се повећати уколико се одстрани CO_2 . Такође, пожељно је одстранити влагу из биогаза, тј. осушити га. Сушењем биогаза водоник-сулфид (H_2S) који се у њему налази престаје да буде корозиван, па задржава и даље свој карактеристичан упозоравајући мирис.

У зависности од услова примене, потребно је биогаз пречишћавати од наведених компонената (воде, угљен-диоксида, и водоник сулфида). Вода се одстрањује без обзира на даљу примену биогаза, јер представља сметњу за складиштење у резервоарима под високим притиском. Водоник-сулфид је потребно одстранити у случају примене биогаза у моторима СУС, а смањити садржај у случају примене у гасним котловима. Пошто је одстрањивање водоник-сулфида у потпуности веома скупо, прихватљиво је да га у биогазу има до $1,1 \text{ g/m}^3$, што је максимално дозвољена концентрација када се његова корозивна својства још не испољавају. Угљен-диоксид се издваја из биогаза када је потребно добити гас веће топлотне моћи. Влага се из биогаза издваја на крају линије пречишћавања, јер се у процесу пречишћавања мокрим поступком појављује додатна влага. Одстрањивање влаге се најчешће врши у циклонским и регенеративним хемијским одвајачима са пуњењем силикагела.

Водоник-сулфид се одваја на више начина по сувом или мокром поступку. Мокри поступак се заснива на растворљивости водониксулфида у води, односно одвија се тако што се биогаз проводи кроз овлаживаче (тушеве) или водену запреку. Суви поступак се одвија провођењем биогаза кроз апарат испуњен оксидом гвожђа са којим он формира гвожђе-сулфид. Гвожђе-сулфид се регенерише продувавањем загрејаног ваздуха. Угљен-диоксид се у случају примене мокрог поступка за издвајање водоник-сулфида издваја у истом уређају, јер је и угљен-диоксид растворљив у води. За боље издвајање угљендиоксида уместо обичне користи се кречна вода. У већим биогазним постројењима, где се произведени биогаз користи за погон електричног агрегата, могуће је коришћење Бенфилдовог процеса за истовремено апсорпционо одвајање водоник-сулфида и угљен-диоксида. Као апсорбент у овом процесу користи се калијум-карбонат. Овај поступак се често примењује за пречишћавање земног гаса, близу бушотине, да водоник-сулфид не би изазвао корозију гасовода.

Ниске перформансе процеса производње биогаза, када се користи искључиво органска фракција комуналног чврстог отпада као супстрат, могу бити узроковане високим садржајем чврстих материја, могућим недостатком хранљивих материја и ниском рН вредношћу отпада. Поредeћи различите процесне стратегије за анаеробну дигестију, највећи принос биогаза постиже се процесом кодигестије са ниским садржајем честица и разблаженом органском фракцијом на термофилним температурама. Штавише, анализа трошкова показује да је рад биогазног процеса са нижим органским оптерећењем и вишим хидрауличним ретенционим временом од оног које се користи за максималну производњу биогаза, најисплативији (Hartmann, 2003).

4. Материјали, методе и модели

Због потребе да се река Лепеница и њен екосистем заштите од загађења и због испуњења законске регулативе о испуштању отпадних вода у реципијенте, дошло је до потребе да се изгради постројење за пречишћавање отпадних вода, индустријских и санитарних. Централно постројење за пречишћавање отпадних вода изграђено је у селу Цветојевац, 7 километара од Крагујевца. Пројекат је урађен по узору на постројења која су већ постојала у тадашњој Савезној Републици Немачкој.

Изградња овог постројења је био пилот-пројекат у СФРЈ, јер до тада на овим просторима нико још није ни почео да озбиљно планира и гради овакво постројење. Поред израде пројектне документације „Енергопројекат“ из Београда је био и главни извођач радова. Основна функција постројења је да се све отпадне воде у граду, како индустријске тако и санитарне, пречисте и тако пусте у Лепеницу. Капацитет постројења је пројектован за 1.520 L/s односно за град са 500 хиљада становника.

Јединственост овог постројења се огледа у три заокружене технолошке целине:

- Линија воде,
- Линија муља,
- Линија биогаса.

Линија воде почиње од уласка отпадне воде на постројење па све до упуштања пречишћене воде у реку Лепеницу. Поступак се заснива на гравитационом и биолошком третману отпадних вода без употребе хемикалија. Редовно узорковање и контролу квалитета отпадне воде врши Институт за јавно здравље града Крагујевца, чији се резултати достављају свим надлежним институцијама које контролишу и прате рад и издају дозволу за рад постројења.

Линија муља почиње од примарног таложника, преко примарног угушћивача и дигестора, где се издвојени муљ који је настао у процесу пречишћавања отпадних вода, додатно третира у анаеробним условима како би се довео на ниво потребан за даљу експлоатацију. После обраде у дигестору муљ се угушћује у секундарном угушћивачу и пресује на филтер пресама. Настали муљ је безопасан и постоји могућност коришћења за компост или у спалионицама за грејање.

Линија гаса почиње у дигесторима где у анаеробном условима долази до издвајања биогаса који се сакупља у куполама дигестора, филтрира и складишти у резервоару био гаса. Настали гас се користи као погонско гориво гас-генератора у производњи електричне енергије. На тај начин се заокружује цео процес, тако да систем има могућност самоодржања.

4.1. Инокулум и ко/супстрати

За серијске (шаржне) тестове узорци инокулума и примарног муља су прикупљени из споменутог постројења за пречишћавање отпадних вода Цветојевац (североисточно од Крагујевца), које пречишћава углавном комуналне отпадне воде од приближно 175.000 еквивалент становника. Дигестори третирају мешавину примарног и згуснутог активног муља. Сировински садржај дигестора у овом објекту се обрађује у мезофилним условима

(приближно 37°C) са хидрауличким временом задржавања од око 21 дан. Ефлуент дигестора је коришћен као инокулум.

Отпад од хране коришћен за експеримент добијен је из студентског дома Универзитета у Крагујевцу. Неконзумирана храна из мензе и кухињски остаци од припреме хране чинили су већину отпада од хране. Отпад је даље млевен како би се добио репрезентативан узорак након што су уклоњене кости и неразградиви отпад (као што су пластичне кесе, предмети које употребљавају конзументи, итд.). Након тога, отпад од хране је мешан до хомогенизације, а затим чуван у малим контејнерима у замрзивачу на -18°C (мале порције су коришћене по потреби без губитка интегритета целог узорка). Пре припреме сировине за реакторе, отпад од хране је одмрзаван на собној температури 3 до 6 сати. Карактеристике супстрата и инокулума су приказане у Табели 13 као просек три понављања са стандардном девијацијом.

Табела 13. Карактеристике ко/супстрата и инокулума

	Инокулум	Примарни муљ	Отпад од хране
TS (%)	5±0,02	9,65±0,19	39,67±0,37
VS (%)	4,28±0,09	6,55±0,17	34,83±0,21
ρ (g/mL)	1,01	1,03	1,15
COD (g/L)	49,38±1,32	70,7±1,73	336,4±5,64
pH	7,45±0,16	6,49±0,33	5,41±0,13

4.2. Експериментална поставка

Експерименти био-хемијског метанског потенцијала коришћени су за одређивање енергетског производног потенцијала различитих супстрата, а засновани су на методологији приказаној у раду (Owen et al., 1979) и по протоколу који је дат у (Angelidaki et al., 2009). У овој дисертацији, експерименти су примењени како би се утврдиле разлике у производњи биогаса између дигестије примарног муља и кодигестије примарног муља и отпада од хране. ВМР тестови су изведени у серијској поставци која је спроведена при истим условима дигестије у погледу квалитета инокулума, радног реда и временске процедуре. Дизајн експеримента малог обима састојао се од експерименталне јединице која садржи две независне јединице за посматрање. Узорци који представљају појединачна посматрања мерени су независно и анализирани без осредњавања. Сваки третман је спроведен у двоструким понављањима. Третмани нису организовани ни на какав систематски или предодређени начин. Експеримент је спроведен током годину дана на следећи начин: комплетна количина отпада од хране је узоркована као једна ставка. Уместо да се држе на посебној локацији, узорци инокулума и примарног муља су узорковани оног дана када су вршена испитивања. Ко/супстрати су примењени за припрему сировина непосредно пре постављања инсталације. Различити почетни датуми третмана били су насумични, а углавном су били последица неуспеха или прекида експеримента, као и могућности приступа месту узорковања. Експеримент је рандомизиран и реплициран на начин да се свака варијација не контролише или не може поновити.

Језгро јединице за посматрање је конструисано од Ерленмајерове боце (Bomex, China) и гуменога чепа (Deutsch & Neumann, Germany) са два централна отвора. Реактори су имали капацитет од 5 L са радном запремином од 4 L. Први отвор је био опремљен излазом за

гас, а друга рупа, затворена поклопцем цеви, представљала је излазни отвор који се користио као цев за раствор кроз коју се узорковао садржај за дневну анализу (Слика 6). За дневно узорковање продуката реакције коришћен је стаклени шприц (Socogex, Swiss), најпре за мерење рН, а затим припрему COD аликуота. Узимање суспензије је обављано из исте тачке реактора постављањем гуменог црева кроз цев за извлачење, сваки пут на истој висини од врха посуде. Мешање и загревање у реактору вршено је уз помоћ система за магнетно мешање (Witeg, Germany) са грејном плочом. Температура садржаја проверавана је два пута дневно термалном инфрацрвеном камером (Flir, USA). Водени вентил за гас се састојао од Ерленмајер боце од 2 L, чепа и стаклене цеви. Производња биогаса је мерена коришћењем мерача протока гаса (Shanghai Cixi Instrument, China) са континуираним бележењем података веб камером (Logitech, Europe) која се активирала на сваких сат времена. После тога, гас је сакупљан у вреће за узорковање (E-switch, China). Сви делови индивидуалне поставке били су повезани гуменим цревима.



Слика 6. Шема лабораторијског постројења

Иста укупна запремина је додата реакторима за сваку експерименталну фазу, али су промењени односи примарни муљ/отпад од хране. Четири различите пропорције муља и хране су тестиране у двоструким понављањима: 3/1, 1/1, 1/3 и 1/0 (дигестија). Смеше су састављене на основу запремине ко/супстрата. Празни узорци који садрже само инокулум допуњени су водом из дистрибутивног система до 4 L. Табела 14 показује подешавања за запреминско напајање реактора за сваки серијски тест. На основу специфичног приноса биогаса, који се израчунава као кумулативни произведени биогас умањен за допринос инокулума добијен из празних семенских узорака (након анаеробне разградње) по целој количини испарљиве супстанце додате пре инокулације (тј. mL биогаса/g VS), процењен је потенцијал биогаса сваког узорка. Да би се избегло ограничење деградације биомасе, узорци су генерисани са односом инокулума према супстрату од 2 (Ebner et al., 2016). Укупни садржај чврстих материја био је мањи од 7% у свим припремљеним узорцима. Инокулум из дигестивног постројења пуног обима обезбедио је основне потребе за хранљивим материјама за анаеробне микроорганизме тако да нису додавани додатни спољни хранљиви састојци/елементи у траговима како би се проценили синергијски ефекти кодигестије при наведеном услову. Пре теста, рН

вредности за сваки стаклени реактор су се кретале од 7,2 до 7,35. Боце су испране Ar, затим затворене да би се створила анаеробна средина и одржаване су у мезофилним условима на $35 \pm 1^\circ\text{C}$. Време хидрауличног задржавања постављено је на 15 дана.

Табела 14. Састав сировина коришћених у тестовима

V (L)	V _I	V _{PS}	V _{FW}	% (VS) FW
COD 3/1	3,458	0,407	0,135	23,56
COD 1/1	3,626	0,187	0,187	30,86
COD 1/3	3,715	0,071	0,214	34,35
DIG	3,015	0,985	0	n/a
In	3	0	0	n/a

4.3. Тест био-хемијског метанског потенцијала

ВМР тест је данас најпоузданији метод коју академски и технички стручњаци најчешће користе за утврђивање максималне количине метана која се може произвести анаеробном дигестијом одређеног супстрата (Raposo et al., 2011). Дефиниција се односи на постојеће стање узорка док се анализира или примењује у процесима ферментације. ВМР је кључни параметар за процену изводљивости имплементације АД у постројењу пуног обима, карактеризацију супстрата и процену ефикасности постројења. Пресудан је за процене квалитета и производних вредности различитих типова супстрата и омогућава поуздано балансирање процеса. Штавише, ВМР тест се може користити за процену кинетичке константе корака ограничавања брзине реакције (нпр. брзина хидролизе за супстрате са високим садржајем честица) што је потребно за постизање оптималног дизајна и рада анаеробних дигестора. Међутим, ВМР тестови супстрата са високим садржајем честица захтевају доста времена са распоном тестирања од 15 до преко 100 дана. Дуго време тестирања чини ВМР непрактичним за комунална предузећа, консултантске компаније и оператере АД постројења, чији процеси доношења одлука не могу да чекају месец дана или дуже. Генерално, рана предвиђање ВМР параметара се могу сврстати у три велике групе у зависности од вредности стопа кинетичке константе: споро биоразградиви супстрати ($k < 0,1 \text{ d}^{-1}$) са минималним временом тестирања од најмање 15 дана, умерено биоразградиви супстрати ($0,1 < k < 0,2 \text{ d}^{-1}$) са минималним временом тестирања између 15 и 8 дана, и брзо биоразградиви супстрати ($k > 0,2 \text{ d}^{-1}$) са минималним временом тестирања мањим од 7 дана.

ВМР се обично мери анаеробним шаржним тестовима у лабораторијској поставци. Основни принцип ВМР теста је директан: узорак испитиваног супстрата се дигестира активним анаеробним инокулумом који добро функционише у боцама инкубираним на одговарајућој температури све док се не произведе само мала количина метана. Поред тога, инкубирају се и празни узорци, који садрже само инокулум. Под претпоставком да нема синергијских/антагонистичких ефеката, резултујућа производња метана супстрата може се одредити одузимањем производње метана семеног узорка (инокулума) од узорка супстрата (супстрат + инокулум). Коначна вредност кумулативне производње метана након завршетка испитивања је дефинисана као експериментални ВМР супстрата (Слика 7).



Слика 7. Метански принос супстрата

Штавише, BMP тестови се могу користити за откривање акутне токсичности инхибитора присутног у ко/супстрату или додатог кроз суплементацију. Од највеће је важности узети у обзир висок однос инокулума у поређењу са супстратом, посебно за енергетски богате супстанце. За микрокристалну целулозу, на пример, типично <math><10\text{ g}</math> супстрата је снабдевано по kg инокулума (1% на основи влажне масе), што сасвим јасно показује потенцијално екстреман ефекат разблаживања у BMP тестовима. Дакле, откривање инхибиције супстратом указује на јаку акутну токсичност. Приликом тестирања инхибиторног ефекта додане супстанце, мора се имати на уму њена коначна концентрација узимајући у обзир додавање инокулума. Тестови инхибиција, такође познати као тестови анаеробне токсичности, су пожељна експериментална платформа за квантификацију токсичности једињења, нарочито на процес анаеробне дигестије и метаногене бактерије.

Закључак је да су BMP тестови моћно и корисно средство у истраживању и пракси анаеробне дигестије. Могу се применити за експериментално одређивање био-хемијског метанског потенцијала како чистог тако и мешаног супстрата. На основу BMP-а, анаеробна биоразградивост се процењује дељењем добијене са теоријском вредношћу. Кинетички параметри постигнути на тестовима омогућавају квалитативну процену кинетике процеса. Док је присутна акутна токсичност инхибитора у супстрату или додатог супстанци, она се може детектовати у BMP тестовима - то није могуће за хроничну токсичност. За разлику од континуално оперативних система, супстрат у BMP тесту је додат само једном, и због типично високог удела инокулума присутног у тесту, синергијски или антагонистички ефекти који се јављају у тестовима кодигестије могу се разликовати од оних који се јављају у континуалним процесима. BMP тестови се не могу користити за процену дугорочних ефеката доступности хранљивих материја или елемената у траговима због монотоног прихрањивања. Слично, принос метана (биогаза), стабилност процеса и достижна стопа органског оптерећења у континуално управљаним системима не може се разјаснити BMP тестовима.

4.4. Однос инокулум/супстрат

Инокулација је медицински термин за уношење (усађивање) клица, инфективног материјала, серума или других тела у ткива животиња, биљака и подлога за развој клица. Врши се и инокулација здравих јединки ослабљеним клицама или њиховим отровима да би се изазвао блажи облик болести, након чега следи отпор (имунитет) на болест. Међутим, за ову процедуру није дефинисан стандардни метод, а чак се и за проучавање једноставнијих растворљивих супстрата још увек чекају закључци међународне радне групе.

За оптимизацију процеса анаеробне дигестије, избор извора инокулума и однос инокулума према супстрату су важни оперативни параметри за процену анаеробне биоразградивости чврстог отпада. Прикладније је користити активни анаеробни инокулум или инокулум животињског отпада као што је говеђе ђубриво како би се смањио период ферментације и запремина дигестора. Доступне су само ограничене информације о укупном садржају чврстих материја и пропорцији инокулума потребног током периода покретања анаеробне дигестије чврстог отпада.

Оптимизација односа није само важан оперативни параметар за процену анаеробне биоразградивости чврстог отпада, већ помаже и да се добије запремина реактора потребна за кодигестију чврстог отпада. Коришћење веће количине инокулума у процесу дигестије нема значајног утицаја на производњу биогаза преко одређене тачке, док прекомерна употреба инокулума доводи до непотребног повећања запремине дигестора. Резултати добијени из студија шаржних реактора корисни су у апроксимацији величине реактора која је потребна да би се избегла недовољно пројектована или превелика запремина. Стога је прикладно узети у обзир однос инокулума према супстрату и спровести студије у серијским и пилот реакторима пре имплементације процеса кодигестије у постројењима пуног обима, посебно за континуални начин рада.

Поред споменутог односа, постоје и други важни фактори који обезбеђују оптималну конверзију биометана. Прво, инокулум треба да се узме свеж из активног анаеробног реактора, пожељно прихрањиваног сличним типом супстрата како би се обезбедиле прилагођене микробне врсте. Штавише, макро и микронутријенти/витамини су потребни да би анаеробни микроорганизми могли да раде на свом оптималном нивоу. Коначно, супстрат треба да садржи минималну количину инхибитора, као што су тешки метали, амонијак и сулфид. Иако је наука о анаеробној дигестији добро успостављена, ефикасност процеса у смислу производње биогаза искључиво зависи од параметара као што су инокулум/супстрат однос, активност инокулума и биоразградивост отпада.

Експерименти шаржне ферментације коришћењем пшеничне сламе показали су да је принос метана драстично смањен при односу инокулума према супстрату испод 0,25 на бази VS. Утврђено је да се специфична стопа производње метана такође повећава, али опадајућом стопом, пошто је количник постепено повећаван на 2. У односима изнад овог, утврђено је да стопа остаје релативно константна. Инокулум/супстрат који су предложили (Owen et al., 1979) као стандард је био приближно 1, али Chynoweth et al., (1993) наводе да би повећање односа могло бити неопходно за неку врсту супстрата и предлажу количник од 2.

Штавише, оптимални однос инокулума према супстрату зависи од тестиране подлоге. На пример, оптимални (на основу VS) однос BMP-а микроалги је 2 како би се избегло накопљање испарљивих масних киселина (VFA) (Alzate et al., 2012). У случају BMP-а кукуруза, аутори су приметили само незнатне варијације приноса метана са различитим односима (1; 1,5; 2 и 3) и закључили да је оптимални однос 1. Међутим, у новијим студијама се помиње да за лако разградиве супstrate где брзо накопљање интермедијара ферментације (као што су VFA) може довести до инхибиције анаеробне дигестије, треба применити однос већи или једнак 4; а за мање разградиве супstrate, као што је лигноцелулозна органска материја, може се применити однос мањи или једнак 1 (Caillet et al., 2019).

Тенденција примећена у студији коју су спровели Rodriguez-Chiang & Dahl, (2015) је била да што је нижи однос инокулума са супстратом, то је дужи временски период током којег се метан производи. Такође, што је већи однос, раније су примећени врхови максималне стопе производње. Ово може бити због веће микробне активности присутне у већој количини инокулума који се користи за веће односе. Повећање количника повећава количину активних метаногена у инокулуму, што поред тога смањује време потребно за раст довољне метаногене популације да започне метаногену активност.

Сврха истраживања које је спроведено у овој дисертацији је да се потраже методе обрачуна односа инокулума и супстрата, као једног од најважнијих фактора који ће утицати на резултат ВМР-а спроведеног серијским тестом, као и да се прати напредак биоразградње путем стандардизоване процедуре. У овом случају, било који биоразградиви материјал се може изабрати као супстрат, због његове прикладности за анаеробну биодигестију, са канализационим муљем као инокулумом због његове широко распрострањене доступности и релативно уједначених својстава.

За израчунавање укупне запремина садржаја дигестора V може се применити једначина :

$$V = V_I + (V_{SS}) + (V_{FW}) + (V_W), \quad (4.1)$$

где је:

V_I - запремина инокулума,

V_{SS}, V_{FW}, V_W - запремине канализационог муља, отпада од хране и воде респективно, а заграде представљају опционалност употребе.

Однос инокулума и супстрата од 2 (VS) може се написати као:

$$ISR = \frac{I}{S} = 2 \left(\frac{g_{VS}}{g_{VS}} \right). \quad (4.2)$$

У најопштијем случају ове студије, претходна једначина има облик:

$$V_I \cdot I_{VS} = ISR \cdot (V_{SS} \cdot S_{SS(VS)} + V_{FW} \cdot S_{FW(VS)}), \quad (4.3)$$

где су $I_{VS}, S_{SS(VS)}, S_{FW(VS)}$ - концентрације испарљиве чврсте материје инокулума, канализационог муља и отпада од хране респективно. Када се говори о било којој врсти супстрата, претходна једначина је забележена као у Rakić et al., (2020):

$$V_I \cdot I_{VS} = ISR \cdot \sum_i V_{S_i} \cdot S_{S_{(VS)_i}}. \quad (4.4)$$

Количине испарљивих чврстих материја изражене су у следећим облицима:

$$I = V_I \cdot I_{VS}, \quad (4.5)$$

$$S = \sum_i S_{S_i} = \sum_i V_{S_i} \cdot S_{S_{(VS)_i}}. \quad (4.6)$$

Ако се при формирању смеше користе масени садржаји, једначине благо мењају форму, при чему је:

$$\begin{aligned} \frac{m_{SS}}{\rho_{SS}} &= V_{SS}, \\ \frac{m_{FW}}{\rho_{FW}} &= V_{FW}, \end{aligned} \quad (4.7)$$

где су ρ_{SS}, ρ_{FW} густине канализационог муља и отпада од хране.

При примени једначина 4.3 и 4.1 на дигестију изведену у овој дисертацији, добијамо следеће релације:

$$V_I \cdot I_{VS} = ISR \cdot V_{SS} \cdot S_{SS(VS)}, \quad (4.8)$$

$$V_I + V_{SS} = V. \quad (4.9)$$

Даље, изведена је једначина за израчунавање запремине супстрата:

$$\begin{aligned} (V - V_{SS}) \cdot I_{VS} &= ISR \cdot V_{SS} \cdot S_{SS(VS)} \\ V \cdot I_{VS} &= ISR \cdot V_{SS} \cdot S_{SS(VS)} + I_{VS} \cdot V_{SS} \\ V_{SS} \cdot (ISR \cdot S_{SS(VS)} + I_{VS}) &= V \cdot I_{VS} \\ V_{SS} &= \frac{V \cdot I_{VS}}{ISR \cdot S_{SS(VS)} + I_{VS}}. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Кодигестије су изведене са запреминама добијеним из следећег облика једначине 4.1 при општем облику једначине 4.3 са косупстратом:

$$V = V_I + V_{SS} + V_{FW}, \quad (4.11)$$

где је $\frac{V_{SS}}{V_{FW}} = \frac{3}{1}; \frac{1}{1}; \frac{1}{3}$.

