

Piroliza razidbenih ostataka trešnje i višnje

Stojanovski, Maja

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Agriculture / Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:204:805938>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**



Repository / Repozitorij:

[Repository Faculty of Agriculture University of Zagreb](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

PIROLIZA REZIDBENIH OSTATAKA TREŠNJE I VIŠNJE

DIPLOMSKI RAD

Maja Stojanovski

Zagreb, srpanj, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

Diplomski studij:
Agroekologija Ms - Agroekologija

PIROLIZA REZIDBENIH OSTATAKA TREŠNJE I VIŠNJE

DIPLOMSKI RAD

Maja Stojanovski

Mentor: doc. dr. sc. Vanja Jurišić

Zagreb, srpanj, 2019.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

**IZJAVA STUDENTA
O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI**

Ja, **Maja Stojanovski**, JMBAG 0178085877, rođena 31. svibnja, 1991. u Zagrebu,
izjavljujem da sam samostalno izradila diplomski rad pod naslovom:

PIROLIZA REZIDBENIH OSTATAKA TREŠNJE I VIŠNJE

Svojim potpisom jamčim:

- da sam jedina autorica/jedini autor ovoga diplomskog rada;
- da su svi korišteni izvori literature, kako objavljeni tako i neobjavljeni, adekvatno citirani ili parafrazirani, te popisani u literaturi na kraju rada;
- da ovaj diplomski rad ne sadrži dijelove radova predanih na Agronomskom fakultetu ili drugim ustanovama visokog obrazovanja radi završetka sveučilišnog ili stručnog studija;
- da je elektronička verzija ovoga diplomskog rada identična tiskanoj koju je odobrio mentor;
- da sam upoznata/upoznat s odredbama Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu (Čl. 19).

U Zagrebu, dana _____

Potpis studenta / studentice

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

IZVJEŠĆE

O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA

Diplomski rad studentice **Maje Stojanovski**, JMBAG 0178085877, naslova

PIROLIZA REZIDBENIH OSTATAKA TREŠNJE I VIŠNJE

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____, dana _____.

Povjerenstvo:

potpisi:

1. Doc. dr. sc. Vanja Jurišić mentorica

2. Izv. prof. dr. sc. Martina Skendrović Babojelić

3. Prof. dr. sc. Neven Voća

Zahvala

Zahvaljujem se Zavodu za poljoprivrednu tehnologiju, skladištenje i transport Agronomskog fakulteta koji je omogućio provođenje svih potrebnih analiza za ovo istraživanje.

Posebno se zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Vanji Jurišić na susretljivosti, savjetima i pomoći u izradi ovog rada te mag. ing. agr. Mateji Grubor i mag. ing. agr. Mislavu Konteku na pruženoj pomoći u laboratoriju prilikom provođenja analiza.

Veliko hvala i mojoj obitelji na pruženoj podršci tijekom svih godina mog studiranja.

Ovaj rad je izrađen u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost, projekt 3328 „*Converting waste agricultural biomass and dedicated crops into energy and added value products – bio-oil and biochar production*”.

Sadržaj

1. Uvod	10
1.1. Cilj istraživanja.....	10
2. Pregled literature	11
2.1. Obnovljivi izvori energije.....	11
2.2. Biomasa	13
2.2.1. Lignocelulozna biomasa.....	15
2.2.2. Poljoprivredna biomasa.....	16
2.3. Procesi pretvorbe biomase.....	17
2.3.1. Piroliza i pirolitički produkti	19
3. Materijali i metode	22
3.1. Materijali	22
3.1.1. Trešnja.....	22
3.1.2. Višnja	23
3.2. Metode	25
3.2.1. Priprema, mljevenje i prosijavanje uzoraka	25
3.2.2. Sadržaj vode	26
3.2.3. Sadržaj pepela	26
3.2.4. Sadržaj koksa.....	27
3.2.5. Fiksirani ugljik	27
3.2.6. Hlapive tvari	27
3.2.7. Ukupni ugljik, dušik, vodik i sumpor.....	27
3.2.8. Sadržaj kisika	28
3.2.9. Utvrđivanje ogrjevnog vrijednosti.....	28
3.2.10. Utvrđivanje mikroelemenata i makroelemenata.....	29
3.2.11. Utvrđivanje lignoceluloznog sastava	30
3.2.12. Piroliza	30
3.2.13. Statistička analiza	30
4. Rezultati i rasprava	31
4.1. Rezultati analiza sastava biomase istraživanih kultura.....	31
4.1.1. Sadržaj vode	31
4.1.2. Sadržaj pepela	32
4.1.3. Sadržaj koksa.....	32

4.1.4.	Fiksirani ugljik	33
4.1.5.	Hlapive tvari	34
4.1.6.	Ukupni ugljik, vodik, kisik, dušik i sumpor	35
4.1.7.	Ogrjevna vrijednost	37
4.1.8.	Sadržaj makroelemenata	38
4.1.9.	Lignocelulozni sastav	38
4.2.	Rezultati analiza udjela pirolitičkih produkata	39
4.3.	Rezultati analiza sastava dobivenog biougljena	40
4.3.1.	Sadržaj pepela	40
4.3.2.	Sadržaj koksa.....	40
4.3.3.	Fiksirani ugljik	41
4.3.4.	Hlapive tvari	41
4.