У овом случају, израчунавамо запремине преко 3 различите релације, у зависности од почетног односа запремина ко/супстрата:

$$I = ISR \cdot (V_{SS} \cdot S_{SS(VS)} + V_{FW} \cdot S_{FW(VS)}), \quad (4.12)$$

$$(V - V_{SS} - V_{FW}) \cdot I_{VS} = ISR \cdot (V_{SS} \cdot S_{SS(VS)} + V_{FW} \cdot S_{FW(VS)}). \quad (4.13)$$

1° случај:

$$\frac{V_{SS}}{V_{FW}} = \frac{3}{1} \quad (4.14)$$

$$\begin{aligned} V_I \cdot I_{VS} &= ISR \cdot (3V_{FW} \cdot S_{SS(vS)} + V_{FW} \cdot S_{FW(vS)}) \\ (V - 4V_{FW}) \cdot I_{VS} &= ISR \cdot V_{FW} (3S_{SS(vS)} + S_{FW(vS)}) \\ V \cdot I_{VS} - 4V_{FW} I_{VS} &= ISR \cdot V_{FW} (3S_{SS(vS)} + S_{FW(vS)}) \\ V \cdot I_{VS} &= ISR \cdot V_{FW} (3S_{SS(vS)} + S_{FW(vS)}) + 4V_{FW} I_{VS} \\ V \cdot I_{VS} &= V_{FW} \left[ISR(3S_{SS(vS)} + S_{FW(vS)}) + 4I_{VS} \right] \\ V_{FW} &= \frac{V \cdot I_{VS}}{ISR(3S_{SS(vS)} + S_{FW(vS)}) + 4I_{VS}} \end{aligned} \quad (4.15)$$

2° случај:

$$\frac{V_{SS}}{V_{FW}} = 1 \quad (4.16)$$

$$\begin{aligned} V_I \cdot I_{VS} &= ISR \cdot (V_{FW} \cdot S_{SS(vS)} + V_{FW} \cdot S_{FW(vS)}) \\ (V - 2V_{FW}) \cdot I_{VS} &= ISR \cdot V_{FW} (S_{SS(vS)} + S_{FW(vS)}) \\ V \cdot I_{VS} - 2V_{FW} I_{VS} &= ISR \cdot V_{FW} (S_{SS(vS)} + S_{FW(vS)}) \\ V \cdot I_{VS} &= ISR \cdot V_{FW} (S_{SS(vS)} + S_{FW(vS)}) + 2V_{FW} I_{VS} \\ V \cdot I_{VS} &= V_{FW} \left[ISR(S_{SS(vS)} + S_{FW(vS)}) + 2I_{VS} \right] \\ V_{FW} &= \frac{V \cdot I_{VS}}{ISR(S_{SS(vS)} + S_{FW(vS)}) + 2I_{VS}} \end{aligned} \quad (4.17)$$

3° случај:

$$\frac{V_{SS}}{V_{FW}} = \frac{1}{3} \quad (4.18)$$

$$\begin{aligned} V_I \cdot I_{VS} &= ISR \cdot (V_{SS} \cdot S_{SS(vS)} + 3V_{SS} \cdot S_{FW(vS)}) \\ (V - 4V_{SS}) \cdot I_{VS} &= ISR \cdot V_{SS} (S_{SS(vS)} + 3S_{FW(vS)}) \\ V \cdot I_{VS} - 4V_{SS} I_{VS} &= ISR \cdot V_{SS} (S_{SS(vS)} + 3S_{FW(vS)}) \\ V \cdot I_{VS} &= ISR \cdot V_{SS} (S_{SS(vS)} + 3S_{FW(vS)}) + 4V_{SS} I_{VS} \\ V \cdot I_{VS} &= V_{SS} \left[ISR(S_{SS(vS)} + 3S_{FW(vS)}) + 4I_{VS} \right] \\ V_{SS} &= \frac{V \cdot I_{VS}}{ISR(S_{SS(vS)} + 3S_{FW(vS)}) + 4I_{VS}} \end{aligned} \quad (4.19)$$

4.5. Мерење рН

рН је дефинисан као негативни логаритам концентрације активног јона водоника. То је мера киселости или алкалности воденог раствора. рН скала се креће од 0 – 14, при чему је рН 7 неутрална тачка чисте воде на 25°C. Што је рН вредност нижа, раствор је киселији. Повећање рН вредности изнад 7,0, указује на повећање алкалности. Обично се рН мери урањањем специјалне стаклене електроде и референтне електроде у раствор. Постоје две врсте метода рН мерења, колориметријска метода и електрична метода.

Мерење колориметријском методом се заснива на претпоставци да ако индикатор има исту боју у два раствора, онда је рН оба раствора исти. Међутим, у пракси ова претпоставка не важи увек, пошто боја која се развија не зависи само од рН вредности већ и од других фактора.

Електрична метода је најпопуларнија и заснива се на мерењу потенцијала електроде. Принцип ове методе је да потенцијал настаје на граници раствора и електроде када је електрода уроњена у раствор. Овај електродни потенцијал, на датој температури, зависи од концентрације јона електролита који постоје у раствору. Потенцијал метала електроде (у волтима) уроњеног у раствор са јонима истог метала може се изразити следећом релацијом:

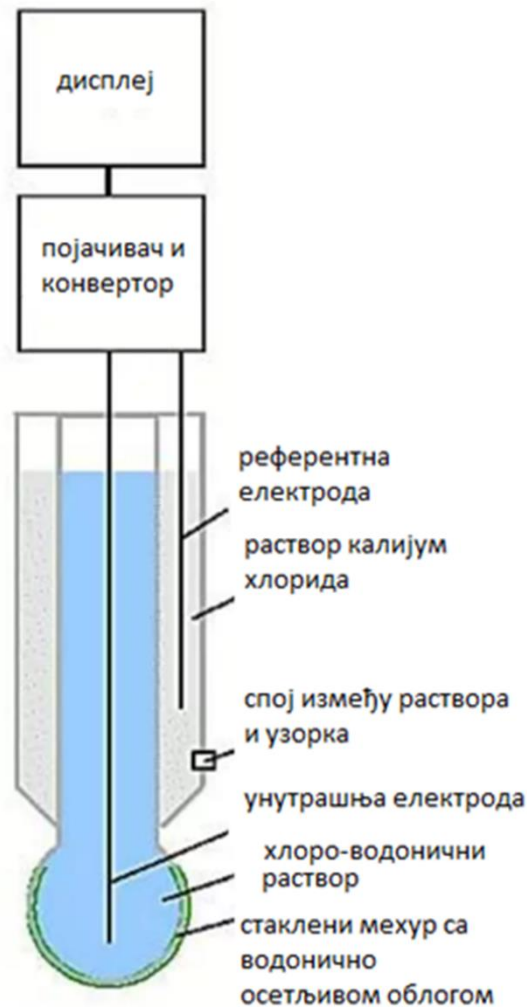
$$E = E_0 + \frac{0.0001982(273 + t)}{n} \log_{10} a, \quad (4.20)$$

где је E_0 - потенцијал електроде, када је њена концентрација активног јона у раствору једнака јединици, t - температура у степенима Целзијуса, n - валенца јона, a - активна концентрација јона метала у грам-еквивалентима по литру.

У пракси се може мерити само разлика потенцијала па тако рН увек има два елемента; мерни елемент, чији потенцијал зависи од концентрације водоникових јона, и упоредни елемент, чији потенцијал мора остати константан. Два таква електрично повезана елемента формирају галвански систем, а мерењем електро-магнетног поља овог система можемо одредити активну концентрацију водоникових јона у раствору који се испитује. рН метар је уређај за мерење рН вредности и мери разлику потенцијала и његове промене кроз стаклену мембрану. Разлика потенцијала мора бити добијена између две тачке; једна је електрода која садржи унутрашњи раствор, док је друга тачка добијена спајањем са референтном електродом, потопљеном у испитивани раствор. Често је референтна електрода уграђена у стаклену электроду (комбинована електрода), у концентричном двоцевном телу-сонди.

Обе електроде су шупљег сијаличног облика и садрже раствор калијум хлорида са жицом од сребро хлорида спуштеном у њега. Стаклена осетљива електрода има врх начињен од посебног стакла обложеног силикатним и металним солима. Управо ова електрода мери рН као концентрацију јона водоника који окружују врх танкозидног стакленог мехура. Референтна електрода има мехур направљен од непроводног стакла или пластике. рН метар суштински мери електро-хемијски потенцијал између познатог раствора унутар стаклене електроде и непознате течности изван ње (Слика 8). Због тога што танки стаклени мехур омогућава покретним малим водониковим јонима да интерагују са њим,

стаклена електрода мери њихов електро-хемијски потенцијал. Да би се затворило електрично коло, неопходна је споменута референтна електрода.



Слика 8. Схема рН метра

4.6. Одређивање TS/VS

Чврсте материје се односе на материје суспендоване или растворене у води или отпадној води. Могу негативно утицати на квалитет воде или ефлуента на више начина. Анализе чврстих материја су важне у контроли процеса биолошког и физичког третмана отпадних вода као и за процену усклађености са ограничењима ефлуента отпадних вода регулаторне агенције. Укупне чврсте материје (TS) је термин који се примењује на остатак материјала у посуди након испаравања узорка и његовог накнадног сушења у пећници на дефинисаној температури. Укупне чврсте материје укључују укупне суспендоване чврсте материје, део укупних чврстих материја које задржава филтер и укупне растворене чврсте материје, део који пролази кроз филтер.

Приликом утврђивања чврстих и испарљивих супстанци коришћене су боце од отпорног стакла, при чему материјал у суспензији није приањао за зидове посуде. Анализа је започета убрзо након прикупљања због практичности очувања узорка како би се

микробиолошко разлагање чврстих материја svelo на минимум. Ни у једном случају узорци нису држани дуже од 24 h. Узорци су доведени на собну температуру пре анализе. Добро измешан узорак је упарен у посуду за мерење и осушен до константне масе у пећници на 103 до 105°C. Повећање масе у односу на празну посуду представља укупне чврсте материје. Искључене су велике, плутајуће честице или потопљени нехомогени материјали из узорка обзиром да њихово укључивање није пожељно у коначном резултату. Видљиво плутајуће уље и маст су распршени блендером пре анализе отпада од хране.

Губитак масе при паљењу материјала (или остатка произведеног TS методом) на 550°C у трајању од 1 h у пећи назива се испарљива чврста материја (VS). Пећ је загрејана на задату температуру пре него што је убачен узорак. Након спаљивања, посуда је делимично охлађена на ваздуху при чему се највећи део топлоте одводио у околину. Затим је пребачена у ексикатор за коначно хлађење у сувој атмосфери. Посуда са садржајем је измерена чим се охладила на балансну/собну температуру. Циклус сушења, хлађења и мерења је понављан док се није добила константна маса.

Одређивање испарљивих чврстих материја не прави прецизну разлику између неорганске и органске материје јер губитак при паљењу није ограничен на органску материју. Укључује губитке због распадања или испаравања неких минералних соли. Мерење је корисно у контроли рада постројења за пречишћавање отпадних вода јер нуди грубу апроксимацију количине органске материје присутне у чврстој фракцији отпадне воде, активног муља и отпада од хране.

4.7. Утврђивање хемијске потрошње кисеоника (COD)

COD се дефинише као количина кисеоника потребна за оксидацију органског једињења до угљен-диоксида, амонијака и воде, а користи се као један од главних параметара квалитета воде у постројењима за пречишћавање. Традиционално, квантитативно одређивање еквивалентног кисеоника као COD вредности спроводи се приступом у два корака. Прво, узорак воде се меша са хемијским оксидантом и загрева у јединици повратног тока током дужег временског периода (2-4 часа) ради оксидације. Да би се обезбедила потпуна реакција органских фракција, обично се користи већа количина оксиданса. Дакле, потребан је други корак одређивања неизреагованог оксиданса (Yu et al., 2016). Најчешће коришћена је затворена рефлукс метода оксидације киселог калијум дихромата ($K_2Cr_2O_7$) коришћењем: катализатора сребро сулфата, живиног сулфата (да инхибира оксидацију хлорида) и сулфаминске киселине (за разлагање нитрита) (Canelli et al., 1976). Спектрофотометријска метода заснована на директном одређивању промене концентрације калијум дихромата (Cr^{6+} се интензивно редукује на Cr^{3+} као резултат оксидације органских једињења) је примењена за одређивање вредности хемијске потрошње кисеоника (Li et al., 2009). Мерење COD-а сировина и дигестата се спроводи стварањем репрезентативних водених раствора сваког од њих. Изазови су обезбедити стандардне, конзистентне и поновљиве суспензије. Органски материјал мора бити у раствору или у веома финој суспензији да би се користио спектрофотометар за мерење COD-а (Harnadek et al., 2015).

4.8. Кинетичко моделирање

За усклађивање експерименталних података производње биогаса са оптималним решењем за једначине коришћена су три модела: регресиони модел првог реда,

модификовани Гомперц и Конов модел. Кинетички модел првог реда развијен је уз претпоставку да хидролиза одређује понашање и управља целим процесом, а да је приступачност супстрата ограничавајућа околност. Константа хидролизе се често користи да се идентификује да ли кодигестија може побољшати кинетику хидролизе и са њом повезану стопу производње биогаса. Отпад од хране је познат као високо разградив супстрат јер се хидролиза и последична алкохолна ферментација дешавају брзо, док је муљ отпорнији на хидролизу. Због тога се предвиђају повећане анаеробне производње из мешавина биомасе и веће стопе хидролизе (у оквиру брзе или умерене дигестибилности) у поређењу са монодигестијом. Овај модел, међутим, не предвиђа услове за максималну биолошку активност, фазу кашњења и кварове система, али даје вредна тумачења кинетике хидролизе. Диференцијални и преуређени интегрални прикази реакције првог реда су дати у наставку.

Реакција првог реда се одвија стопом која зависи линеарно од само једног реактанта. Закони диференцијалне стопе се генерално користе да опишу шта се догађа на молекуларном нивоу током реакције, док се закони интегралне стопе користе за утврђивање реда реакције и вредности константе стопе из експерименталних мерења. Диференцијална једначина која описује кинетику првог реда је дата следећим изразом:

$$\text{stopa} = -\frac{d[B]}{dt} = k[B]^1 = k[B], \quad (4.21)$$

где је „stopa“ заправо реакциона стопа, а k коефицијент реакционе стопе. Променљиве су раздвојиве, што нам поједностављује решење. Претходни израз можемо преуредити као:

$$\frac{d[B]}{[B]} = -kdt. \quad (4.22)$$

Даље, интегралимо обе стране једначине:

$$\int_{B_0}^{[B]} \frac{d[B]}{[B]} = -\int_{t_0}^t kdt. \quad (4.23)$$

Обзиром да добијамо табличне интеграле, након интегралјења можемо извести облик који се записује као:

$$\ln[B] - \ln[B]_0 = -kt, \quad (4.24)$$

одакле следи:

$$\ln\left(\frac{[B]_t}{[B]_0}\right) = -kt, \quad (4.25)$$

где је $[B]$ - концентрација у било ком тренутку t , $[B]_0$ - почетна концентрација и k - константа стопе првог реда.

Још један облик закона стопе се добија када се претходна једначина трансформише у једначину:

$$e^{\ln[B]} = e^{\ln[B]_0 - kt} \quad (4.26)$$

Упрошћавање израза даје нам други облик закона стопе:

$$[B] = [B]_0 e^{-kt} \quad (4.27)$$

Интегрални облик закона стопе може се користити за проналажење популације реактанта било кад након почетка реакције. Цртањем природног логаритма концентрације реактанта В у функцији времена за реакцију првог реда добија се права линија са нагибом -k.

Реакција првог реда примењена на специфични принос биогаза је дата као једначина:

$$B_t = B_0(1 - e^{-k_h t}), \quad (4.28)$$

у којој је B_t - кумулативна количина биогаза по органској фракцији произведена за време t (L/g COD или L/g VS), B_0 је крајњи принос биогаза (L/g), B је специфична производња биогаза у било ком тренутку, t је време дигестије (d), а k_h је коефицијент брзине хидролизе првог реда (1/d).

За различите динамичке биолошке системе, Гомперцова једначина, посебно њен модификовани облик, се често користи како би се описале густине микробних ћелија током метаногених периода у смислу експоненцијалних стопа раста и трајања фазе кашњења. Због своје једноставности и погодности за серијске податке, једначина даје реалну процену за B_0 и има мање несигурности у интерпретацији резултата. Обично се користи као модел за анаеробну дигестију, захтева само податке о акумулираном биогазу и нуди лако разумљиве параметре. У овој дисертацији се очекивало да ће период кашњења (минимално време за производњу биогаза) бити мањи за кодигестију него за монодигестију, али већи од нуле. Модификовани Гомперцов модел је емпиријски модел нелинеарне регресије приказан у наредној једначини:

$$B_t = B_0 \exp \left\{ -\exp \left[\frac{R_m e}{B_0} (\lambda - t) + 1 \right] \right\}, \quad (4.29)$$

где је R_m максимална стопа производње биогаза (mL/g VS/d), а λ време фазе кашњења (d), настао од оригиналне Гомперцове једначине:

$$B_t = B_0 \exp \left[\frac{-r_0}{\alpha} \exp(-\alpha t) \right], \quad (4.30)$$

где су r_0 и α параметри директно повезани са R_m и λ .

Хидролиза се такође може моделовати коришћењем Коновог модела, јер се сматра да је био-хемијска реакција коју омогућава ванћелијски ензим кога производе хидролитичке/киселичне бактерије. Конова једначина, која се често користи у

кинетичком моделирању, користи се у овом истраживању за поновно израчунавање и потврду константи стопе хидролизе, за које се предвиђа да ће бити исте или сличне оним у моделу првог реда. Модел, који повезује постепено растућу хидролитичку фазу органских материја са деградацијом супстрата, дат је на следећи начин:

$$B_t = \frac{B_0}{1 + (k_h t)^{-n}}, \quad (4.31)$$

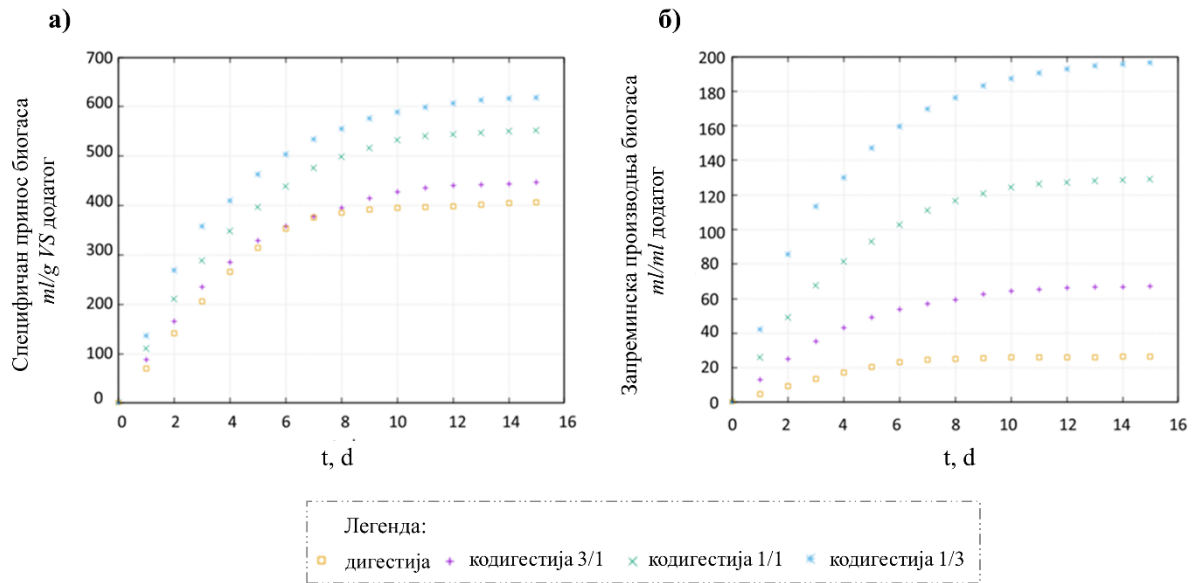
где је n фактор облика.

5. Резултати и дискусија

У оквиру овог поглавља биће приказани и анализирани резултати теста био-хемијског метанског потенцијала, излази кинетичког моделирања као и резултати добијени праћењем хемијске потрошње кисеоника. Дате су поставке и математичке основе модела предложеног за естимацију биогасног садржаја у дигесторским ко/супстратима на основу вредности COD-а.

Кумулативна производња је нормализована на два начина: (1) специфичним приносом биогаса коришћењем почетног VS-а ко/супстрата (mL/g VS) и (2) волуметријском производњом биогаса коришћењем запреминског оптерећења FW-а (отпада од хране) и PS-а (примарног муља) (mL/mL додатом) (Lisboa & Lansing, 2013). Укупна концентрација VS-а коришћена у овом експерименту кретала се од 4,84% до 5,95%. VS је у просеку показао 84% садржаја TS-а за кодигестију и 78% за монодигестију, што указује на висок капацитет за органску трансформацију. У одсуству смањења VS-а, које би утицало на производњу биогаса и резултирало знатно нижим приносима, трансфер масе са органске супстанце на биогас не би био могућ. Штавише, кодигестија FW-а и PS-а побољшава производњу у поређењу са јединим супстратом и смањује ограничења појединачних сировина, као што су висока концентрација соли у FW-у и низак садржај VS-а у PS-у (Abbassi-Guendouz et al., 2012). Даље, инокулум је анализиран на потенцијал биогаса пре извођења анаеробних серијских експеримената. Резултати су показали присуство активних микроорганизама у инокулуму и способност разградње органских материја у процесу дигестије. Дигестија се одвијала у стабилном режиму за све односе, на шта су делимично утицале карактеристике инокулума који је већ прилагођен типу остатака.

Просечан пораст специфичне производње биогаса монодигестије примарног муља и кодигестије мешавина заснованих на запремини илустрован је на Слици 9. Серијски тестови су показали да је додавањем FW-а повећан специфични принос биогаса у поређењу са самим PS-ом, који је показао најнижу просечну кумулативну производњу биогаса. Боља дигестибилност самог FW-а и значајно виша стопа хидролизе су највероватније допринели повећаним излазним вредностима меша. Након 15 дана дигестије, испитивање 3/1 (446,9 mL/g VS) показало је просечан специфични принос биогаса за 10% већи од самог PS-а (407,0 mL/g VS). Просечна специфична производња биогаса из 1/1 кодигестије је била 552,6 mL/g VS. Као што је приказано на Слици 9, а) оптимални однос мешавине PS/FW био је 1/3, са просечним излазом биогаса од 618,7 mL/g VS. У поређењу са монодигестијом и 3/1 кодигестијом, респективно, имплицирано је повећање од 52% и 38%. Што се тиче односа 1/1 PS/FW, специфични принос биогаса при кодигестији 1/3 показао је просечан пораст од 12%. Највеће појединачно повећање производње примећено је између 3/1 и 1/1 кодигестија, где је 3/1 чинило око 81% 1/1 кодигестије, и у складу је са садржајем VS-а у смешама. У међувремену, у волуметријској анализи, производње 1/3 (196,5 mL/mL супстрата) и 1/1 кодигестија (129,3 mL/mL супстрата) биле су знатно веће, отприлике 52% и 92% веће од количине биогаса произведеног са 1/1 и 3/1 смешама (67,2 mL/mL супстрата). Последња је имала повећање од око 157% у поређењу са монодигестијом (Слика 9, б). Дакле, 1 g VS-а у смислу кодигестије повећава производњу биогаса за 110% до 152% у поређењу са самим PS-ом без отпада од хране, а 1 mL супстрата повећава производњу биогаса у распону од 2,6-7,5 пута у поређењу са монодигестијом, у зависности од односа мешања (Rakić et al., 2023).



Слика 9. Нормализоване кумулативне производње биогаза

Повећани удео FW-а у смеши генерално доводи до веће производње биогаза. Као што је описано у (Labatut et al., 2011), карактеристике биоразградивости супстрата и производња интермедијарних инхибиторних супстанци ће контролисати кинетику различитих корака анаеробне дигестије и дефинисати облик криве производње биогаза. Профили производње су често пратили експоненцијални закон. Дакле, производња биогаза из анаеробне биомасе расте можда као резултат погоднијег анаеробног окружења. Спроведена је ANOVA анализа (Табела 15) резултата добијених у овој дисертацији. Нулта хипотеза која гласи да не постоји значајна разлика у приносу биогаза између третмана са различитим односима ко/супстрата је одбачена. Усвојена је алтернативна хипотеза која каже да средње вредности нису исте јер је *p*-вредност знатно нижа од 0,05. Број степени слободе између група је 3 што одговара анализираном броју група од 4. Унутар група је 12, што одговара појединачним запажањима од 4 у свакој групи. Већа вредност *F* од *F*_{crit} такође подржава усвајање алтернативне хипотезе, пошто у овом случају тестови имају статистички различите вредности (Berzal de Frutos et al., 2023). Штавише, када је вредност *F* велика, сугерише да су ефекти третмана значајни, а разлике између група нису случајне.

Табела 15. ANOVA излази за резултате добијене у дисертацији

Групе	Број	Сума	Просек	Варијанса
Мерење 1	4	1628	407	141,3333
Мерење 2	4	1787	446,75	425,5833
Мерење 3	4	2210	552,5	955,6667
Мерење 4	4	2475	618,75	694,9167

Извор варијације	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Између група	112744,5	3	37581,5	67,79076	8,56E-08	3,490295
У групама	6652,5	12	554,375			
Укупно	119397	15				

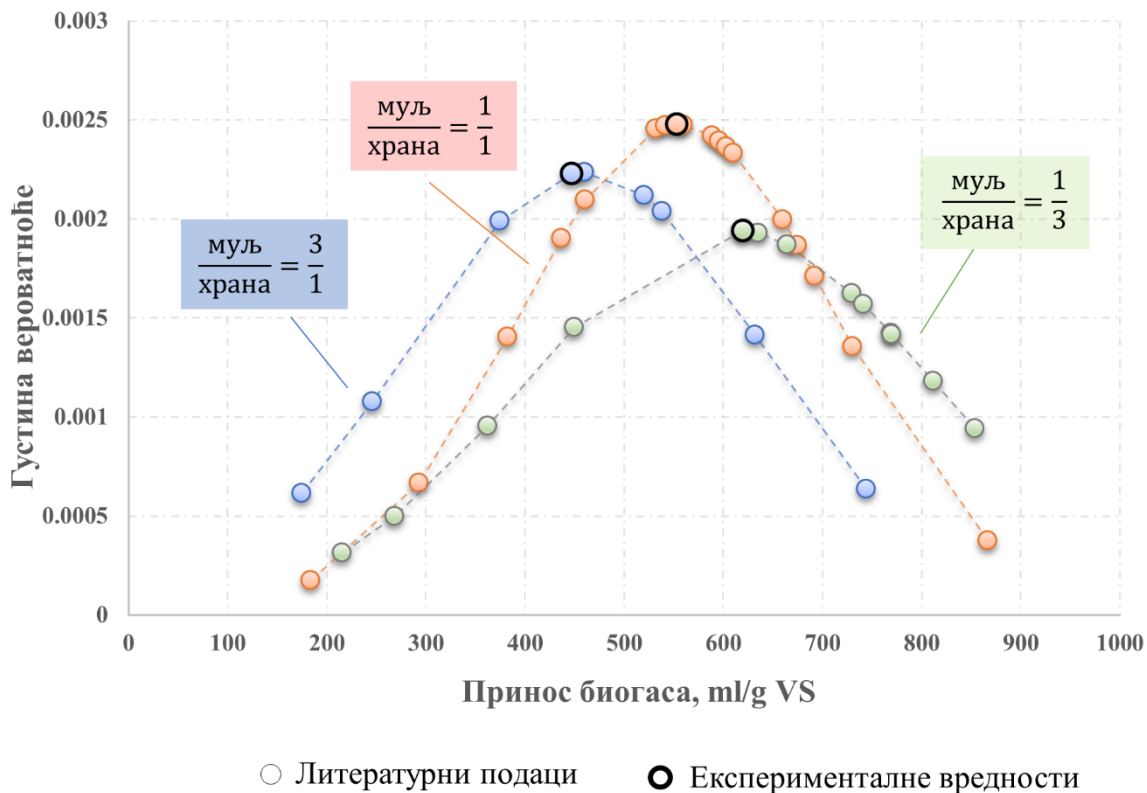
Што се тиче кодигестије, три односа мешања канализационог муља и отпада од хране процењена су кроз 16 студија. Истраживачи су приказали највећу кумулативну производњу биогаса при односу мешања отпада од хране од 75%. У поређењу са овим истраживањем (619 mL/g VS), у референци Rattanapan et al., (2019) је пријављена нешто нижа вредност (450 mL/g VS уклоњеног) када је отпадна вода из домаћинства коришћена као супстрат, док се у раду Mu et al., (2020) бележи вредност од 363 mL/g VS са дворишним отпадом као додатним косупстратом. На основу литературних извора, већи приноси од 0,7 литара биогаса по граму испарљиве чврсте супстанце (додате) постигнути су у три студије у којима су примењени анаеробни мембрански биореактори (AnMBR) и преко 800 mL са термофилним анаеробним мембранским биореактором (Li et al., 2020). У међувремену, највећа забележена вредност (854 mL/g VS) добијена је из експеримента са активним отпадним муљем као супстратом (Ohemeng-Ntiamoah & Datta, 2018). Штавише, за однос 1/1 (кодигестија 2), седам резултата из шест студија су се налазила у интервалу поузданости од 95% (477 – 630 mL/g VS), коме припада и добијени скор из ове дисертације (553 mL/g VS). Употреба био-угља показала је нешто већу вредност од 675 mL/g VS (Liu et al., 2022). С друге стране, иста студија је показала мањи принос од 461 mL када није коришћен био-угаљ. Поред тога, звонаста крива специфичних продукција имала је најнижу стандардну девијацију од 161 у поређењу са кодигестијама 1 и 3, и то 178 и 205, респективно. Што се тиче односа 3/1 (447 mL/g VS), Bardi & Olliaee, (2021) су објавили нешто нижу специфичну производњу од 246 mL/g VS, што би се могло објаснити присуством SARS-CoV2 у сировини. У студијама Hamrouni & Cheikh, (2021) и (Azarmanesh et al., 2020) чији су резултати у супротним областима мало вероватних опсервација (са продукцијама од 175 и 744 mL/g VS, респективно), није вршено додавање супстрата. Врсте отпада од хране присутне у комбинацијама остатака могу бити узрок разликама у приносу.

Резултати експеримената цитираних у Табели 16 и приказаних на Слици 10 одговарају нивовима података у односу на које се вредности добијене у овој дисертацији тестирају под нултом хипотезом помоћу z -теста, обзиром да су познате средње вредности и варијансе. У њој је наведено да је средња вредност популације једнака хипотетичкој вредности. Другим речима, вероватно је да ће се литературне вредности поновити у експерименталној кодигестији канализационог муља са отпадном храном у декларисаним односима. Средња вредност запажања у скупу података била је 461, 554 и 607 mL/g VS за односе 3/1, 1/1 и 1/3, респективно. P -вредности од 0,82; 0,98 и 0,83 за кодигестије 1, 2 и 3, респективно, указују на прихватање нулте хипотезе као тачне, показујући висок степен компатибилности између скупа података и специфичних продукција према хипотетичкој изјави. Одбачена је алтернативна хипотеза која изјављује да се измерене вредности значајно (статистички; $p < 0,05$) разликују од претходних налаза. Вредности добијене у експерименту који је изведен у оквиру ове дисертације биле су нормално распоређене, али нису утицале на средње вредности и варијансе скупа података из литературе.

Табела 16. Поређење специфичних приноса биогаза

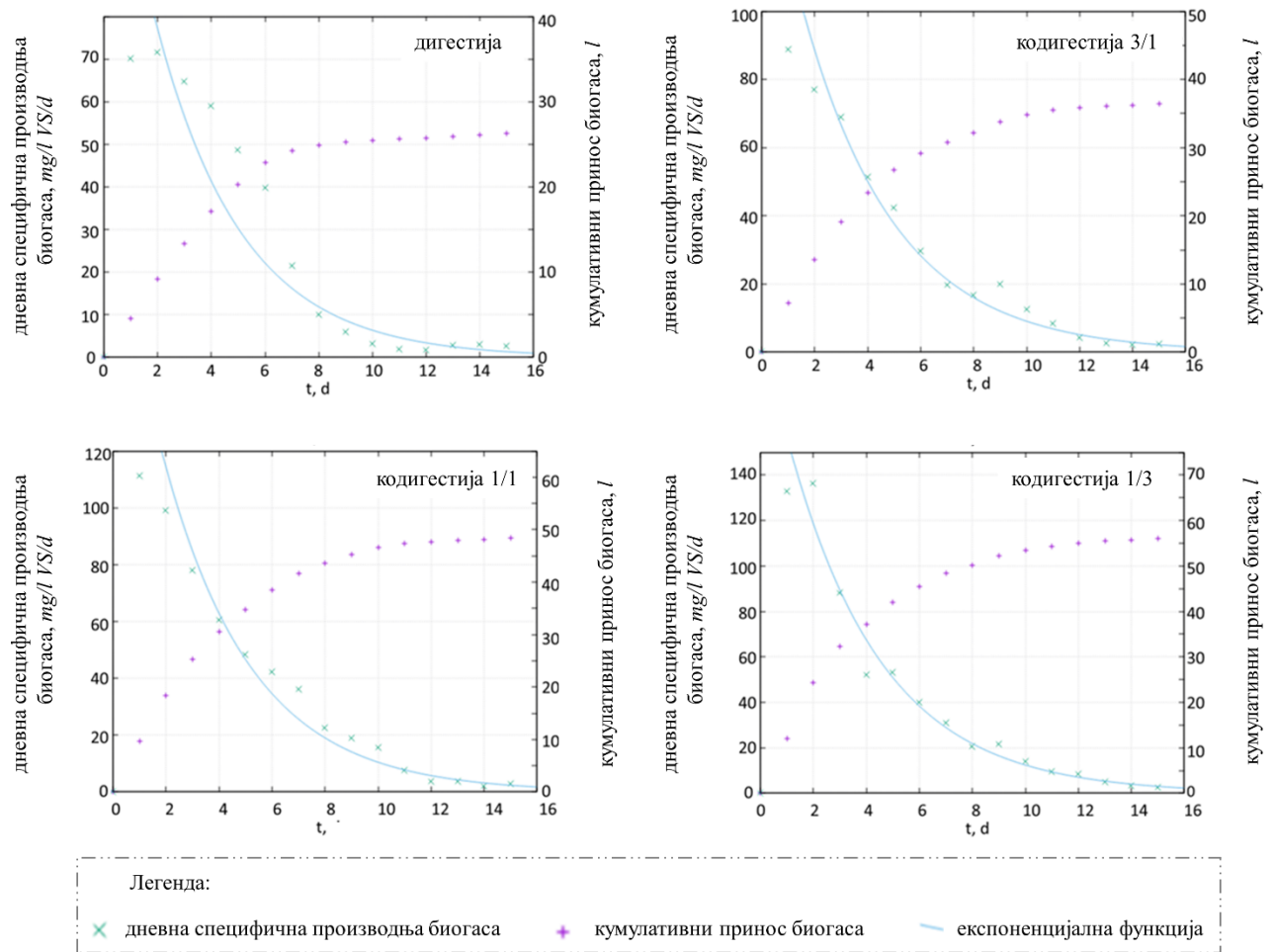
Ко/супстрат	Кодигестија	Однос	Принос	CH ₄ садржај	Додаци	HRT (d)	Реф.
Муљ (SS) + FW	Шаржа	Запреми на (V) 3/1	350 mL CH ₄ /g VS уклоњеног	/		30	Song et al., 2021
		V 1/1	450 mL CH ₄ /g VS уклоњеног				
		V 1/3	500 mL CH ₄ /g VS уклоњеног				
SS + FW	Полу- континуална	Маса (W) 1/1	0,66 L/g VS додатог	55%		22	Kuo-Dahab et al., 2015
Отпадна вода из домаћинства + FW	Шаржа	W/V 3/1	375 mL/g VS уклоњеног	/		25	Rattana pan et al., 2019
		W/V 1/1	437 mL/g VS уклоњеног				
		W/V 1/3	450 mL/g VS уклоњеног				
Отпадни активни муљ (WAS) + FW	Шаржа	V 3/1	411 mL CH ₄ /g VS додатог	65%		10	Ohemen g-Ntiamoa h & Datta, 2018
		V 1/1	475 mL CH ₄ /g VS додатог				
		V 1/3	555 mL CH ₄ /g VS додатог				
SS + FW	Полу- континуална	V 1/1	295 mL CH ₄ /g VS додатог	64%		20	Liu et al., 2022
		V 1/1	377 mL CH ₄ /g VS додатог				
		V 1/1	386 mL CH ₄ /g VS додатог				
		V 1/1	432 mL CH ₄ /g VS додатог				
SS + FW	Полу- континуална	VS 1/3	413 mL CH ₄ /g VS додатог	65%		20	Mu et al., 2020
SS + YW		VS 1/3	149 mL CH ₄ /g VS додатог	57%			
SS + YW + FW		VS 1/1,5/1,5	232 mL CH ₄ /g VS додатог	64%			
SS + FW	Полу- континуална	VS 1/1	125 mL CH ₄ /g VS додатог	68%		16	Cheng et al., 2021
		VS 1/3	140 mL CH ₄ /g VS додатог	65%			
		VS 1/1	220 mL CH ₄ /g VS додатог	75%			
		VS 1/3	215 mL CH ₄ /g VS додатог	80%			
SS + FW	Шаржа	VS 3/1	119 mL CH ₄ /g VS додатог	68%		38	Hamrou ni &

		VS 1/1	260 mL CH ₄ /g VS додатог				Cheikh, 2021
		VS 1/3	452 mL CH ₄ /g VS додатог				
WAS + FW	Пилот	V 1/3	0,62 m ³ /kg VS додатог	56%		15	Liu et al., 2012
SS + FW	Шаржа	VS 3/1	744 mL/ g VS додатог	61%		20	Azarma nesh et al., 2020
		VS 1/1	867 mL/ g VS додатог	70%			
SS + FW	Континуална	TS 3/1	0,46 L/g TS додатог	60%	AnMBR	15	Cheng et al., 2020
		TS 1/1	0,56 L/g TS додатог				
		TS 1/3	0,73 L/g TS додатог				
SS + FW	Шаржа	VS 2,7/1	246 mL/g VS додатог	58%	SARS-CoV-2	2	Bardi & Oliaee, 2021
SS + FW	Континуална	TS 1/1	0,352 L CH ₄ /g VS додатог	/	AnMBR	57	Li et al., 2021
		TS 1/3	0,482 L CH ₄ /g VS додатог			32	
SS + FW	Континуална	TS 1/1	0,596 L/g VS додатог	59%	Термална AnMBR	15	Li et al., 2020
		TS 1/3	0,812 L/g VS додатог				
SS + FW	Континуална	V 3/1	0,52 L/g VS додатог	59%	AnMBR	15	Cheng et al., 2021
		V 1/1	0,61 L/g VS додатог	60%			
		V 1/3	0,77 L/g VS додатог				
SS + FW	Шаржа	VS 1/1	298 L CH ₄ /kg VS додатог	56%		53	Martínez et al., 2018
		VS 1/1	500 L CH ₄ /kg VS додатог		Био-угаљ 10		
		VS 1/1	704 L CH ₄ /kg VS додатог		Био-угаљ 30		
SS + FW	Шаржа	VS 3/1	447 mL/ g VS додатог	/	/	15	Rakić et al., 2023
		VS 1/1	553 mL/ g VS додатог				
		VS 1/3	619 mL/ g VS додатог				



Слика 10. Нормална расподела вредности приноса биогаза

Просечни дневни приноси биогаза и кумулативна производња дигестије примарног муља и кодигестија су приказани на Слици 11. У свим серијама, производња биогаза је почела баш након напајања реактора. Врхунац производње биогаза је примећен другог дана за кодигестију 1/3 и монодигестију, и првог дана за 3/1 и 1/1 кодигестију. Током прва четири дана експеримента, производња је била значајно већа за све поставке – преко 62% укупне запремине биогаза. Највећа кумулативна производња од 59,1 L постигнута кодигестијом 3 била је скоро двоструко већа од оне код монодигестије (32,3 L); док је 50% и 15% била већа од кодигестија 1 и 2, које износе 39,5 L и 51,5 L биогаза, респективно. Варијације између дневних стопа производње биле су занемарљиве на крају, али су се значајно разликовале на самом почетку процеса. Стопа кодигестије 2 (111 mL/g VS/d) била је 25% већа од кодигестије 1 (89 mL/g VS/d) и 20% нижа од кодигестије 3 (133 mL/g VS/d). У поређењу са кодигестијом 3, дневна количина биогаза за сам примарни муљ (70 mL/g VS/d) била је 1,9 пута нижа, што имплицира да се употреба отпада од хране као косупстрата снажно препоручује. Овај ефекат је повезан са отпадом од хране као супстратом који се рапидно разграђује јер хидролиза и последична алкохолна ферментација брзо трансформишу велику количину VS-а у VFA, CO₂ и H₂, док је примарни муљ отпорнији на хидролизу. Због типично високог удела инокулума и за разлику од система који непрекидно раде, супстрат се додаје само једном у ВМР тесту. По дефиницији, производња метана постигнута у континуалним тестовима или у великим постројењима би обично требало да буде нижа него резултат ВМР-а. Због тога се саветују настављена (продужена) тестирања ради прецизнијих података (Koch et al., 2020). У року од две недеље, производња биогаза у реакторима за ко/дигестију пала је скоро на нулу. На Слици 11 представљене су дневне зависности производње које одговарају експоненцијалним функцијама преко 96% за кодигестије и 89% за дигестију.

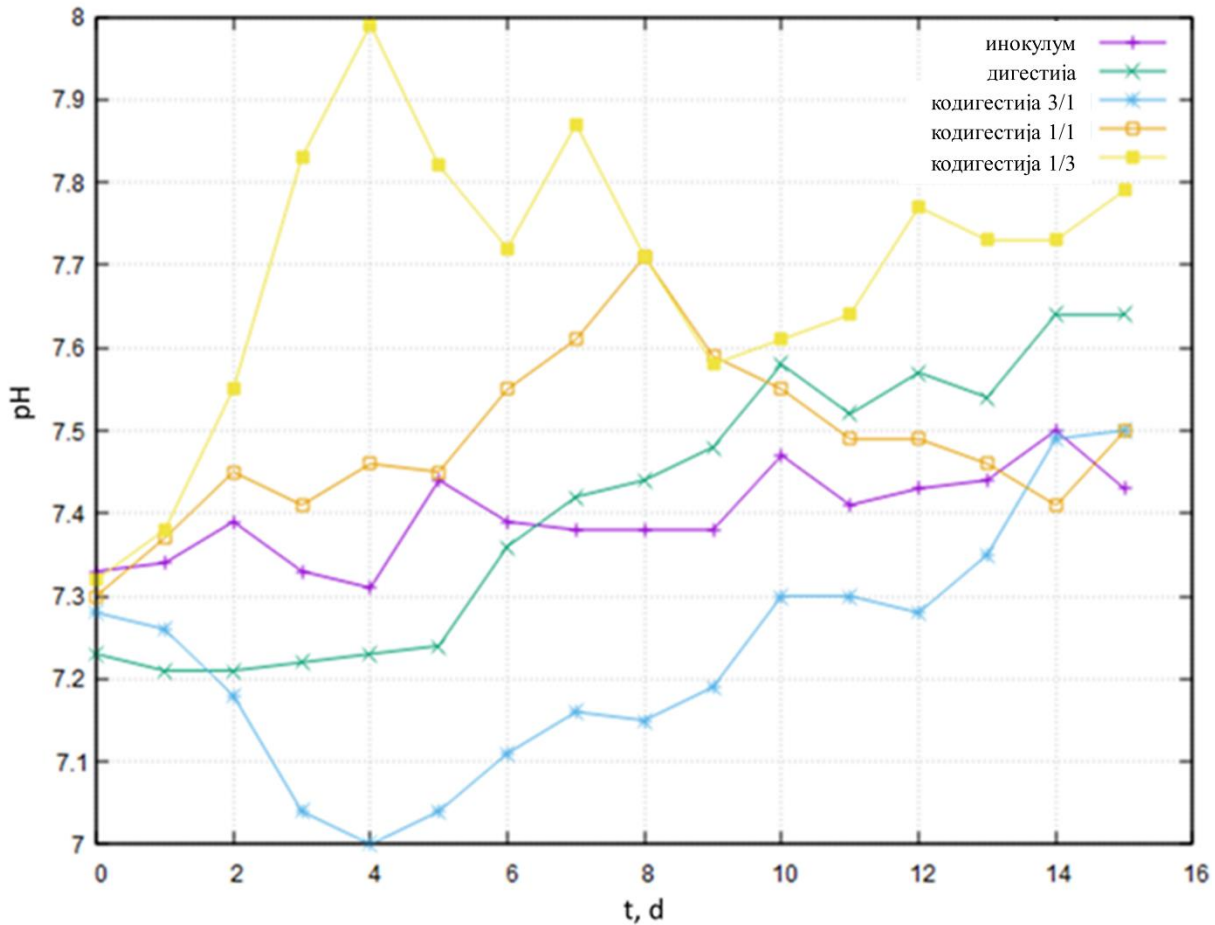


Слика 11. Дневне специфичне стопе и кумулативна производња биогаза

pH концентрација има велики утицај на АД систем јер делује на то колико се разградиви материјали лако растварају и како функционише ферментација производње биогаза. Она може створити погодну атмосферу за микроорганизме јер ензимске реакције микроорганизама зависе од pH вредности. Иако већина микроба преферира неутралне pH вредности, појединачне бактерије имају различите оптималне вредности. Донекле кисело стање ко/супстрата (5,4-6,5) је подешено фином pH вредношћу инокулума (7,45), тако чувајући стабилност процеса балансирањем укупне pH вредности сировина. Приказана pH вредност је типична за отпад од хране. У прегледној студији, (Fisgativa et al., 2016) установљен је pH опсег од 4,4 до 5,8 на основу анализе 65 узорака отпада од хране из истраживања спроведених између 2001. и 2014. године. Сви почетни pH распони у студијским испитивањима су били прихватљиви, са коначним читавањима од 7,5 до 7,8.

pH вредности кодигестије генерално нису вариране у односу на монодигестију. Приметан пад на кривој дневне производње је уочен за 1/3 кодигестију. Након почетка АД, стопа производње је оштро опадала од 1. до 4. дана, указујући на извесну инхибицију. Назадовање се може објаснити наглим порастом базичности (Слика 12), који је достигао врхунац 4. дана реакције и подео pH вредност на 8. Инхибицију је изазвала инхибиторна супстанца, а не концентрација FW-а у медијуму дигестора, што сугерише да је сам узорак отпада од хране могао бити инхибиторан. ВМР тестови могу да идентификују акутну токсичност инхибитора који је присутан у супстрату или који је

намерно додат, али не могу да идентификују хроничну токсичност. Осим 1/3 кодигестије, рН је остао неутралан у свим третманима, чак и без употребе пуфера.



Слика 12. рН вредности у дигесторима

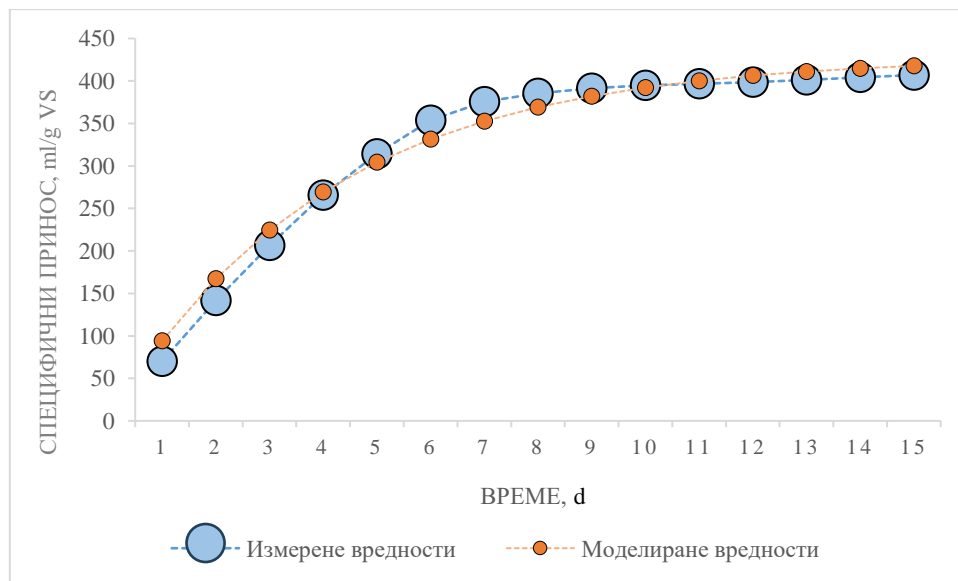
5.1. Кинетичке карактеристике

Математички, брзина деградације сваке групе реактаната може се окарактерисати диференцијалном кинетичком једначином. Стога би знање о кинетици биоразградње и производњи биогаза могло бити од помоћи за предвиђања приноса специфичних супстрата. У овој дисертацији, три математичка модела су примењена на резултате експерименталних ВМР тестова како би се испитало колико добро се могу предвидети потенцијали примарног муља и кодигестивних мешавина. Модели су примењени за симулацију производне линије за свако испитивање у функцији времена дигестирања. Коначан принос биогаза (V_0) добијеног експериментом био је близу поклапања са предвиђањима модела првог реда и Гомперц-а и са малом варијацијом у односу на Конов модел. За дигестиране органске материје, V_0 се повећавао како се концентрација VS-а повећавала. Експерименталне кумулативне производње биогаза су коришћене да се провери претпоставка хомогене поделе око криве модела цртањем у односу на предвиђене вероватне вредности. Вредности које су биле равномерно распоређене са обе стране нулте линије указују на то да су модели одговарајући за тренутно истраживање. Генерално, модел првог реда и Гомперцов модел се добро уклапају са експерименталним подацима уз веома мали изузетак монодигестије примарног муља и кодигестије 1/3, респективно, док Конова једначина одговара скоро савршено. Ови модели могу објаснити 97,8% ВМР резултата, а табеларни и графички прикази су дати у наставку

текста. Ниске разлике између измерених и очекиваних вредности имплицирају да представљени модели тачно предвиђају понашање реактора.

Табела 17. Стварне и предвиђене вредности приноса биогаза помоћу модела првог реда за дигестију

t	y	$y_{fit} = B_0[1 - \exp(-kt)]$	$y - y_{fit}$	$y / y_{fit} (\%)$
1	70,18	94,02	-23,84	74,65%
2	141,80	167,39	-25,59	84,71%
3	206,53	224,65	-18,13	91,93%
4	265,57	269,34	-3,77	98,60%
5	314,18	304,22	9,96	103,28%
6	353,92	331,43	22,49	106,78%
7	375,48	352,68	22,80	106,47%
8	385,55	369,25	16,30	104,41%
9	391,50	382,19	9,31	102,44%
10	394,78	392,29	2,49	100,63%
11	396,73	400,17	-3,44	99,14%
12	398,45	406,31	-7,86	98,06%
13	401,29	411,11	-9,83	97,61%
14	404,34	414,86	-10,52	97,46%
15	407,02	417,78	-10,76	97,42%

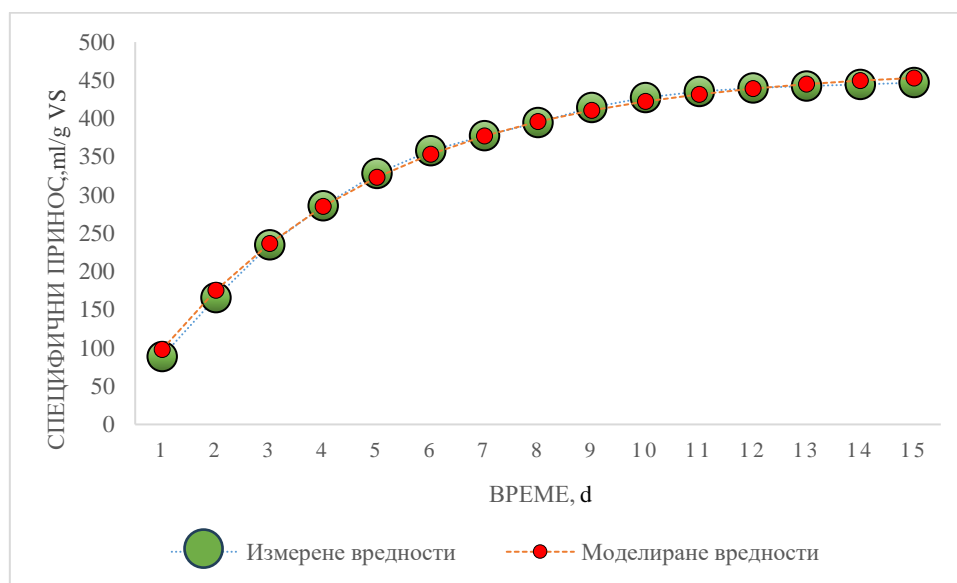


Слика 13. Приказ специфичног приноса биогаза током времена за дигестију

Модел првог реда даје значајно ниже предикције за прва три дана дигестије, али врло брзо успоставља равнотежу са експерименталним резултатима и постиже одступања од свега $\pm 4,5\%$. На Слици 13 се примећује нешто веће разлике 6-ти и 7-ми дан, што се може видети у Табели 17, и обе су мање од 7%. Тиме се модел добро уклапа са експерименталним резултатима дигестије.

Табела 18. Стварне и предвиђене вредности приноса биогаса помоћу модела првог реда за кодигестију 3/1

t	y	$y_{fit} = B_0[1 - \exp(-kt)]$	$y - y_{fit}$	$y / y_{fit} (\%)$
1	88,80	98,02	-9,22	90,60%
2	165,78	175,44	-9,66	94,49%
3	234,67	236,61	-1,94	99,18%
4	286,10	284,92	1,18	100,42%
5	328,39	323,08	5,31	101,64%
6	358,07	353,23	4,85	101,37%
7	377,78	377,04	0,74	100,20%
8	394,58	395,85	-1,27	99,68%
9	414,60	410,71	3,89	100,95%
10	427,20	422,45	4,75	101,13%
11	435,51	431,72	3,80	100,88%
12	439,82	439,04	0,78	100,18%
13	442,36	444,83	-2,47	99,45%
14	444,48	449,40	-4,91	98,91%
15	446,90	453,01	-6,11	98,65%

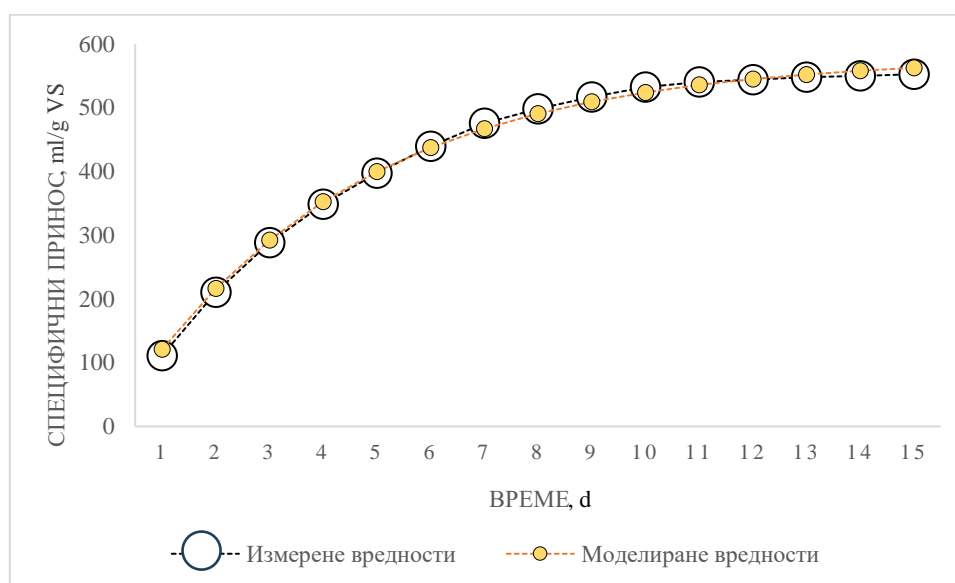


Слика 14. Приказ специфичног приноса биогаса током времена за кодигестију 3/1

Поред почетних одступања од 9,4% и 5,5% (Табела 18) за дане 1 и 2, предикције се веома добро поклапају са резултатима за све остале дане (Слика 14). Разлике су мање од $\pm 2\%$ и може се закључити да модел првог реда добро апроксимира кодигестију 3/1.

Табела 19. Стварне и предвиђене вредности приноса биогаса помоћу модела првог реда за кодигестију 1/1

t	y	$y_{fit} = B_0[1 - \exp(-kt)]$	$y - y_{fit}$	$y / y_{fit} (\%)$
1	111,25	120,97	-9,73	91,96%
2	210,39	216,71	-6,33	97,08%
3	288,27	292,49	-4,22	98,56%
4	348,80	352,46	-3,65	98,96%
5	397,25	399,92	-2,67	99,33%
6	439,44	437,48	1,96	100,45%
7	475,62	467,20	8,41	101,80%
8	498,13	490,73	7,40	101,51%
9	517,05	509,35	7,70	101,51%
10	532,63	524,09	8,54	101,63%
11	540,37	535,75	4,62	100,86%
12	544,11	544,98	-0,87	99,84%
13	547,85	552,29	-4,44	99,20%
14	549,83	558,07	-8,24	98,52%
15	552,62	562,64	-10,02	98,22%

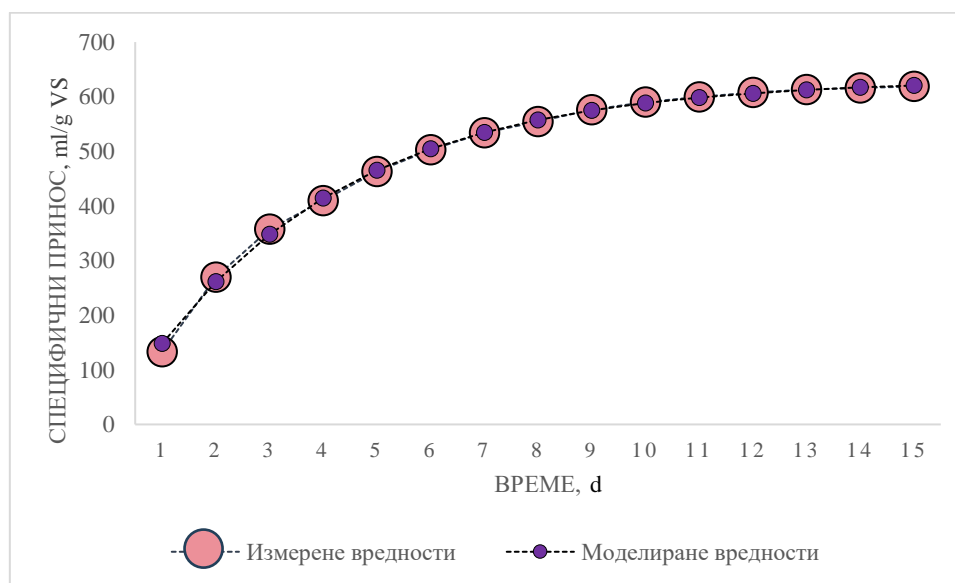


Слика 15. Приказ специфичног приноса биогаса током времена за кодигестију 1/1

Слично као и код претходне кодигестије, уз значајнију почетну разлику од 8% за први дан и нешто нижу вредност за други дан (3%), модел првог реда пружа веома добро подударње за остале дане експеримента за кодигестију 1/1 са варијацијама мањим од $\pm 1,8\%$ (Табела 19, Слика 15).

Табела 20. Стварне и предвиђене вредности приноса биогаса помоћу модела првог реда за кодигестију 1/3

t	y	$y_{fit} = B_0[1 - \exp(-kt)]$	$y - y_{fit}$	$y / y_{fit} (\%)$
1	133,01	148,00	-14,99	89,87%
2	269,44	261,34	8,09	103,10%
3	357,73	348,14	9,59	102,75%
4	409,80	414,61	-4,81	98,84%
5	463,10	465,51	-2,41	99,48%
6	503,09	504,49	-1,40	99,72%
7	534,18	534,34	-0,16	99,97%
8	554,62	557,20	-2,58	99,54%
9	576,10	574,71	1,39	100,24%
10	589,97	588,12	1,85	100,31%
11	599,31	598,38	0,93	100,15%
12	607,83	606,25	1,58	100,26%
13	612,77	612,27	0,50	100,08%
14	616,01	616,88	-0,87	99,86%
15	618,71	620,41	-1,70	99,73%

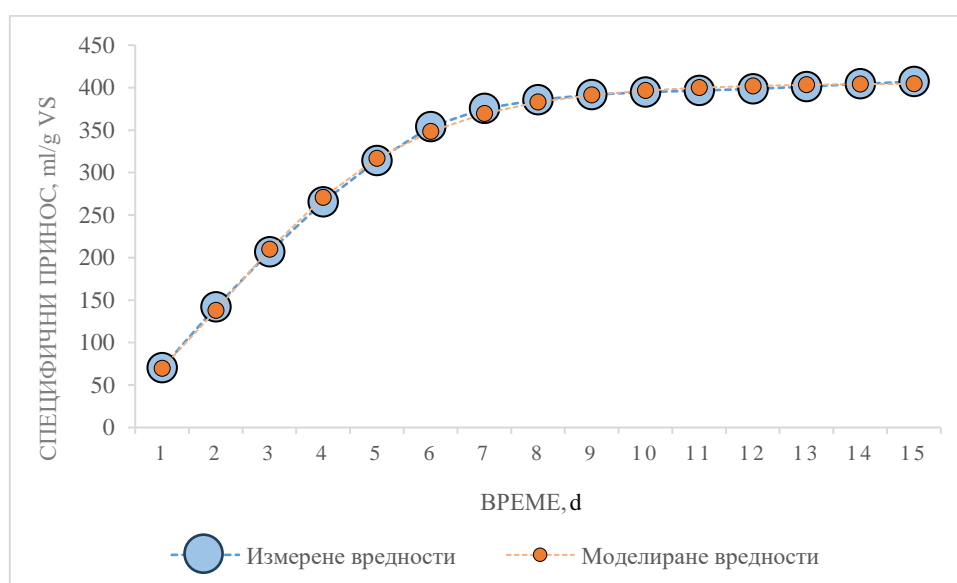


Слика 16. Приказ специфичног приноса биогаса током времена за кодигестију 1/3

Посматрајући Табелу 20 увиђа се извесни шаблон понашања модела првог реда за кодигестију (у овом истраживању) који показује одређена одступања производње у иницијалним корацима, док се у каснијим фазама успоставља равнотежа која одговара доста добро или скоро савршено вредностима експеримента. На Слици 16 се види поклапање, са одступањима од свега неколико десетина промила, указујући на предност употребе овог модела за кодигестивна испитивања са биоразградивим отпадом.

Табела 21. Стварне и предвиђене вредности приноса биогаса помоћу модификованог Гомперцовог модела за дигестију

t	y	$y_{fit} = B_0 \exp\{-\exp[R_m e / B_0(\lambda - t) + 1]\}$	$y - y_{fit}$	$y / y_{fit} (\%)$
1	70,18	69,62	0,57	100,81%
2	141,80	137,92	3,88	102,81%
3	206,53	209,55	-3,02	98,56%
4	265,57	270,67	-5,09	98,12%
5	314,18	316,55	-2,37	99,25%
6	353,92	348,38	5,54	101,59%
7	375,48	369,41	6,07	101,64%
8	385,55	382,90	2,65	100,69%
9	391,50	391,39	0,11	100,03%
10	394,78	396,68	-1,91	99,52%
11	396,73	399,96	-3,23	99,19%
12	398,45	401,97	-3,52	99,12%
13	401,29	403,21	-1,92	99,52%
14	404,34	403,97	0,37	100,09%
15	407,02	404,43	2,59	100,64%

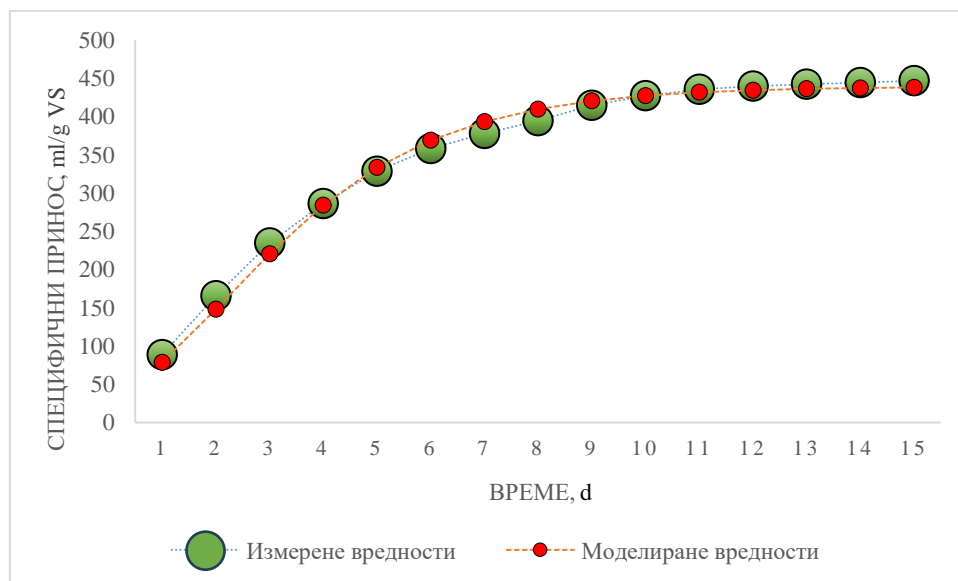


Слика 17. Приказ специфичног приноса биогаса током времена за дигестију

Узимајући у обзир облик графика (Слика 17) закључује се да модификовани Гомперцов модел за дигестију даје правилну и обострану дистрибуцију предвиђених резултата око криве производње, са веома малим одступањима за све дане експеримента (до 2%), осим за дан 2 када одступање износи нешто мање од 3% (Табела 21). На тај начин се овај модел добро уклапа у монодигестивна испитивања датог експеримента.

Табела 22. Стварне и предвиђене вредности приноса биогаза помоћу модификованог Гомперцовог модела за кодигестију 3/1

t	y	$y_{fit} = B_0 \exp\{-\exp[R_m e / B_0(\lambda - t) + 1]\}$	$y - y_{fit}$	$y / y_{fit} (\%)$
1	88,80	78,65	10,15	112,90%
2	165,78	147,91	17,87	112,08%
3	234,67	220,59	14,07	106,38%
4	286,10	284,09	2,01	100,71%
5	328,39	333,43	-5,04	98,49%
6	358,07	368,99	-10,92	97,04%
7	377,78	393,44	-15,66	96,02%
8	394,58	409,74	-15,15	96,30%
9	414,60	420,40	-5,80	98,62%
10	427,20	427,30	-0,10	99,98%
11	435,51	431,72	3,80	100,88%
12	439,82	434,54	5,28	101,22%
13	442,36	436,33	6,03	101,38%
14	444,48	437,47	7,01	101,60%
15	446,90	438,20	8,70	101,99%

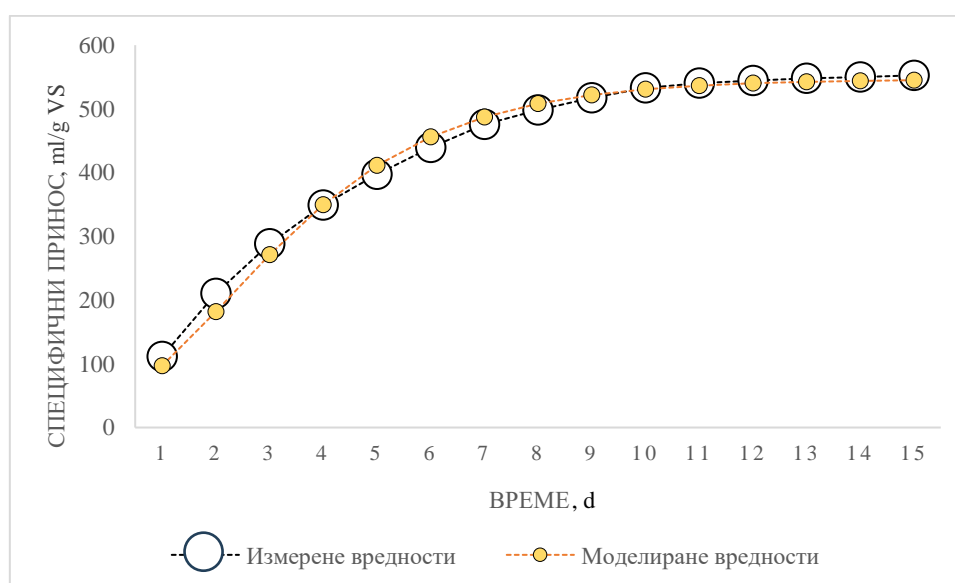


Слика 18. Приказ специфичног приноса биогаза током времена за кодигестију 3/1

Код кодигестије 3/1 Гомперцов модел показује нешто ниже вредности производње биогаза за прва три дана (преко 12% за 1 и 2 дан), док у каснијим стадијумима прелази у вишак (до 4%) и у завршним данима успоставља еквилибријум (Слика 18) са мање од 2% разлике (Табела 22). Тиме је модел прикладан за предвиђања приноса биогаза у процесу кодигестије у односу 3/1 муља и отпада од хране.

Табела 23. Стварне и предвиђене вредности приноса биогаса помоћу модификованог Гомперцовог модела за кодигестију 1/1

t	y	$y_{fit} = B_0 \exp\{-\exp[R_m e / B_0(\lambda - t) + 1]\}$	$y - y_{fit}$	$y / y_{fit} (\%)$
1	111,25	96,84	14,41	114,88%
2	210,39	181,59	28,80	115,86%
3	288,27	271,00	17,28	106,37%
4	348,80	349,68	-0,88	99,75%
5	397,25	411,32	-14,07	96,58%
6	439,44	456,11	-16,67	96,34%
7	475,62	487,14	-11,52	97,64%
8	498,13	507,99	-9,86	98,06%
9	517,05	521,73	-4,68	99,10%
10	532,63	530,67	1,96	100,37%
11	540,37	536,45	3,93	100,73%
12	544,11	540,16	3,96	100,73%
13	547,85	542,53	5,32	100,98%
14	549,83	544,05	5,78	101,06%
15	552,62	545,02	7,61	101,40%

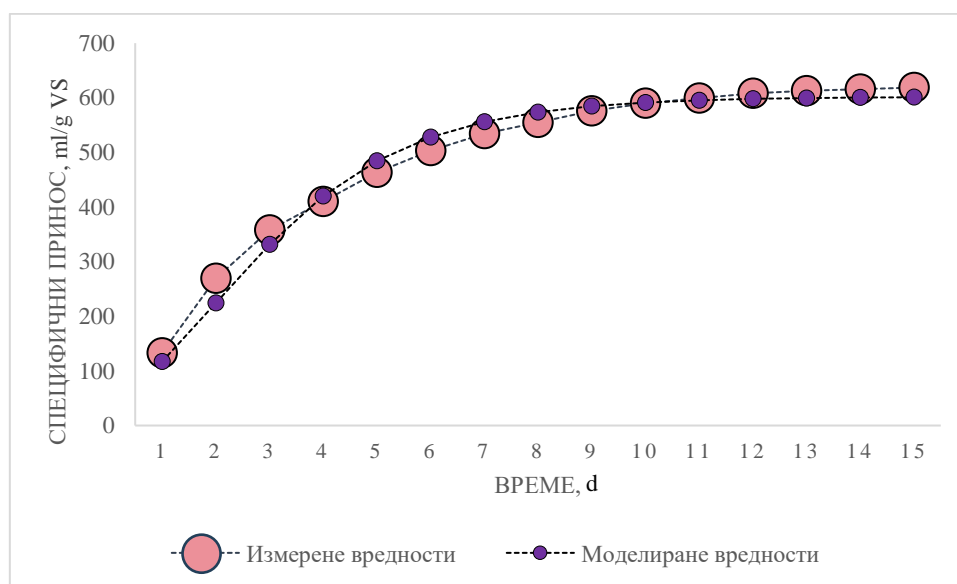


Слика 19. Приказ специфичног приноса биогаса током времена за кодигестију 1/1

Модел показује практично идентични образац (Табела 23, Слика 19) као и за претходну кодигестију, те се усваја да је погодан и за предикције кодигестије са истим запреминским уделитема примарног муља и остатака од хране.

Табела 24. Стварне и предвиђене вредности приноса биогаза помоћу модификованог Гомперцовог модела за кодигестију 1/3

t	y	$y_{fit} = B_0 \exp\{-\exp[R_m e / B_0(\lambda - t) + 1]\}$	$y - y_{fit}$	$y / y_{fit} (\%)$
1	133,01	116,87	16,14	113,81%
2	269,44	224,06	45,38	120,25%
3	357,73	331,70	26,03	107,85%
4	409,80	420,21	-10,40	97,52%
5	463,10	484,60	-21,50	95,56%
6	503,09	528,09	-25,00	95,27%
7	534,18	556,17	-21,98	96,05%
8	554,62	573,81	-19,19	96,66%
9	576,10	584,72	-8,62	98,53%
10	589,97	591,39	-1,42	99,76%
11	599,31	595,45	3,86	100,65%
12	607,83	597,91	9,92	101,66%
13	612,77	599,40	13,37	102,23%
14	616,01	600,30	15,71	102,62%
15	618,71	600,84	17,87	102,97%

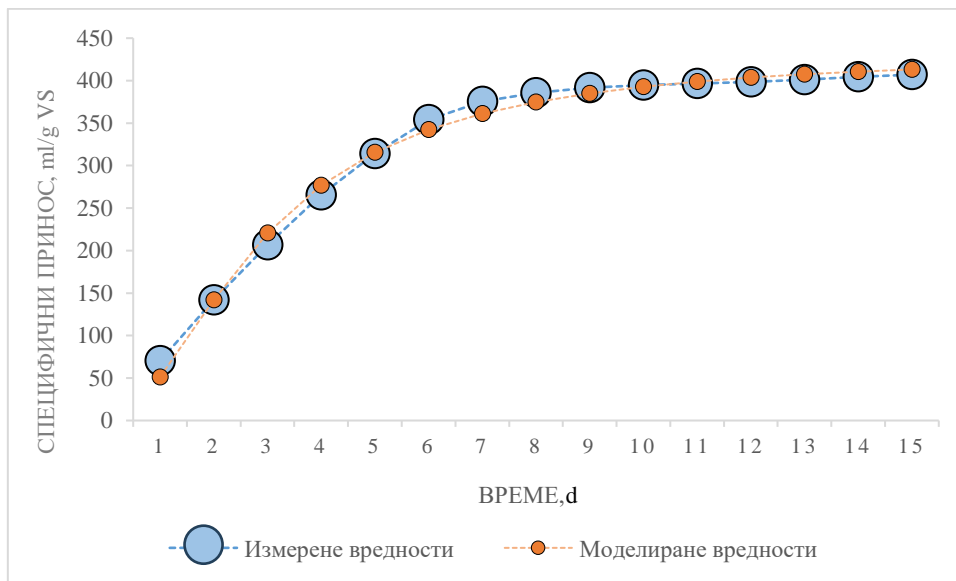


Слика 20. Приказ специфичног приноса током времена за кодигестију 1/3

Анализирајући Табелу 24 долази се до закључка да она садржи квантитативне разлике у смислу одступања, али њен карактер остаје непромењен у погледу претходне две кодигестије. Наиме, апсолутна варијација од 25% која потиче од подбаченог приноса биогаза на основу модела за прве дане теста (20% за дан 2) и пребаченог приноса од 5% за дане 5 и 6 потврђује се установљен тренд модификованог Гомперцовог модела за извршене кодигестије. Стабилизовање моделиране производње биогаза (Слика 20) како се приближава крај процеса је још један аргумент тврдњи да овај модел показује извесне недостатке у погледу предикције, али одржава задовољавајућу тачност резултата са тенденцијом опадања (посебно у почетку) при повећању удела отпада од хране.

Табела 25. Стварне и предвиђене вредности приноса биогаса помоћу Коновог модела за дигестију

t	y	$y_{fit} = B_0 / [1 + (kt)^{-n}]$	$y - y_{fit}$	$y / y_{fit} (\%)$
1	70,18	51,30	18,88	136,81%
2	141,80	142,08	-0,28	99,80%
3	206,53	220,63	-14,10	93,61%
4	265,57	276,96	-11,38	95,89%
5	314,18	315,63	-1,45	99,54%
6	353,92	342,34	11,58	103,38%
7	375,48	361,22	14,26	103,95%
8	385,55	374,90	10,65	102,84%
9	391,50	385,08	6,42	101,67%
10	394,78	392,83	1,94	100,49%
11	396,73	398,86	-2,13	99,47%
12	398,45	403,62	-5,17	98,72%
13	401,29	407,46	-6,17	98,49%
14	404,34	410,58	-6,24	98,48%
15	407,02	413,17	-6,14	98,51%

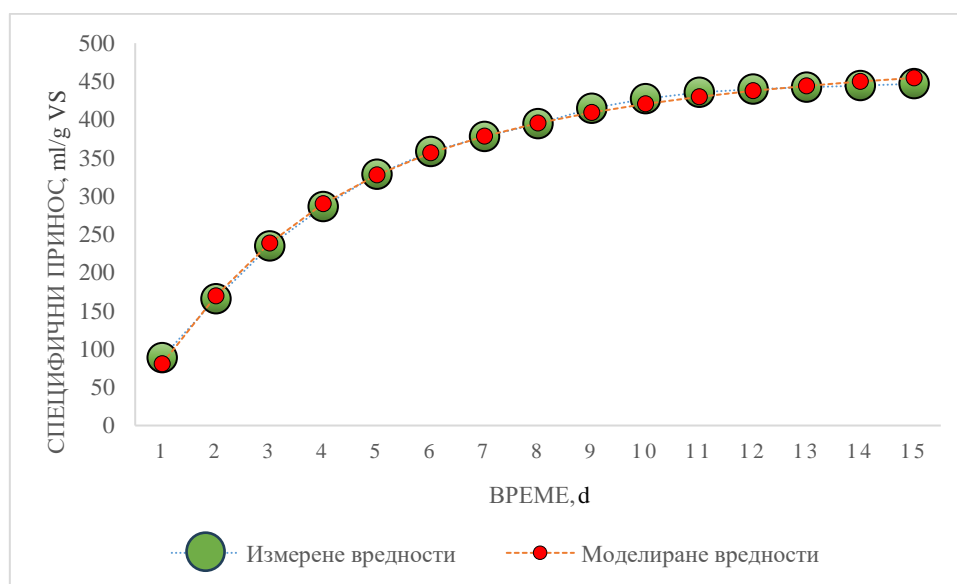


Слика 21. Приказ специфичног приноса биогаса током времена за дигестију

Конов модел за дигестију показује да поред високог почетног одступања релативно брзо стабилизује своје резултате и адекватно предвиђа принос биогаса остварујући високе нивое прецизности од свега неколико процената разлике (Табела 25). Слика 21 предочава да су моделиране вредности скоро равномерно распоређене око нулте линије са обе стране.

Табела 26. Стварне и предвиђене вредности приноса биогаза помоћу Коновог модела за кодигестију 3/1

t	y	$y_{fit} = B_0 / [1 + (kt)^{-n}]$	$y - y_{fit}$	$y / y_{fit} (\%)$
1	88,80	80,48	8,32	110,34%
2	165,78	169,35	-3,56	97,90%
3	234,67	238,56	-3,89	98,37%
4	286,10	289,75	-3,65	98,74%
5	328,39	327,70	0,69	100,21%
6	358,07	356,31	1,76	100,49%
7	377,78	378,33	-0,55	99,86%
8	394,58	395,61	-1,02	99,74%
9	414,60	409,41	5,19	101,27%
10	427,20	420,63	6,56	101,56%
11	435,51	429,88	5,63	101,31%
12	439,82	437,61	2,21	100,51%
13	442,36	444,14	-1,78	99,60%
14	444,48	449,70	-5,22	98,84%
15	446,90	454,50	-7,60	98,33%

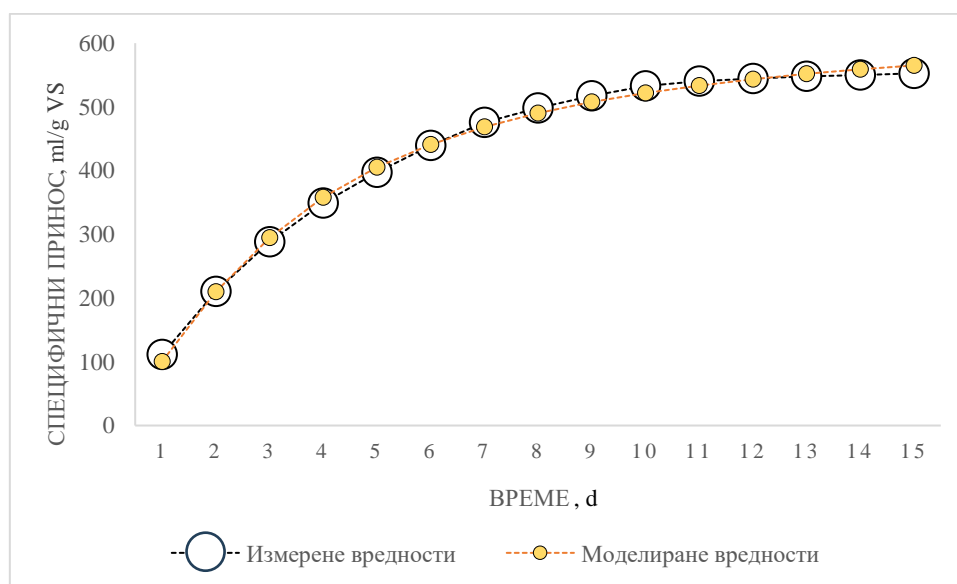


Слика 22. Приказ специфичног приноса биогаза током времена за кодигестију 3/1

Као карактеристичан недостатак свих претходних модела коришћених за моделирање процеса кодигестије, и код Коновог модела јавља се проблем иницијалних непоклапања (Слика 22). Већ након другог дана, предиктивни резултати се поклапају са експерименталним са мање од 2% разлике за кодигестију 3/1 (Табела 26).

Табела 27. Стварне и предвиђене вредности приноса биогаса помоћу Коновог модела за кодигестију 1/1

t	y	$y_{fit} = B_0 / [1 + (kt)^{-n}]$	$y - y_{fit}$	$y / y_{fit} (\%)$
1	111,25	100,43	10,82	110,77%
2	210,39	209,62	0,77	100,37%
3	288,27	294,72	-6,45	97,81%
4	348,80	357,95	-9,14	97,45%
5	397,25	405,06	-7,81	98,07%
6	439,44	440,77	-1,33	99,70%
7	475,62	468,36	7,26	101,55%
8	498,13	490,11	8,02	101,64%
9	517,05	507,55	9,50	101,87%
10	532,63	521,78	10,85	102,08%
11	540,37	533,54	6,84	101,28%
12	544,11	543,38	0,73	100,13%
13	547,85	551,72	-3,87	99,30%
14	549,83	558,85	-9,03	98,38%
15	552,62	565,01	-12,38	97,81%

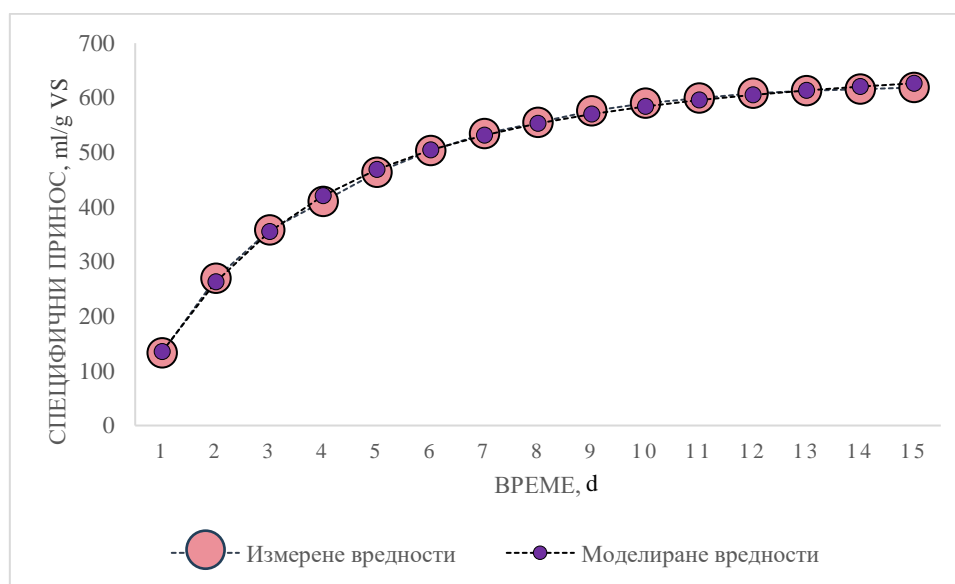


Слика 23. Приказ специфичног приноса биогаса током времена за кодигестију 1/1

Без уобичајене почетне разлике која је већа од 10% (Табела 27), кодигестија 1/1 би била скоро тачно моделирана, узимајући у обзир прецизност у опсегу 97,5-102%. На Слици 23 се примећује готово поклапање продукције и предикције производње биогаса.

Табела 28. Стварне и предвиђене вредности приноса биогаза помоћу Коновог модела за ко дигестију 1/3

t	y	$y_{fit} = B_0 / [1 + (kt)^{-n}]$	$y - y_{fit}$	$y / y_{fit} (\%)$
1	133,01	135,08	-2,07	98,47%
2	269,44	262,70	6,73	102,56%
3	357,73	354,98	2,75	100,77%
4	409,80	420,70	-10,89	97,41%
5	463,10	468,46	-5,37	98,85%
6	503,09	504,13	-1,04	99,79%
7	534,18	531,46	2,73	100,51%
8	554,62	552,88	1,74	100,31%
9	576,10	570,03	6,07	101,06%
10	589,97	583,99	5,97	101,02%
11	599,31	595,54	3,77	100,63%
12	607,83	605,21	2,62	100,43%
13	612,77	613,41	-0,64	99,89%
14	616,01	620,44	-4,43	99,29%
15	618,71	626,51	-7,80	98,76%



Слика 24. Приказ специфичног приноса биогаза током времена за кодигестију 1/3

За разлику од свих претходних модела и односа, кодигестија 1/3 скоро савршено одговара предвиђеним вредностима и то од самог почетка, глатко прати линију модела и достиже плато након десетог дана предикције (Слика 24, Табела 28). Разлике од $\pm 2,6\%$ на читавом интервалу јасно указују на одличну могућност примене Коновог модела за моделирање кодигестије са виском уделом отпада од хране.

Подаци о кинетици добијени из лабораторије зависе од више фактора. Међу њима, величина честица, порекло инокулума, однос инокулум/супстрат, односи мешања, рН и температура процеса имају значајан утицај на кинетику разградње. Параметри као што су потенцијал приноса биогаза, максимална стопа производње биогаза, константа брзине

хидролизе, фактор облика и трајање фазе кашњења су процењени за сваки појединачни случај и сумирани у Табели 29. У том смислу, Конов и кинетички модел првог реда се користе за израчунавање брзина хидролизе и количина биогаса. Модификовани Гомперцов модел је коришћен за израчунавање минималног времена за производњу биогаса (λ) и раста стопе производње биогаса, R_m , која је и примећена када се повећао удео FW-а у мешавинама за кодигестирање. Претходно поменути производња је наступила након почетка ВМР тестова за све кодигесторске реакторе, практично тренутно, и са мање од 0,12 дана за испитивање монодигестије. Ови резултати су у складу са анализом кинетичког модела, тј. већа фракција органског отпада у укупној запремини смеше смањује фазу кашњења. Као резултат тога, у стварности, кодигестија PS-а са FW-ом може повећати ефикасност АД скраћивањем времена потребног за оптималну производњу биогаса.

Константа хидролизе се може користити да се утврди да ли кодигестија ствара напредне услове за разградњу и последичну генерацију биогаса. Константа стопе хидролизе, k_h , варира у зависности од типа косупстрата, растворљивости и рН вредности. На пример, када су конзервирани производи и кухињски отпад третирани у серијској кодигестији са стајњаком (Ebner et al., 2016), израчунато је да k_h износи 0,27 и 0,35 d^{-1} , респективно. Значајно нижа стопа од 0,11 d^{-1} установљена је током кодигестије PS-а са згуснутим активним муљем у мешавини једнаке запремине (Sosnowski et al., 2008). У резултатима добијеним у оквиру ове дисертације уочена је слична и одговарајућа кинетика. Кинетички модел првог реда даје константу стопе хидролизе од 0,24 за дигестију и 0,23 – 0,26 за заједничко дигестирање (што сугерише исти или занемарљиво дужи период за извођење), док Конов модел даје нешто веће вредности за константе стопе у опсегу од 0,3 до 0,34; указујући на бржу и интензивнију хидролизу. Међутим, кодигестија FW-а и PS-а није имала утицаја на видљиву брзину хидролизе.

Табела 29. Процењени параметри из експерименталних података коришћењем модела

Модел	Параметар		Јединице	Дигестија	Кодигестија		
					3/1	1/1	1/3
Кинетички модел првог реда	Константа стопе (k)		1/d	0,25	0,24	0,23	0,27
	Принос биогаза (B_0)	предвиђено	mL/g VS додатог	428,17	466,58	580,00	631,96
		измерено	mL/g VS додатог	407,02	446,90	552,62	618,71
		разлика	%	5,20	4,40	4,95	2,14
	R-square			0,98	1,00	1,00	1,00
	rMSPE			15,16	4,88	6,56	5,37
Модификовани Гомперцов модел	Фаза кашњења (λ)		d	0,12	0,00	0,00	0,00
	Макс. стопа продукције биогаза (R_m)		mL/g VS додатог/d	73,23	73,95	90,78	112,03
	Принос биогаза (B_0)	предвиђено	mL/g VS додатог	404,43	439,45	546,72	601,66
		измерено	mL/g VS додатог	407,02	446,90	552,62	618,71
		разлика	%	0,64	1,67	1,07	2,76
	R-square			1,00	0,99	0,99	0,98
	rMSPE			3,34	9,94	12,16	19,96
Конов модел	Константа стопе (k)		1/d	0,34	0,31	0,30	0,34
	Фактор обликовања (n)			1,86	1,41	1,39	1,33
	Принос биогаза (B_0)	предвиђено	mL/g VS додатог	433,06	507,48	634,32	697,50
		измерено	mL/g VS додатог	407,02	446,90	552,62	618,71
		разлика	%	6,40	13,56	14,78	12,73
	R-square			0,99	1,00	1,00	1,00
	rMSPE			9,41	4,55	7,86	5,10

R-square – ознака за коефицијент детерминације. Представља количник разлике суме квадрата предвиђене и средње предвиђене вредности, и разлике квадрата стварних вредности и средњих стварних вредности. rMSPE – средње квадратно одступање или просечна квадратна грешка је често коришћена мера разлика између вредности које предвиђа модел или и посматраних вредности. Представља квадратни корен разлике предвиђених и посматраних вредности или квадратну средину ових разлика (Jurišević, 2021).

5.2. COD биланс

COD је параметар који представља степен солубилизације. Вредност COD-а указује на количину материјала који се може хемијски оксидовати, што даје информације о енергетском садржају сировине. Тачне калкулације износа COD-а за улаз и излаз из система олакшавају анализу перформанси дигестора кроз масене токове. Укупна концентрација COD-а одређена након додавања ко/супстрата у реактор и инокулације је коначна за снабдевање и почетна за процес. Са односом семенског муља од приближно 70% укупне хемијске потрошње кисеоника за све три смеше, пропорција COD-а између инокулума и ко/супстрата била је скоро константна. Ова напомена указује на то да се COD значајно приписује FW-у и PS-у у реактору, што чини потенцијал кодигестивне сировине високим. Ефикасност уклањања COD израчуната је помоћу једначине:

$$COD_{red} = (COD_{added} - COD_{digestate}) / COD_{added}, \quad (5.1)$$

где однос између количине COD-а редуковане од и додате у дигестор одређује стопу уклањања COD-а (у процентима када се помножи са 100). Редукције хемијске потрошње кисеоника су упоређене како би се проценила ефикасност органског уклањања из различитих односа ко/супстрата. Према томе, укупне стопе уклањања COD-а за испитане сценарије биле су 38% од $61,2 \pm 0,3$ g/L до $38,1 \pm 0,5$ g/L за кодигестију 1, 47% са $63,8 \pm 0,2$ g/L до $33,7 \pm 0,7$ g/L за кодигестију 2 и 53% са $65,1 \pm 0,2$ g/L на $30,5 \pm 0,6$ g/L за кодигестију 3. Укупно уклањање COD-а од 53,3% при дигестирању 1/3 PS/FW смеше насупрот 26,8% за обрнуту пропорцију, у мезофилним условима и HRT-ом од 34 дана, представљено је од стране Padmavathi et al., (2016). Укупно уклањање COD-а анаеробном кодигестијом смеше састављене од 50% крављег стајњака и 50% кухињског отпада, остатака поврћа и воћа и комуналног чврстог отпада са 20 дана HRT-а у шаржном процесу износило је 22–41% (Rani et al., 2022). Ефикасност уклањања кодигестије канализационог муља са отпадном водом из млина маслина, сировим глицеролом и млечним протеином кретала се између 34 и 50% за стопе органског оптерећења између 0,9 и 1,5 kg VS/m³/d (Maragkaki et al., 2017b), што је у складу са резултатима из серијских експеримената добијеним у овој дисертацији. Штавише, овај степен уклањања се поклапа са претходно пријављеном вредношћу смањења хемијске потрошње кисеоника од 41% забележеном током анаеробне деградације FW-а и отпадног активног муља у односу 7:3 (V/V) (Naran et al., 2016). Што се тиче масног и активног отпадног муља, добијена су висока смањења COD-а (преко 50%), упоредива са налазима студијских кодигестија других истраживача, без обзира на однос супстрата (Girault et al., 2012). Коначно, докази о ефикасној микробиолошкој активности метаногених бактерија потврђени су елиминацијом COD-а у комбинацији са производњом гаса.

После 8. дана спровођених експеримената, концентрација COD-а је опала заједно са излазом биогаса на стабилан ниво. Међутим, вреди напоменути да таложени дигестат још увек садржи висок резидуални COD који је потпуно отпоран на биоразградњу. Синергизми у паровима супстрат/косупстрат су додатно подржани већом ефикасношћу елиминације хемијске потрошње кисеоника. Ове синергије су вероватно резултат побољшања основних састава органских хранљивих материја. Да би се објаснили кометаболички синергијски ефекти, у случајевима када количина биогаса произведеног из сировине за кодигестију премашује збир приноса биогаса прикупљених од појединачних компоненти, мора се узети у обзир биланс COD-а.

Биланс COD-а примењен за одређивање обима синергије је изражен у једначини:

$$COD_{In} + COD_{PS} + COD_{FW} = COD_{Gas} + COD_{Rsd}, \quad (5.2)$$

где улазни COD укључује инокулум, примарни муљ и отпад од хране, а излаз укључује принос биогаза (изражен као COD) и остатак.

Биогаз произведен и претворен у COD представљен је једначином са циљем да се процени степен синергизма.

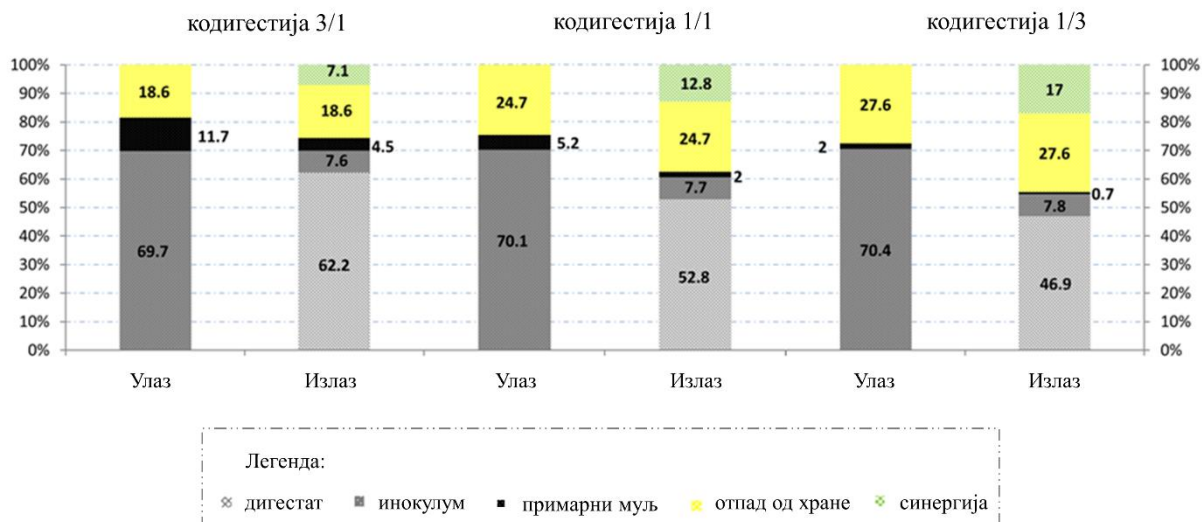
$$COD_{Gas} = COD_{G_In} + COD_{G_PS} + COD_{G_FW} + COD_{G_Syn} \quad (5.3)$$

Биогаз се може представити као збир биогаза насталог од производње биогаза инокулума, PS-а и FW-а из моно експеримента и додатног биогаза насталог услед синергијске реакције, а све наведено у облику COD-а (Xie et al., 2017)

После 15 дана, сам инокулум је произвео 189,1 mL/g COD, шта представља низак резидуални специфични принос. Унос семенског муља је претворен у биогаз у распону од 11%. Сматра се да је преостали COD инокулума у чврстим остацима. Инокулуму (семенском муљу) је додељен тачно утврђен потенцијал биогаза и стопа конверзије у испитивањима која су уследила. Производња биогаза из инокулума чини 7,6-7,8% излазног COD-а (Слика 25). Монодигестија PS-а је дала крајњи специфични принос биогаза од 396,0 mL/g COD. Билансни прорачун је показао да је остварена конверзија од 33% за производњу биогаза из примарног муља на основу уведеног COD-а. АД самог муља доводи до нижих стопа деградације у поређењу са вредностима добијеним за кодигестије. За степен разградње FW-а током анаеробне кодигестије се претпоставило да је пуна конверзија, у којој је усвојен крајњи специфични принос биогаза од 652 mL/g COD (Angelidaki & Sanders, 2004). С обзиром да ниједна стопа конверзије не може бити већа од 1, прихваћено је да је максимум постигнут за отпад од хране, а све преко је окарактерисано као резултат синергетског ко-метаболизма. Дакле, синергија се показује као разлика између измерене и израчунате производње биогаза при пуној конверзији FW-а и делимичној конверзији PS-а, плус позадинска продукција семенског муља (Aichinger et al., 2015). Количина биогаза за коју се очекује да ће се произвести у испитивањима кодигестије може се проценити помоћу једначине:

$$V_{co-dig} = (m_{COD_{co-dig}} / m_{COD_{mono}}) \cdot V_{mono}, \quad (5.4)$$

где је $m_{COD.co-dig}$ маса COD-а додата у кодигестији, $m_{COD.mono}$ и V_{mono} маса COD-а и запремина биогаза која се користи и производи у моно експериментима, респективно.

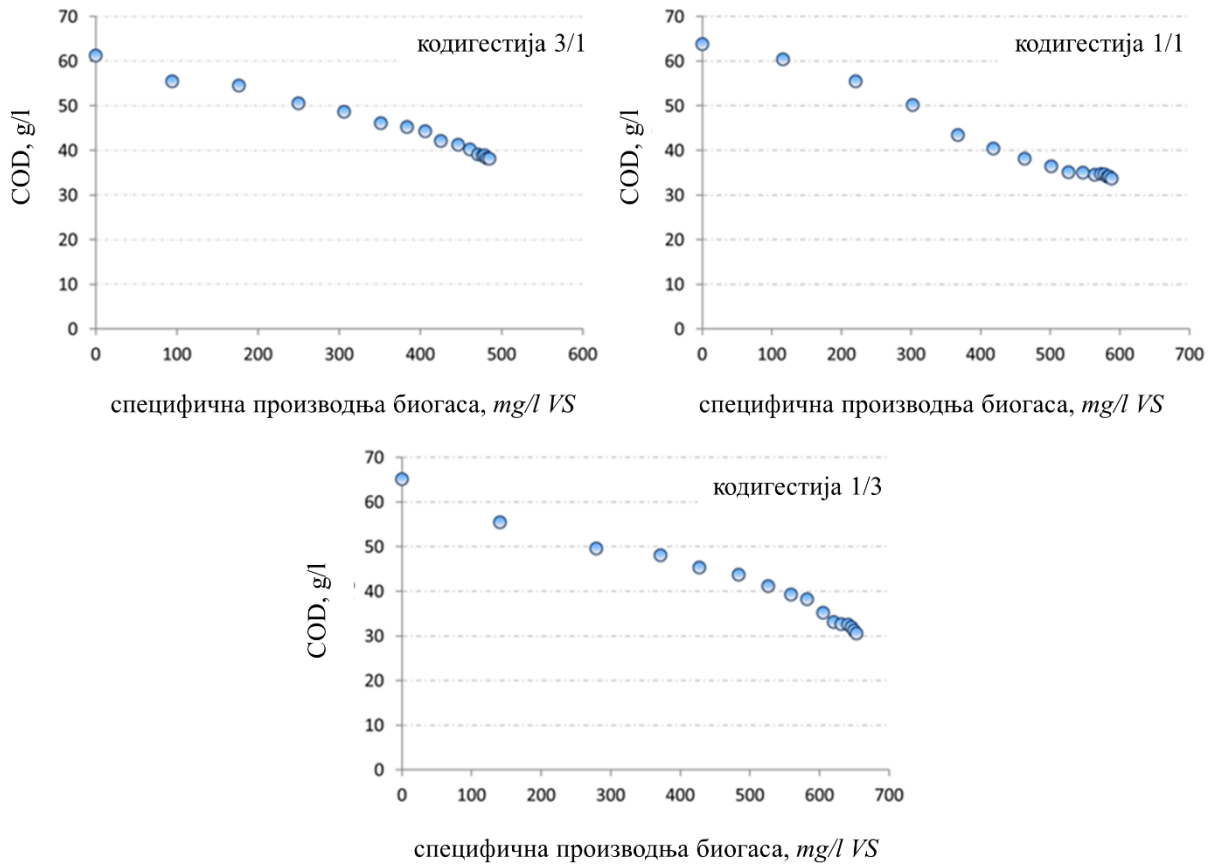


Слика 25. Сировински садржај и одговарајућа производња гаса изражена као COD

Заједничка дигестија мешавине муљева (семеног и сировог примарног) и FW-а као косупстрата је репродуковала синергијски ефекат што је примећено додатном производњом биогаза. Додатни приноси биогаза су израчунати као 7,1%; 12,8% и 17% излазног COD-а, под претпоставком истих (парцијалних) конверзија за улазни COD. Синергијска фракција COD-а скоро је премашила излазни COD семеног муља за кодигестију 1 и чинила је 52% и 61% хемијске потрошње кисеоника FW-а за кодигестије 2 и 3, респективно. Узроци синергије су позитивни ефекти комбиновања (мешање лако сварљивог отпада од хране са отпорнијим канализационим муљем), побољшана доступност макро и хранљивих материја у траговима и интензивна ко-метаболичка реакција. Аналогно претходним експериментима, измерени еквивалент биогаза од 427,3 mL/g COD за кодигестију (Табела 30) је већи од специфичне производње екстраполиране из моно тестова, као и стопе производње синергијског вишка. Стога је вероватно да је синергијски метаболизам довео до бољих приноса семеног и примарног муља, као и до већег степена деградације.

Табела 30. Специфична производња биогаза нормализована по COD-у

	Почетак COD(g/l)	Крај COD(g/l)	Разлика COD(g)	Укупно биогаза (l)	Специфична производња (l/g COD)
Кодигестија 1 (3/1)	61,2	38,1	92,4	39,552	0,428
Кодигестија 2 (1/1)	63,8	33,7	120,4	51,48	0,427
Кодигестија 3 (1/3)	65,1	30,5	138,4	59,12	0,427



Слика 26. Зависност COD-а

Тип зависности између COD-а и специфичног приноса биогаза представља линеарну функцију која је последица експоненцијалног пада COD-а у функцији времена, што указује на реакцију нултог реда. Однос промене зависне варијабле, COD-а у овом случају, је константна вредност. Зависна и независна величина су директно пропорционалне. Секција на у-оси представља почетну вредност COD-а у реактору. Такође, на крају експеримента, х-оса не може бити пресечена пошто је заостала фаза COD-а увек присутна и ниједан COD садржај не може бити у потпуности повучен (Слика 26). Функција је опадајућег карактера, што указује да је принос биогаза у позитивној корелацији са истовременом потрошњом COD-а. Након искључења временског параметра, график зависности COD-а изгледа погодно за предвиђања производње биогаза. Експоненцијално смањење COD-а је такође примећено код Hallaji et al., (2019) и Wang et al., (2018) и то у оба, серијском и континуалном експерименту, што одговара феномену уоченом у овом истраживању, и последично графу зависности COD-а.

6. Закључци

У оквиру ове дисертације извршена је анализа потенцијала приноса биогаза у процесу кодигестије. С тим у вези, разматрано је обогаћивање канализационог муља отпадом од хране који је прикупљен из студентских трпезарија. Показано је да су својства инокулума претходно прилагођена типу супстрата утицала на то да се процес одвија стабилно за све односе. Осим што је на производњу биогаза утицао однос мешања, откривено је да већи удео остатака од хране указује на побољшање специфичног приноса. Такви резултати су добијени чак и са ниским волуметријским степеном укључености прехранбеног супстрата од свега неколико процената, шта указује на висок метански потенцијал отпада од хране у поређењу са канализационим муљем. Према регресионој анализи, константа брзине хидролизе за модел првог реда и Конов модел није значајно варирао. Међутим, стопа производње биогаза код Гомперц модела је стално расла. Овакви исходи пружају подршку потенцијалној примени кодигестије коришћењем косупстрата сличних својстава у анаеробним дигесторима са резервним капацитетом унутар постројења за прераду и пречишћавање отпадних вода.

Производња метана суплементацијом отпада од хране у дигесторе са канализационим муљем побољшава принос и синергијску реакцију, па се кодигестивне операције чине економски исплативим и практичним, док се истовремено може осигурати стабилнији рад током целе године. Синергијски ефекат кодигестије отпадних намирница и примарног муља је у великој мери приписан већем обиму разградње и већем приносу метана. Ипак, кодигестија отпада од хране и примарног муља није повећала привидну стопу хидролизе. Стога је вероватно да синергијски ефекти могу бити повезани са побољшаном кинетиком у фазама закисељавања и метаногенезе. Другим речима, синергијски ефекат током кодигестије примарног муља и отпада од хране углавном се приписује повећаним приносима метана и уклањању испарљивих чврстих честица, а не убрзаном процесу хидролизе. Побољшано уклањање органске материје је веома значајно, јер не само да доприноси већој производњи биогаза и смањењу трошкова превоза дигестираних токова отпада, већ и отвара пут интегрисаном, одрживом систему за поновну употребу прерађеног отпада на пољопривредним земљиштима и шумама. Откривено је да анаеробна кодигестија канализационог муља са отпадом од хране може подстаћи активност хидролизних ензима и обезбедити бољу равнотежу хранљивих састојака за микробне заједнице, чиме се повећава не само производња метана, већ и уклањање органске материје на крају дигестивног процеса.

Извршено је поређење добијених резултата модела са резултатима постојећих и већ установљених модела за предвиђање производње, као и са вредностима добијеним самим експериментом. Висок степен подударности од 97 – 98,2% је постигнут уз предиктивне вредности COD модела хомогено распоређене око линеарне праве за све случајеве. У поређењу са вредностима тачности у литературним изворима, резултати добијени у овој дисертацији су показали оптималну и уобичајено високу тачност која задовољава дозвољена одступања од 5% и квалификује предложени модел хемијске потрошње кисеоника за употребу. Оваква прецизност предвиђања се може објаснити експоненцијалним карактером повлачења COD-а, који одговара експоненцијалној кумулативној производњи биогаза. Наставак експеримената и мерења COD-а се поставља као неопходан услов за даљу валидацију модела.

Такође, резултати биометанских тестова, ако су правилно добијени и ако су доброг квалитета, могу се користити за добијање додатних информација о проучаваном

супстрату попут брзине хидролизе, под условом да хидролиза ограничава процес анаеробне конверзије. У ствари, користећи први део експерименталне криве за одређивање крајње производње метана датог супстрата (нпр. првих пет дана), могуће је дефинисати константу k_h за модел хидролизе првог реда. Вредност константе хидролизе првог реда се одређује као нагиб добијене линеарне криве. Ова вредност је карактеристична за дати супстрат и даје информације о времену потребном за генерисање датог односа крајњег метанског потенцијала. Иако се експерименти кодигестирања са различитим супстратима не могу директно упоређивати због различитих карактеристика отпада од хране који се користи у бројним студијама, они ипак показују њихов потенцијал, посебно када се користе материјали високог садржаја испарљивих честица.

Добијени резултати се могу применити на ППОВ у циљу повећања приноса биогаза и постизања веће ефикасности рада постројења. Експерименталним истраживањем је утврђено да је оптимални запремински однос отпада од хране и свежег муља 1/1. Принос биогаза јесте потврђен при већем односу отпада од хране, али су се у раду реактора јавиле нестабилности. Пресликано на централно постројење за прераду отпадних вода у Цветојевцу, то би значило да би се садашња продукција од 1.200 m³ дневно увећавала 1,36 пута, тј. принос биогаза би се повећао на 1630 m³, у случају успостављања процеса кодигестије са предложеним односом. Имплементација би подразумевала набавку 90 m³ отпада од хране дневно за прихрану, што представља изазов у техничком смислу са аспекта прикупљања, припреме и додавања косупстрата у дигестор.

На основу спроведених истраживања у оквиру ове докторске дисертације, будућа истраживања била би усмерена на примену модела и испитивање његове тачности у континуалним експерименталним поставкама и постројењима пуног обима где се додавање косупстрата врши свакодневно. Претпоставке су да ће константа производња подразумевати константу прихрану у смислу датог COD-а, а самим тим и апроксимативно, хоризонтални карактер предикционе линеарне праве. Међутим, озбиљни изазови се јављају у погледу стандардизације узорковања дигесторске смеше у циљу добијања репрезентативних вредности хемијске потрошње кисеоника које су валидне за цео процес. Даљи рад може бити усмерен и на експерименте са различитим врстама биоразградивих супстрата, креирање стратегије за раздвојено сакупљање биоразградивог отпада, као и на развијање модела за оптимизацију еколошких и економских параметара.

Литература

- A new Circular Economy Action Plan For a cleaner and more competitive Europe. Brussels, 11.3.2020 COM(2020) 98 final. https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:9903b325-6388-11ea-b735-01aa75ed71a1.0017.02/DOC_1&format=PDF
- Abbassi-Guendouz, A., Brockmann, D., Trably, E., Dumas, C., Delgenès, J. P., Steyer, J. P., & Escudié, R. (2012). Total solids content drives high solid anaerobic digestion via mass transfer limitation. *Bioresource Technology*, 111, 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.174>
- Aichinger, P., Wadhawan, T., Kuprian, M., Higgins, M., Ebner, C., Fimml, C., Murthy, S., & Wett, B. (2015). Synergistic co-digestion of solid-organic-waste and municipal-sewage-sludge: 1 plus 1 equals more than 2 in terms of biogas production and solids reduction. *Water Research*, 87, 416–423. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.07.033>
- Aleksić, N., Šušteršič, V., Rakić, N., & Gordić D. (2022). Potrošnja energije i primena obnovljivih izvora energije u postrojenjima za tretman otpadnih voda. “*Energija – ekonomija - ekologija*”, br, 3, god. XXIV, str. 7-15, ISSN 0354-8651, <https://doi:10.46793/EEE22-3.07A>
- Alvarez, R., & Lidén, G. (2008). Semi-continuous co-digestion of solid slaughterhouse waste, manure, and fruit and vegetable waste. *Renewable Energy*, 33(4), 726–734. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2007.05.001>
- Alzate, M. E., Muñoz, R., Rogalla, F., Fdz-Polanco, F., & Pérez-Elvira, S. I. (2012). Biochemical methane potential of microalgae: Influence of substrate to inoculum ratio, biomass concentration and pretreatment. *Bioresource Technology*, 123, 488–494. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.113>
- АНАЛИЗА СИСТЕМА УПРАВЉАЊА ОТПАДОМ ОД ХРАНЕ У РЕПУБЛИЦИ СРБИЈИ. (2019).
- Angelidaki, I., Alves, M., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, J. L., Guwy, A. J., Kalyuzhnyi, S., Jenicek, P., & Van Lier, J. B. (2009). Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: A proposed protocol for batch assays. *Water Science and Technology*, 59(5), 927–934. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.040>
- Angelidaki, I., Cui, J., Chen, X., & Kaparaju, P. (2006). Operational strategies for thermophilic anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste in continuously stirred tank reactors. *Environmental Technology*, 27(8), 855–861. <https://doi.org/10.1080/09593332708618703>
- Angelidaki, I., & Sanders, W. (2004). Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 3(2), 117–129. <https://doi.org/10.1007/s11157-004-2502-3>
- Anwar, N., Wang, W., Zhang, J., Li, Y., Chen, C., Liu, G., Zhang, R. (2016). Effect of sodium salt on anaerobic digestion of kitchen waste. *Water Sci Technol* 73 (8): 1865–1871. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.035>
- Appels, L., Assche, A. Van, Willems, K., Degève, J., Impe, J. Van, & Dewil, R. (2011). Peracetic acid oxidation as an alternative pre-treatment for the anaerobic digestion of waste activated sludge. *Bioresource Technology*, 102(5), 4124–4130. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.12.070>
- Appels, L., Baeyens, J., Degève, J., & Dewil, R. (2008). Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(6), 755–781. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2008.06.002>
- Ariunbaatar, J., Esposito, G., Yeh, D. H., & Lens, P. N. L. (2016). Enhanced Anaerobic Digestion of Food Waste by Supplementing Trace Elements: Role of Selenium (VI) and

- Iron (II). *Frontiers in Environmental Science*, 4, 1–11. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2016.00008>
- Ariunbaatar, J., Panico, A., Esposito, G., Pirozzi, F., & Lens, P. N. L. (2014). Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid waste. *Applied Energy*, 123, 143–156. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.02.035>
- Ariunbaatar, J., Scotto Di Pert, E., Panico, A., Frunzo, L., Esposito, G., Lens, P. N. L., & Pirozzi, F. (2015). Effect of ammoniacal nitrogen on one-stage and two-stage anaerobic digestion of food waste. *Waste Management*, 38(1), 388–398. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.12.001>
- Awe, O. W., Zhao, Y., Nzihou, A., Minh, D. P., & Lyczko, N. (2017). A Review of Biogas Utilisation, Purification and Upgrading Technologies. In *Waste and Biomass Valorization* (Vol. 8, Issue 2, pp. 267–283). Springer Science and Business Media B.V. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9826-4>
- Azarmanesh, R., Zonoozi, M. H., & Ghiasinejad, H. (2020). Characterization of food waste and sewage sludge mesophilic anaerobic co-digestion under different mixing ratios of primary sludge, secondary sludge and food waste. *Biomass and Bioenergy*, 139. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105610>
- Bachmann, N. (2015). Sustainable biogas production in municipal wastewater treatment plants. *IEA Bioenergy*, 20.
- Bardi, M. J., & Olliaee, M. A. (2021). Impacts of different operational temperatures and organic loads in anaerobic co-digestion of food waste and sewage sludge on the fate of SARS-CoV-2. *Process Safety and Environmental Protection*, 146, 464–472. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.11.035>
- Bashir, B. H., & Matin, A. (2004). Sodium Toxicity control by the use of Magnesium in an Anaerobic Reactor. *J. Appl. Sci. Environ. Mgt*, 8(1), 17–21. <https://doi.org/10.4314/jasem.v8i1.17220>
- Batstone, D. J. (2006). Mathematical modelling of anaerobic reactors treating domestic wastewater: Rational criteria for model use. In *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* (Vol. 5, Issue 1, pp. 57–71). <https://doi.org/10.1007/s11157-005-7191-z>
- Berjan, S., Vaško, Ž., Ben Hassen, T., El Bilali, H., Allahyari, M. S., Tomić, V., & Radosavac, A. (2022). Assessment of household food waste management during the COVID-19 pandemic in Serbia: a cross-sectional online survey. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(8), 11130–11141. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16485-8>
- Berzal de Frutos, O., Götz, M., Pidou, M., & Bajón Fernández, Y. (2023). Anaerobic Co-Digestion of Sewage Sludge and Trade Wastes: Beneficial and Inhibitory Effects of Individual Constituents. *Processes*, 11(2). <https://doi.org/10.3390/pr11020519>
- Bodík, I., & Kubaská, M. (2013). Energy and sustainability of operation of a wastewater treatment plant. *Environment Protection Engineering*, 39(2), 15–24. <https://doi.org/10.5277/EPE130202>
- Bong, C. P. C., Lim, L. Y., Lee, C. T., Klemeš, J. J., Ho, C. S., & Ho, W. S. (2018). The characterisation and treatment of food waste for improvement of biogas production during anaerobic digestion – A review. *Journal of Cleaner Production*, 172, 1545–1558. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.199>
- Bougrier, C., Albasi, C., Delgenès, J. P., & Carrère, H. (2006). Effect of ultrasonic, thermal and ozone pre-treatments on waste activated sludge solubilisation and anaerobic biodegradability. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 45(8), 711–718. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.02.005>
- Бошковић, Г. и Јовичић, Н. (2020). Сакупљање и транспорт чврстог отпада, *Факултет инжењерских наука Универзитета у Крагујевцу*

- Buendía, I. M., Fernández, F. J., Villaseñor, J., & Rodríguez, L. (2008). Biodegradability of meat industry wastes under anaerobic and aerobic conditions. *Water Research*, 42(14), 3767–3774. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.06.027>
- Buffiere, P., Loisel, D., Bernet, N., Delgenes, J-P. (2006). Towards new indicators for the prediction of solid waste anaerobic digestion properties. *Water Sci Technol* 53 (8): 233–241. <https://doi.org/10.2166/wst.2006.254>
- Cabbai, V., Ballico, M., Aneggi, E., & Goi, D. (2013). BMP tests of source selected OFMSW to evaluate anaerobic codigestion with sewage sludge. *Waste Management*, 33(7), 1626–1632. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.03.020>
- Caillet, H., Lebon, E., Akinlabi, E., Madyira, D., & Adelard, L. (2019). Influence of inoculum to substrate ratio on methane production in biochemical methane potential (BMP) tests of sugarcane distillery waste water. *Procedia Manufacturing*, 35, 259–264. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.05.037>
- Canelli, E., Mitchell, D. G., & Pause, R. W. (1976). An improved determination of chemical oxygen demand in water and wastes by a simplified acid dichromate digestion. *Water Research*, 10(4), 351–355. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(76\)90179-2](https://doi.org/10.1016/0043-1354(76)90179-2)
- Carrère, H., Dumas, C., Battimelli, A., Batstone, D. J., Delgenès, J. P., Steyer, J. P., & Ferrer, I. (2010). Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 183(1–3), 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.129>
- Cazaudehore, G., Schraauwers, B., Peyrelasse, C., Lagnet, C., & Monlau, F. (2019). Determination of chemical oxygen demand of agricultural wastes by combining acid hydrolysis and commercial COD kit analysis. *Journal of Environmental Management*, 250, 109464. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109464>
- Chakraborty, D., Karthikeyan, O. P., Selvam, A., & Wong, J. W. C. (2017). Co-digestion of food waste and chemically enhanced primary treated sludge in a continuous stirred tank reactor. *Biomass and Bioenergy*, 111, 232–240. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.06.002>
- Chen, Y., Cheng, J. J., & Creamer, K. S. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: A review. In *Bioresource Technology* (Vol. 99, Issue 10, pp. 4044–4064). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.057>
- Cheng H, Li Y, Guo G et al (2020) Advanced methanogenic performance and fouling mechanism investigation of a high-solid anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) for the co-digestion of food waste and sewage sludge. *Water Res* 187:116436. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116436>
- Cheng H, Li Y, Hu Y et al (2021) Bioenergy recovery from methanogenic co-digestion of food waste and sewage sludge by a high-solid anaerobic membrane bioreactor (AnMBR): mass balance and energy potential. *Bioresour Technol* 326:124754. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124754>
- Cheng L, Gao N, Quan C, et al (2021) Promoting the production of methane on the co-digestion of food waste and sewage sludge by aerobic pre-treatment. *Fuel* 292:120197. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120197>
- Cheong, D. Y., & Hansen, C. L. (2007). Feasibility of hydrogen production in thermophilic mixed fermentation by natural anaerobes. *Bioresource Technology*, 98(11), 2229–2239. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.09.039>
- Chiu, S. L. H., & Lo, I. M. C. (2016). Reviewing the anaerobic digestion and co-digestion process of food waste from the perspectives on biogas production performance and environmental impacts. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(24), 24435–24450. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7159-2>

- Chynoweth, D. P., Turick, C. E., Owens, J. M., Jerger, D. E., & Peck, M. W. (1993). Biochemical methane potential of biomass and waste feedstocks. *Biomass and Bioenergy*, 5(1), 95–111. [https://doi.org/10.1016/0961-9534\(93\)90010-2](https://doi.org/10.1016/0961-9534(93)90010-2)
- Cirne, D. G., Paloumet, X., Björnsson, L., Alves, M. M., & Mattiasson, B. (2007). Anaerobic digestion of lipid-rich waste-Effects of lipid concentration. *Renewable Energy*, 32(6), 965–975. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2006.04.003>
- Dai, X., Duan, N., Dong, B., & Dai, L. (2013). High-solids anaerobic co-digestion of sewage sludge and food waste in comparison with mono digestions: Stability and performance. *Waste Management*, 33(2), 308–316. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.10.018>
- Danon, M., Bobić, D., Suzić, M., & Belgrade, M. S. (2019). *Circular Economy Impact Assessment Food waste in HORECA sector*.
- Dhar, A. (2016). *EVALUATION OF FOOD WASTE DIVERSION POTENTIAL AND ECONOMICS OF USING FOOD WASTE DEHYDRATORS*. Master thesis, The University of Texas at Arlington
- Doğan, I., & Sanin, F. D. (2009). Alkaline solubilization and microwave irradiation as a combined sludge disintegration and minimization method. *Water Research*, 43(8), 2139–2148. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.02.023>
- Eastman, J.A. & Ferguson, J.F. (1981). Solubilization of Particulate Organics Carbon during the Acid Phase of Anaerobic Digestion. *Journal Water Pollution Control Federation*, 53, 352-366. <http://www.jstor.org/stable/25041085>
- Ebner, J. H., Labatut, R. A., Lodge, J. S., Williamson, A. A., & Trabold, T. A. (2016). Anaerobic co-digestion of commercial food waste and dairy manure: Characterizing biochemical parameters and synergistic effects. *Waste Management*, 52, 286–294. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.046>
- Edwards, J., Othman, M., Crossin, E., & Burn, S. (2017). Anaerobic co-digestion of municipal food waste and sewage sludge: A comparative life cycle assessment in the context of a waste service provision. *Bioresource Technology*, 223, 237–249. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.044>
- El-Mashad, H. M. (2013). Kinetics of methane production from the codigestion of switchgrass and *Spirulina platensis* algae. *Bioresource Technology*, 132, 305–312. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.183>
- Eriksson, O., Reich, M. C., Frostell, B., Björklund, A., Assefa, G., Sundqvist, J. O., Granath, J., Baky, A., & Thyselius, L. (2005). Municipal solid waste management from a systems perspective. *Journal of Cleaner Production*, 13(3), 241–252. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2004.02.018>
- Esposito, G., Frunzo, L., Giordano, A., Liotta, F., Panico, A., & Pirozzi, F. (2012). Anaerobic co-digestion of organic wastes. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 11(4), 325–341. <https://doi.org/10.1007/s11157-012-9277-8>
- FAO, Food wastage footprint: Impact on natural resources. 2013. Приступљено августа, 2023.
- Favoino, E., & Giavini, M. (2020). *Bio-waste generation in the EU: Current capture levels and future potential*. [https://biconsortium.eu/sites/biconsortium.eu/files/documents/BIC-ZWE report - Bio-waste generation in the EU - current capture and future potential.pdf](https://biconsortium.eu/sites/biconsortium.eu/files/documents/BIC-ZWE%20report%20-%20Bio-waste%20generation%20in%20the%20EU%20-%20current%20capture%20and%20future%20potential.pdf)
- Fernandes, T. V., Klaasse Bos, G. J., Zeeman, G., Sanders, J. P. M., & van Lier, J. B. (2009). Effects of thermo-chemical pre-treatment on anaerobic biodegradability and hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 100(9), 2575–2579. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.12.012>
- Filipenco, D. (2023). World waste: statistics by country and short facts. Преузето септембра, 2023., са <https://www.developmentaid.org/news-stream/post/158158/world-waste-statistics-by-country>

- Fisgativa, H., Tremier, A., & Dabert, P. (2016). Characterizing the variability of food waste quality: A need for efficient valorisation through anaerobic digestion. *Waste Management*, 50, 264–274. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.01.041>
- Food: Material-Specific Data. Преузето септембра, 2023., са <https://www.epa.gov/facts-and-figures-about-materials-waste-and-recycling/food-material-specific-data>
- FOOD WASTE INDEX REPORT 2021. (2021).
- Fotidis, I. A., Wang, H., Fiedel, N. R., Luo, G., Karakashev, D. B., & Angelidaki, I. (2014). Bioaugmentation as a solution to increase methane production from an ammonia-rich substrate. *Environmental Science and Technology*, 48(13), 7669–7676. <https://doi.org/10.1021/es5017075>
- Franke-Whittle, I. H., Walter, A., Ebner, C., & Insam, H. (2014). Investigation into the effect of high concentrations of volatile fatty acids in anaerobic digestion on methanogenic communities. *Waste Management*, 34(11), 2080–2089. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.07.020>
- Garcia-Peña, E. I., Parameswaran, P., Kang, D. W., Canul-Chan, M., & Krajmalnik-Brown, R. (2011). Anaerobic digestion and co-digestion processes of vegetable and fruit residues: Process and microbial ecology. *Bioresource Technology*, 102(20), 9447–9455. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.068>
- Ge, H., Jensen, P. D., & Batstone, D. J. (2010). Pre-treatment mechanisms during thermophilic-mesophilic temperature phased anaerobic digestion of primary sludge. *Water Research*, 44(1), 123–130. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.09.005>
- Girault, R., Bridoux, G., Nauleau, F., Poullain, C., Buffet, J., Peu, P., Sadowski, A. G., & Béline, F. (2012). Anaerobic co-digestion of waste activated sludge and greasy sludge from flotation process: Batch versus CSTR experiments to investigate optimal design. *Bioresource Technology*, 105, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.024>
- Gracia Silvestre Tormo (2015). Sewage sludge anaerobic digestion – Study of synergies and operational strategies of co-digestion. Doctoral thesis, Universitat Politècnica de Catalunya. Departament de Projectes d'Enginyeria
- Gude, V. G. (2015). Energy and water autarky of wastewater treatment and power generation systems. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 45, pp. 52–68). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.055>
- Hagen, L. H., Vivekanand, V., Pope, P. B., Eijnsink, V. G. H., & Horn, S. J. (2015). The effect of storage conditions on microbial community composition and biomethane potential in a biogas starter culture. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 99(13), 5749–5761. <https://doi.org/10.1007/s00253-015-6623-0>
- Hallaji, S. M., Kuroshkarim, M., & Moussavi, S. P. (2019). Enhancing methane production using anaerobic co-digestion of waste activated sludge with combined fruit waste and cheese whey. *BMC Biotechnology*, 19(1). <https://doi.org/10.1186/s12896-019-0513-y>
- Hallaji, S. M., Torabian, A., Aminzadeh, B., Zahedi, S., & Eshtiaghi, N. (2018). Improvement of anaerobic digestion of sewage mixed sludge using free nitrous acid and Fenton pre-treatment. *Biotechnology for Biofuels*, 11(1), 1–12. <https://doi.org/10.1186/s13068-018-1235-4>
- Hamrouni, Y. M. B., & Cheikh, R. B. (2021). Enhancing the energetic potential of Mediterranean food waste by anaerobic co-digestion with sewage sludge. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 40(2). <https://doi.org/10.1002/ep.13512>
- Harnadek, C. M. W., Guilford, N. G. H., & Edwards, E. A. (2015). Chemical Oxygen Demand Analysis of Anaerobic Digester Contents. *STEM Fellowship Journal*, 1(2), 2–5. <https://doi.org/10.17975/sfj-2015-008>
- Hartmann Thesis, H. (2003). *Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste with recirculation of process water*. Ph.D. Thesis, Technical University of Denmark

- Hecht, C., & Griehl, C. (2009). Investigation of the accumulation of aromatic compounds during biogas production from kitchen waste. *Bioresource Technology*, 100(2), 654–658. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.07.034>
- Hu, Z. H., Yu, H. Q., & Zhu, R. F. (2005). Influence of particle size and pH on anaerobic degradation of cellulose by ruminal microbes. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 55(3), 233–238. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2005.02.002>
- Iacovidou, E., Ohandja, D. G., & Voulvoulis, N. (2012). Food waste co-digestion with sewage sludge - Realising its potential in the UK. *Journal of Environmental Management*, 112, 267–274. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.07.029>
- Izumi, K., Okishio, Y. ki, Nagao, N., Niwa, C., Yamamoto, S., & Toda, T. (2010). Effects of particle size on anaerobic digestion of food waste. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 64(7), 601–608. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2010.06.013>
- Jenicek, P., Bartacek, J., Kutil, J., Zabranska J., Dohanyos M. (2012). Potentials and limits of anaerobic digestion of sewage sludge: Energy self-sufficient municipal wastewater treatment plant. *Water Sci Technol* 66 (6): 1277–1281. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.317>
- Jensen, P. D., Ge, H., Batstone D. J. (2011). Assessing the role of biochemical methane potential tests in determining anaerobic degradability rate and extent. *Water Sci Technol* (2011) 64 (4): 880–886. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.662>
- Jensen, P. D., Astals, S., Lu, Y., Devadas, M., & Batstone, D. J. (2014). Anaerobic codigestion of sewage sludge and glycerol, focusing on process kinetics, microbial dynamics and sludge dewaterability. *Water Research*, 67(60), 355–366. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.09.024>
- Јуришевић, Н. (2021). Систем за праћење и предвиђање потрошње енергије и воде у јавним зградама. Докторска дисертација, Факултет инжењерских наука, Универзитет у Крагујевцу
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.10.021>
- Kaparaju, P., Buendia, I., Ellegaard, L., & Angelidakia, I. (2008). Effects of mixing on methane production during thermophilic anaerobic digestion of manure: Lab-scale and pilot-scale studies. *Bioresource Technology*, 99(11), 4919–4928. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.09.015>
- Karthikeyan, O. P., Mehariya, S., & Chung Wong, J. W. (2017). Bio-refining of food waste for fuel and value products. *Energy Procedia*, 136, 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.253>
- Kim, H. W., Han, S. K., & Shin, H. S. (2003). The optimisation of food waste addition as a co-substrate in anaerobic digestion of sewage sludge. *Waste Management and Research*, 21(6), 515–526. <https://doi.org/10.1177/0734242X0302100604>
- Koch, K., Hafner, S. D., Weinrich, S., Astals, S., & Holliger, C. (2020). Power and Limitations of Biochemical Methane Potential (BMP) Tests. *Frontiers in Energy Research*, 8. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00063>
- Koch, K., Helmreich, B., & Drewes, J. E. (2015). Co-digestion of food waste in municipal wastewater treatment plants: Effect of different mixtures on methane yield and hydrolysis rate constant. *Applied Energy*, 137, 250–255. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.10.025>
- Koch, K., Plabst, M., Schmidt, A., Helmreich, B., & Drewes, J. E. (2016). Co-digestion of food waste in a municipal wastewater treatment plant: Comparison of batch tests and full-scale

- experiences. *Waste Management*, 47, 28–33. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.04.022>
- Kossmann, W., Pönitz, U., Habermehl, S., Hoerz, T., Krämer, P., Klingler, B., Kellner, C., Wittur, T., Klopotek, F. v., Krieg, A., & Euler, H. (1988). *Biogas Digest: Biogas basics*. I, 46.
- Kougiass, P. G., Kotsopoulos, T. A., & Martzopoulos, G. G. (2014). Effect of feedstock composition and organic loading rate during the mesophilic co-digestion of olive mill wastewater and swine manure. *Renewable Energy*, 69, 202–207. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.03.047>
- Krishna, D., & Kalamdhad, A. S. (2014). Pre-treatment and anaerobic digestion of food waste for high rate methane production - A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(3), 1821–1830. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.07.024>
- Krishnan, S., Singh, L., Sakinah, M., Thakur, S., Wahid, Z. A., & Ghayeb, O. A. (2017). Role of organic loading rate in bioenergy generation from palm oil mill effluent in a two-stage up-flow anaerobic sludge blanket continuous-stirred tank reactor. *Journal of Cleaner Production*, 142, 3044–3049. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.165>
- Kuglarz, M., & Mrowiec, B. (2007). *Co-digestion of municipal biowaste and sewage sludge for biogas production*. 177–184.
- Kuo-Dahab WC, Amirhor P, Zona M et al (2015) Investigating anaerobic co-digestion of sewage sludge and food waste using a bench-scale pilot study. *Proc Water Environ Fed* 2014:1–23. <https://doi.org/10.2175/193864714816196853>
- Kusch, S., Schumacher, B., Oechsner, H., & Schäfer, W. (2011). Methane yield of oat husks. *Biomass and Bioenergy*, 35(7), 2627–2633. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.02.044>
- Labatut, R. A., Angenent, L. T., & Scott, N. R. (2011). Biochemical methane potential and biodegradability of complex organic substrates. *Bioresource Technology*, 102(3), 2255–2264. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.035>
- Lee, D., Bae, J., Kang, J., & Kim, K. (2016). Potential methane yield of food waste/food waste leachate from the biogasification facilities in South Korea. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 18(3), 445–454. <https://doi.org/10.1007/s10163-016-0471-6>
- Lee, D. J., Lee, S. Y., Bae, J. S., Kang, J. G., Kim, K. H., Rhee, S. S., Park, J. H., Cho, J. S., Chung, J., & Seo, D. C. (2015). Effect of Volatile Fatty Acid Concentration on Anaerobic Degradation Rate from Field Anaerobic Digestion Facilities Treating Food Waste Leachate in South Korea. *Journal of Chemistry*, <https://doi.org/10.1155/2015/640717>
- Lehtomäki, A., Huttunen, S., & Rintala, J. A. (2007). Laboratory investigations on co-digestion of energy crops and crop residues with cow manure for methane production: Effect of crop to manure ratio. *Resources, Conservation and Recycling*, 51(3), 591–609. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2006.11.004>
- Lettinga, G., Rebac, S., & Zeeman, G. (2001). Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment. *Trends Biotechnol* 19: 363-370 [https://doi.org/10.1016/S0167-7799\(01\)01701-2](https://doi.org/10.1016/S0167-7799(01)01701-2)
- Li, C. (2012). Using Anaerobic Co-Digestion With Addition of Municipal Organic Wastes and Pre-Treatment To Enhance Biogas Production From Wastewater. Doctoral thesis, Queen's University Kingston, Ontario, Canada
- Li, M. S. C. (2015). Wet and Dry Anaerobic Digestion of Biowaste and of Co-substrates. Doctoral thesis, Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
- Li, J., Tao, T., Li, X. bin, Zuo, J. lan, Li, T., Lu, J., Li, S. hui, Chen, L. zhen, Xia, C. yang, Liu, Y., & Wang, Y. li. (2009). A spectrophotometric method for determination of chemical

- oxygen demand using home-made reagents. *Desalination*, 239(1–3), 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.014>
- Li, Y., Cheng, H., Guo, G., Zhang, T., Qin, Y., & Li, Y. Y. (2020). High solid mono-digestion and co-digestion performance of food waste and sewage sludge by a thermophilic anaerobic membrane bioreactor. *Bioresource Technology*, 310. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123433>
- Li Y, Ni J, Cheng H et al (2021) Methanogenic performance and microbial community during thermophilic digestion of food waste and sewage sludge in a high-solid anaerobic membrane bioreactor. *Bioresour Technol* 342:125938. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125938>
- Lindorfer, H., & Demmig, C. (2015). Foam Formation in Biogas Plants – A Survey on Causes and Control Strategies. *Chemical Engineering Technology* 39(4): 620–626. <https://doi.org/10.1002/ceat.201500297>
- Lisboa, M. S., & Lansing, S. (2013). Characterizing food waste substrates for co-digestion through biochemical methane potential (BMP) experiments. *Waste Management*, 33(12), 2664–2669. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.09.004>
- Liu, G., Zhang, R., El-Mashad, H. M., & Dong, R. (2009). Effect of feed to inoculum ratios on biogas yields of food and green wastes. *Bioresource Technology*, 100(21), 5103–5108. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.03.081>
- Liu, H., Wang, X., Fang, Y., Lai, W., Xu, S., & Lichtfouse, E. (2022). Enhancing thermophilic anaerobic co-digestion of sewage sludge and food waste with biogas residue biochar. *Renewable Energy*, 188, 465–475. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.02.044>
- Liu, X., Wang, W., Shi, Y., Zheng, L., Gao, X., Qiao, W., & Zhou, Y. (2012). Pilot-scale anaerobic co-digestion of municipal biomass waste and waste activated sludge in China: Effect of organic loading rate. *Waste Management*, 32(11), 2056–2060. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.03.003>
- Lu, J., Gavala, H. N., Skiadas, I. V., Mladenovska, Z., & Ahring, B. K. (2008). Improving anaerobic sewage sludge digestion by implementation of a hyper-thermophilic prehydrolysis step. *Journal of Environmental Management*, 88(4), 881–889. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.04.020>
- Luste, S. (2011). *Anaerobic Digestion of Organic By-products from Meat-processing Industry*. Academic Dissertation, University of Eastern Finland
- Maragkaki, A. E., Fountoulakis, M., Gypakis, A., Kyriakou, A., Lasaridi, K., & Manios, T. (2017a). Pilot-scale anaerobic co-digestion of sewage sludge with agro-industrial by-products for increased biogas production of existing digesters at wastewater treatment plants. *Waste Management*, 59, 362–370. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.043>
- Maragkaki, A. E., Fountoulakis, M., Gypakis, A., Kyriakou, A., Lasaridi, K., & Manios, T. (2017b). Pilot-scale anaerobic co-digestion of sewage sludge with agro-industrial by-products for increased biogas production of existing digesters at wastewater treatment plants. *Waste Management*, 59, 362–370. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.043>
- Martínez EJ, Rosas JG, Sotres A et al (2018) Codigestion of sludge and citrus peel wastes: evaluating the effect of biochar addition on microbial communities. *Biochem Eng J* 137:314–325. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2018.06.010>
- Masse, L., Kennedy, K. J., & Chou, S. (2001). Testing of alkaline and enzymatic hydrolysis pretreatments for fat particles in slaughterhouse wastewater. *Bioresource Technology*, 77(2), 145–155. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00146-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00146-2)
- Masse, L., Massé, D. I., & Kennedy, K. J. (2003). Effect of hydrolysis pretreatment on fat degradation during anaerobic digestion of slaughterhouse wastewater. *Process Biochemistry*, 38(9), 1365–1372. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00020-7](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00020-7)

- Mata-Alvarez, J., Dosta, J., Romero-Güiza, M. S., Fonoll, X., Peces, M., & Astals, S. (2014). A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 36, 412–427. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.039>
- Mata-Alvarez, J., Macé, S., & Llabrés, P. (2000). Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technology*, 74(1), 3–16. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00023-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00023-7)
- McCarty, P. L., Bae, J., & Kim, J. (2011). Domestic wastewater treatment as a net energy producer-can this be achieved? *Environmental Science and Technology*, 45(17), 7100–7106. <https://doi.org/10.1021/es2014264>
- Medina-Herrera, M., Rodríguez-García, A., Montoya-Herrera, L., Cárdenas-Mijangos, J., Godínez-Mora-Tovar, L. A., Bustos-Bustos, E., Rodríguez-Valadez, F. J., & Manríquez-Rocha, J. (2014). Anaerobic digestion of slaughterhouse solid waste for the optimization of biogas production. *International Journal of Environmental Research*, 8(2), 483–492. <https://doi.org/10.1002/hbm.22016>
- Meegoda, J. N., Li, B., Patel, K., & Wang, L. B. (2018). A review of the processes, parameters, and optimization of anaerobic digestion. In *International Journal of Environmental Research and Public Health* (Vol. 15, Issue 10). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/ijerph15102224>
- Mehariya, S., Patel, A. K., Obulisamy, P. K., Punniyakotti, E., & Wong, J. W. C. (2018). Co-digestion of food waste and sewage sludge for methane production: Current status and perspective. *Bioresource Technology*, 265, 519–531. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.030>
- Mendes, A. A., Pereira, E. B., & de Castro, H. F. (2006). Effect of the enzymatic hydrolysis pretreatment of lipids-rich wastewater on the anaerobic biodigestion. *Biochemical Engineering Journal*, 32(3), 185–190. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2006.09.021>
- Meroney, R. N., & Colorado, P. E. (2009). CFD simulation of mechanical draft tube mixing in anaerobic digester tanks. *Water Research*, 43(4), 1040–1050. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.035>
- Mesophilic and thermophilic systems. Преузето септембра, 2023., са <https://www.walesadcentre.org.uk/ad-information/technologies/mesophilic-and-thermophilic-systems/>
- Министарство заштите животне средине Агенција за заштиту животне средине Управљање отпадом у Републици Србији у периоду 2011-2021. година. (2022)
- Molino, A., Nanna, F., Ding, Y., Bikson, B., & Braccio, G. (2013). Biomethane production by anaerobic digestion of organic waste. *Fuel*, 103, 1003–1009. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.070>
- Moset, V., Al-zohairi, N., & Møller, H. B. (2015). The impact of inoculum source, inoculum to substrate ratio and sample preservation on methane potential from different substrates. *Biomass and Bioenergy*, 83, 474–482. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.10.018>
- Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y. Y., Holtzapple, M., & Ladisch, M. (2005). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 96(6), 673–686. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.06.025>
- Mshandete, A., Björnsson, L., Kivaisi, A. K., Rubindamayugi, M. S. T., & Mattiasson, B. (2006). Effect of particle size on biogas yield from sisal fibre waste. *Renewable Energy*, 31(14), 2385–2392. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2005.10.015>
- Mu, L., Zhang, L., Zhu, K., Ma, J., Ifran, M., & Li, A. (2020). Anaerobic co-digestion of sewage sludge, food waste and yard waste: Synergistic enhancement on process stability and biogas production. *Science of the Total Environment*, 704. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135429>

- Naran, E., Toor, U. A., & Kim, D. J. (2016). Effect of pretreatment and anaerobic co-digestion of food waste and waste activated sludge on stabilization and methane production. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 113, 17–21. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.04.011>
- Nayono, S. E. (2009). Aspects and developments in anaerobic digestion of organic solid waste: a literature review. In *Anaerobic digestion of organic solid waste for energy production*. Doctoral Dissertation, Fakultät für Bauingenieur, Geo und Umweltwissenschaften der Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH)
- Neves, L., Gonçalo, E., Oliveira, R., & Alves, M. M. (2008). Influence of composition on the biomethanation potential of restaurant waste at mesophilic temperatures. *Waste Management*, 28(6), 965–972. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.03.031>
- Neves, L., Oliveira, R., & Alves, M. M. (2004). Influence of inoculum activity on the biomethanization of a kitchen waste under different waste/inoculum ratios. *Process Biochemistry*, 39(12), 2019–2024. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2003.10.002>
- Nghiem, L. D., Koch, K., Bolzonella, D., & Drewes, J. E. (2017). Full scale co-digestion of wastewater sludge and food waste: Bottlenecks and possibilities. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 72, pp. 354–362). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.062>
- Nghiem, L. D., Nguyen, T. T., Manassa, P., Fitzgerald, S. K., Dawson, M., & Vierboom, S. (2014). Co-digestion of sewage sludge and crude glycerol for on-demand biogas production. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 95(PA), 160–166. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.04.023>
- Nielfa, A., Cano, R., & Fdz-Polanco, M. (2015). Theoretical methane production generated by the co-digestion of organic fraction municipal solid waste and biological sludge. *Biotechnology Reports*, 5(1), 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2014.10.005>
- Ohemeng-Ntiamoah, J., & Datta, T. (2018). Evaluating analytical methods for the characterization of lipids, proteins and carbohydrates in organic substrates for anaerobic co-digestion. *Bioresource Technology*, 247, 697–704. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.154>
- Ostrem, K. (2004). Greening waste: anaerobic digestion for treating the organic fraction of municipal solid waste. *Department of Earth and Environmental Engineering Fu Foundation of School of Engineering and Applied Science, Columbia University, The Earth Engineering Center and the Henry Krumb School of Mines*, 1–59.
- Overview of Greenhouse Gases. Презето септембра, 2023., са <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases#methane>
- Owen, W. F., Stuckev, D. C., Healy, J. B., Young, L. Y., & Mccagr, P. L. (1979). Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. *Water Research*, 13(5).
- Padmavathi, S., Latha, K., Nilavunesan, D., Baskaralingam, P., & Sivanesan, S. (2016). Biogas production from food waste codigested with sewage treatment plant sludge using biochemical methane potential method. *International Journal of Environment and Sustainable Development*, 15(3), 300–312. <https://doi.org/10.1504/IJESD.2016.077403>
- Pavi, S., Kramer, L. E., Gomes, L. P., & Miranda, L. A. S. (2017). Biogas production from co-digestion of organic fraction of municipal solid waste and fruit and vegetable waste. *Bioresource Technology*, 228, 362–367. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.003>
- Pavlostathis S. G., & Gossett, J. M. (1988). Preliminary Conversion Mechanisms in Anaerobic Digestion of Biological Sludges. *Journal of Environmental Engineering Volume 114, Issue 3* [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1988\)114:3\(575\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1988)114:3(575))
- Pereira, M. A., Sousa, D. Z., Mota, M., & Alves, M. M. (2004). Mineralization of LCFA associated with anaerobic sludge: Kinetics, enhancement of methanogenic activity, and

- effect of VFA. *Biotechnology and Bioengineering*, 88(4), 502–511. <https://doi.org/10.1002/bit.20278>
- Prabhu, M. S., & Mutnuri, S. (2016). Anaerobic co-digestion of sewage sludge and food waste. *Waste Management and Research*, 34(4), 307–315. <https://doi.org/10.1177/0734242X16628976>
- Програм управљања отпадом у Републици Србији за период 2022-2031. године, 2022
- Rakić, N., Šušteršič, V., Gordić, D., Josijević, M., Jurišević, N., & Nikolić, J. (2020). Inoculum to substrate ratio: Calculating methods. *XXXV Međunarodno savetovanje „Energetika 2020“*, 21-24. jun, Zlatibor, 2020, pp. 285-291, ISBN 978-86-86199-02-7
- Rakić, N., Šušteršič, V., Gordić, D., Jovičić, N., Bošković, G., & Bogdanović, I. (2023). Characteristics of Biogas Production and Synergistic Effect of Primary Sludge and Food Waste Co-Digestion. *Bioenergy Research*. <https://doi.org/10.1007/s12155-023-10620-8>
- Rani, P., Bansal, M., Pathak, V. V., & Ahmad, S. (2022). Experimental and kinetic studies on co-digestion of agrifood and sewage sludge for biogas production. *Journal of Taibah University for Science*, 16(1), 147–154. <https://doi.org/10.1080/16583655.2022.2035928>
- Raposo, F., De La Rubia, M. A., Fernández-Cegrí, V., & Borja, R. (2012). Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 16, Issue 1, pp. 861–877). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.008>
- Raposo, F., Fernández-Cegrí, V., de la Rubia, M. A., Borja, R., Béline, F., Cavinato, C., Demirer, G., Fernández, B., Fernández-Polanco, M., Frigon, J. C., Ganesh, R., Kaparaju, P., Koubova, J., Méndez, R., Menin, G., Peene, A., Scherer, P., Torrijos, M., Uellendahl, H., ... de Wilde, V. (2011). Biochemical methane potential (BMP) of solid organic substrates: Evaluation of anaerobic biodegradability using data from an international interlaboratory study. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86(8), 1088–1098. <https://doi.org/10.1002/jctb.2622>
- Rattanapan, C., Sinchai, L., Suksaroj, T. T., Kantachote, D., & Ounsaneha, W. (2019). Biogas production by co-digestion of canteen food waste and domestic wastewater under organic loading rate and temperature optimization. *Environments - MDPI*, 6(2). <https://doi.org/10.3390/environments6020016>
- Rehl, T., & Müller, J. (2011). Life cycle assessment of biogas digestate processing technologies. *Resources, Conservation and Recycling*, 56(1), 92–104. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.08.007>
- Ren, Y., Yu, M., Wu, C., Wang, Q., Gao, M., Huang, Q., & Liu, Y. (2018). A comprehensive review on food waste anaerobic digestion: Research updates and tendencies. *Bioresource Technology*, 247, 1069–1076. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.109>
- Rodriguez-Chiang, L. M., & Dahl, O. P. (2015). Effect of inoculum to substrate ratio on the methane potential of microcrystalline cellulose production wastewater. *BioResources*, 10(1), 898–911. <https://doi.org/10.15376/biores.10.1.898-911>
- Salakkam, A., & Webb, C. (2015). The inhibition effect of methanol, as a component of crude glycerol, on the growth rate of *Cupriavidus necator* and other micro-organisms. *Biochemical Engineering Journal*, 98, 84–90. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2015.02.024>
- Salminen, E. A., & Rintala, J. A. (2002). Semi-continuous anaerobic digestion of solid poultry slaughterhouse waste: Effect of hydraulic retention time and loading. *Water Research*, 36(13), 3175–3182. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00010-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00010-6)
- Schievano, A., D’Imporzano, G., Malagutti, L., Fragali, E., Ruboni, G., & Adani, F. (2010). Evaluating inhibition conditions in high-solids anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. *Bioresource Technology*, 101(14), 5728–5732. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.032>

- Schievano, A., Tenca, A., Scaglia, B., Merlino, G., Rizzi, A., Daffonchio, D., Oberti, R., & Adani F. (2012). Two-Stage vs Single-Stage Thermophilic Anaerobic Digestion: Comparison of Energy Production and Biodegradation Efficiencies. *Environ. Sci. Technol.*, 46, 15, 8502–8510 <https://doi.org/10.1021/es301376n>
- Sheng, K., Chen, X., Pan, J., Kloss, R., Wei, Y., & Ying, Y. (2013). Effect of ammonia and nitrate on biogas production from food waste via anaerobic digestion. *Biosystems Engineering*, 116(2), 205–212. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2013.08.005>
- Siddique, M. N. I., & Wahid, Z. A. (2018). Achievements and perspectives of anaerobic co-digestion: A review. *Journal of Cleaner Production*, 194(1), 359–371. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.155>
- Song YJ, Oh KS, Lee B et al (2021) Characteristics of biogas production from organic wastes mixed at optimal ratios in an anaerobic co-digestion reactor. *Energies (Basel)* 14(20):6812. <https://doi.org/10.3390/en14206812>
- Sosnowski, P., Klepacz-Smolka, A., Kaczorek, K., & Ledakowicz, S. (2008). Kinetic investigations of methane co-fermentation of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes. *Bioresource Technology*, 99(13), 5731–5737. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.10.019>
- Стратегија управљања водама на територији Републике Србије до 2034. године (“Сл. Гласник РС”, бр. 3/2017)
- Статистички годишњак Републике Србије, 2021
- Stroot, P. G., McMahon, K. D., Mackie, R. I., & Raskin, L. (2001). Anaerobic codigestion of municipal solid waste and biosolids under various mixing conditions-I. digester performance. *Water Research*, 35(7), 1804–1816. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00439-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00439-5)
- Subramanian, B., & Pagilla, K. R. (2015). Mechanisms of foam formation in anaerobic digesters. In *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* (Vol. 126, pp. 621–630). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.11.032>
- Sung, S., & Liu, T. (2003). Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion. *Chemosphere*, 53(1), 43–52. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00434-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00434-X)
- Wang, C., Liu, Y., Gao, X., Chen, H., Xu, X., & Zhu, L. (2018). Role of biochar in the granulation of anaerobic sludge and improvement of electron transfer characteristics. *Bioresource Technology*, 268, 28–35. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.116>
- Wang, H., Liao, X., Huang, T., & Chen, G. (2015). Distributed parameter estimation in unreliable WSNs: Quantized communication and asynchronous intermittent observation. *Information Sciences*, 309, 11–25. <https://doi.org/10.1016/j.ins.2015.03.007>
- Wang, S., Hovland, J., & Bakke, R. (2014). Modeling and simulation of lab-scale anaerobic co-digestion of MEA waste. *Modeling, Identification and Control*, 35(1), 31–41. <https://doi.org/10.4173/mic.2014.1.3>
- Wickham, R., Galway, B., Bustamante, H. A., & Nghiem, L. D. (2016). *Biomethane potential evaluation of co-digestion of sewage sludge and Biomethane potential evaluation of co-digestion of sewage sludge and organic wastes organic wastes*. <https://ro.uow.edu.au/eispapers>
- Xie, S., Wickham, R., & Nghiem, L. D. (2017). Synergistic effect from anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic wastes. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 116, 191–197. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.10.037>
- Xu, F., Li, Y., Ge, X., Yang, L., & Li, Y. (2018). Anaerobic digestion of food waste – Challenges and opportunities. *Bioresource Technology*, 247, 1047–1058. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.020>
- Xue, L., Liu, X., Lu, S. et al. China’s food loss and waste embodies increasing environmental impacts. *Nat Food* 2, 519–528 (2021). <https://doi.org/10.1038/s43016-021-00317-6>

- Xu, S., Selvam, A., & Wong, J. W. C. (2014). Optimization of micro-aeration intensity in acidogenic reactor of a two-phase anaerobic digester treating food waste. *Waste Management*, 34(2), 363–369. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.10.038>
- Yalcinkaya, S., & Malina, J. F. (2015). Anaerobic co-digestion of municipal wastewater sludge and un-dewatered grease trap waste for assessing direct feed of grease trap waste in municipal digesters. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 104, 490–497. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.08.007>
- Yong, Z., Dong, Y., Zhang, X., & Tan, T. (2015). Anaerobic co-digestion of food waste and straw for biogas production. *Renewable Energy*, 78, 527–530. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.01.033>
- Yu, X., Yang, H., & Sun, L. (2016). Determination of Chemical Oxygen Demand Using UV/O₃. *Water, Air, and Soil Pollution*, 227(12). <https://doi.org/10.1007/s11270-016-3154-y>
- Yuan, H., Chen, Y., Zhang, H., Jiang, S., Zhou, Q., & Gu, G. (2006). Improved Bioproduction of Short-Chain Fatty Acids (SCFAs) from Excess Sludge under Alkaline Conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 6, 2025–2029 <https://doi.org/10.1021/es052252b>
- Zahan, Z., Othman, M. Z., & Muster, T. H. (2018). Anaerobic digestion/co-digestion kinetic potentials of different agro-industrial wastes: A comparative batch study for C/N optimisation. *Waste Management*, 71, 663–674. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.08.014>
- Закон о управљању отпадом, Службени гласник РС, бр. 14/2016
- Zhang, C., Su, H., Baeyens, J., & Tan, T. (2014). Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 383–392. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.05.038>
- Zhang, J., Li, W., Lee, J., Loh, K. C., Dai, Y., & Tong, Y. W. (2017). Enhancement of biogas production in anaerobic co-digestion of food waste and waste activated sludge by biological co-pretreatment. *Energy*, 137, 479–486. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.02.163>
- Zhang, L., Chung, J., Jiang, Q., Sun, R., Zhang, J., Zhong, Y., & Ren, N. (2017). Characteristics of rumen microorganisms involved in anaerobic degradation of cellulose at various pH values. *RSC Advances*, 7(64), 40303–40310. <https://doi.org/10.1039/c7ra06588d>
- Zhang, L., & Jahng, D. (2012). Long-term anaerobic digestion of food waste stabilized by trace elements. *Waste Management*, 32(8), 1509–1515. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.03.015>
- Zhang, Q., Hu, J., & Lee, D. J. (2016). Biogas from anaerobic digestion processes: Research updates. *Renewable Energy*, 98, 108–119. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.02.029>
- Zhang, R., El-Mashad, H. M., Hartman, K., Wang, F., Liu, G., Choate, C., & Gamble, P. (2007). Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 98(4), 929–935. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.02.039>
- Zhang, W., Wu, S., Guo, J., Zhou, J., & Dong, R. (2015). Performance and kinetic evaluation of semi-continuously fed anaerobic digesters treating food waste: Role of trace elements. *Bioresource Technology*, 178, 297–305. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.046>
- Zhang, W., Kong, T., Xing, W., Li, R., Yang, T., Yao, N., & Lv, D. (2022). Links between carbon/nitrogen ratio, synergy and microbial characteristics of long-term semi-continuous anaerobic co-digestion of food waste, cattle manure and corn straw. *Bioresource Technology*, 343. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126094>
- Zhou, J., Qu, A., Ming, S., Zhang, Y., & Duan, N. (2022). Binary-component anaerobic co-digestion: Synergies and microbial profiles. *Renewable Energy*, 201, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.11.055>

- Zhou, Y., Huang, K., Jiao, X., Stanisavljevic, N., Li, L., Vujovic, S., Peng, X., & Wang, X. (2021). Anaerobic co-digestion of organic fractions of municipal solid waste: Synergy study of methane production and microbial community. *Biomass and Bioenergy*, 151. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106137>
- Zonta, Ž., Alves, M. M., Flotats, X., & Palatsi, J. (2013). Modelling inhibitory effects of long chain fatty acids in the anaerobic digestion process. *Water Research*, 47(3), 1369–1380. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.12.007>
- Шуштершич, В. (2014). Технологије и постројења у припреми воде за пиће и третману отпадних вода, *Факултет инжењерских наука Универзитета у Крагујевцу*
- Šušteršič, V., Aleksić, N., Rakić, N., Josijević, M. (2023). Wastewater as a new source of energy. *16th International Conference on Accomplishments in Mechanical and Industrial Engineering, DEMI 2023*, Banja Luka, 1-2 June 2023, ISBN: 978-99938-39-92-7

Прилог А

```
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <math.h>
#define PI 3.14

int main()
{
    double B0[16];
    double COD[16];

    printf("Unesite vrednosti prinosa biogasa (ml/g VS) pocevsi sa 0 i zakljucno sa 15. danom
eksperimenta:\n");

    for(int i=0; i<16; i++)
        scanf("%lf", &B0[i]);

    printf("\nUneti niz za B0 je:\n");
    int j=0;
    while (j<16)
        printf("%.2lf ", B0[j++]);

    //printf("Unet je
niz: %.2lf %.2lf %.2lf %.2lf %.2lf %.2lf %.2lf %.2lf %.2lf %.2lf %.2lf %.2lf %.2lf %.2lf %.2lf %.2lf %.2lf\n",
B0[0],B0[1],B0[2],B0[3],B0[4],B0[5],B0[6],B0[7],B0[8],B0[9],B0[10],B0[11],B0
[12],B0[13],B0[14],B0[15]);

    printf("\n\nUnesite vrednosti COD-a (g/l) pocevsi sa inicijalnom i zakljucno sa 15. danom
eksperimenta:\n");

    for(int i=0; i<16; i++)
        scanf("%lf", &COD[i]);

    printf("\nUneti niz za COD je:\n");
    int p=0;
    while (p<16)
        printf("%.2lf ", COD[p++]);

    double sumB0 = 0;
    for (int i = 1; i<16; i++)
        sumB0 += B0[i];

    double sumCOD = 0;
    for (int i=1; i<16; ++i)
        sumCOD+=COD[i];

    printf("\n\nKoordinate druge tacke su:(%.2lf, %.2lf)\n\n", sumB0/15, sumCOD/15);

    double k=0;
```

```
double n=0;

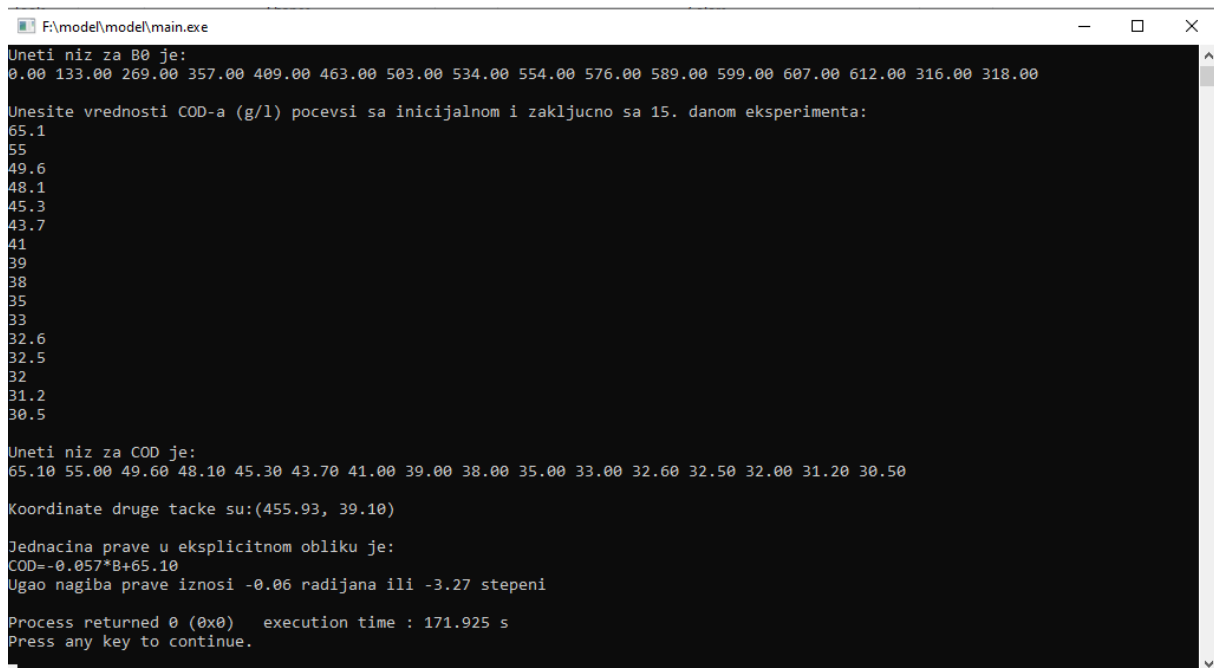
k=((sumCOD/15)-COD[0])/(sumB0/15);
n=((sumB0/15)*COD[0])/(sumB0/15);
//n=COD[0];

printf("Jednacina prave u eksplicitnom obliku je:\nCOD=%.3lf*B+%.2lf\n", k,n);

double rad=0;
double fi=0;
rad=atan(k);
fi=(rad*180)/PI;

printf("Ugao nagiba prave iznosi %.2lf radijana ili %.2lf stepeni\n",rad, fi);

return 0;
}
```



```
F:\model\model\main.exe
Uneti niz za B0 je:
0.00 133.00 269.00 357.00 409.00 463.00 503.00 534.00 554.00 576.00 589.00 599.00 607.00 612.00 316.00 318.00

Unesite vrednosti COD-a (g/l) pocevsi sa inicijalnom i zakljucno sa 15. danom eksperimenta:
65.1
55
49.6
48.1
45.3
43.7
41
39
38
35
33
32.6
32.5
32
31.2
30.5

Uneti niz za COD je:
65.10 55.00 49.60 48.10 45.30 43.70 41.00 39.00 38.00 35.00 33.00 32.60 32.50 32.00 31.20 30.50

Koordinate druge tacke su:(455.93, 39.10)

Jednacina prave u eksplicitnom obliku je:
COD=-0.057*B+65.10
Ugao nagiba prave iznosi -0.06 radijana ili -3.27 stepeni

Process returned 0 (0x0)   execution time : 171.925 s
Press any key to continue.
```

Биографија кандидата

Основну школу „Драгиша Луковић - Шпанац“ у Крагујевцу завршио са одличним успехом као носилац Вукове дипломе, а школовање наставио као ђак Прве крагујевачке гимназије, коју је успешно завршио 28.06.2006. године.

Основне академске студије у трајању од три године на Машинском факултету Универзитета у Крагујевцу уписао 2006. године. Дана 20.11.2009. године одбранио завршни рад из предмета „Хидрауличне и пнеуматске машине“ оценом 10 и просечном оценом студирања 9.00, чиме је завршио основне академске студије на смеру Енергетика и процесна техника и тиме стекао академски назив „инжењер машинства“.

Дипломске академске студије у трајању од две године, уписао 2009. године на Машинском факултету Универзитета у Крагујевцу, смер Енергетика и процесна техника. Исти ниво студија завршио 27.10.2011. одбраном мастер рада из предмета „Процесни апарати и постројења“, (Факултет инжењерских наука Универзитета у Крагујевцу), оценом 10 и просечном оценом у току студија 9,56, чиме је стекао академски назив „мастер инжењер машинства“. Кроз израду мастер рада укључио се у истраживачке активности на Факултету у оквиру интегралног интердисциплинарног истраживања 42013.

Докторске академске студије, у трајању од три године према плану и програму, на Факултету инжењерских наука Универзитета у Крагујевцу, научна област Енергетика и процесна техника, уписао 01.12.2011. године под менторством проф. др Милуна Бабића, касније проф. Др Душана Гордића и на крају проф. др Вање Шуштершич. Положио све предмете предвиђене програмом са просечном оценом 9.67.

У току докторских студија имао неколико стручних усавшавања:

- 1) Седмодневни тренинг „*Participatory Backcasting for Strategic Planning towards Sustainable Cities*“ на Краљевском институту за технологију у Стокхолму, Шведска (КТН Royal Institute Of Technology) - децембар 2013;
- 2) Петомесечни истраживачки боравак на Политехници у Торину, Италија (PoliTo) са темом термичко моделирање зграда – фебруар/јул 2017;
- 3) Четворомесечни истраживачки боравак на Монтан Универзитету у Леобену, Аустрија (Montan Universitaet) са темом Power to Gas процес – август/децембар 2017;

Од школске 2011/2012. године, као сарадник учествује у извођењу вежби из више предмета од којих су примарни: Енергија и животна средина, Механика II, Основи процесних апарата и постројења. Служи се енглеским језиком (IELTS 7/9 – C1).

ИЗЈАВА АУТОРА О ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Ја, Никола Ракић, изјављујем да докторска дисертација под насловом:

Повећање енергетске ефикасности у постројењима за третман отпадних вода
оптимизацијом процеса кодигестије

представља *оригинално ауторско дело* настало као резултат *сопственог истраживачког рада*.

Овом Изјавом такође потврђујем:

- да сам *једини аутор* наведене докторске дисертације,
- да у наведеној докторској дисертацији *нисам извршио/ла повреду ауторског нити другог права интелектуалне својине других лица*,

У Крагујевцу, 15.08.2023. године,



потпис аутора

**ИЗЈАВА АУТОРА О ИСТОВЕТНОСТИ ШТАМПАНЕ И ЕЛЕКТРОНСКЕ ВЕРЗИЈЕ
ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ**

Изјављујем да су штампана и електронска верзија докторске дисертације под насловом:

Повећање енергетске ефикасности у постројењима за третман отпадних вода
оптимизацијом процеса кодигестије истоветне.

У Крагујевцу, 15.08.2023. године,



потпис аутора

ИЗЈАВА АУТОРА О ИСКОРИШЋАВАЊУ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Ја, Никола Ракић,

дозвољавам

не дозвољавам

Универзитетској библиотеци у Крагујевцу да начини два трајна умножена примерка у електронској форми докторске дисертације под насловом:

Повећање енергетске ефикасности у постројењима за третман отпадних вода оптимизацијом процеса кодигестије

и то у целини, као и да по један примерак тако умножене докторске дисертације учини трајно доступним јавности путем дигиталног репозиторијума Универзитета у Крагујевцу и централног репозиторијума надлежног министарства, тако да припадници јавности могу начинити трајне умножене примерке у електронској форми наведене докторске дисертације путем *преузимања*.

Овом Изјавом такође

дозвољавам

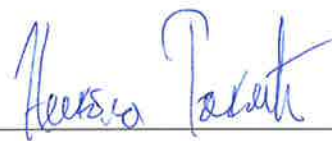
не дозвољавам¹

¹ Уколико аутор изабере да не дозволи припадницима јавности да тако доступну докторску дисертацију користе под условима утврђеним једном од *Creative Commons* лиценци, то не искључује право припадника јавности да наведену докторску дисертацију користе у складу са одредбама Закона о ауторском и сродним правима.

припадницима јавности да тако доступну докторску дисертацију користе под условима утврђеним једном од следећих *Creative Commons* лиценци:

- 1) Ауторство
- 2) Ауторство - делити под истим условима
- 3) Ауторство - без прерада
- 4) Ауторство - некомерцијално
- 5) Ауторство - некомерцијално - делити под истим условима
- 6) Ауторство - некомерцијално - без прерада²

У Крагујевцу, 15.08.2023. године,



потпис аутора

² Молимо ауторе који су изабрали да дозволе припадницима јавности да тако доступну докторску дисертацију користе под условима утврђеним једном од *Creative Commons* лиценци да заокруже једну од понуђених лиценци. Детаљан садржај наведених лиценци доступан је на: <http://creativecommons.org.rs/>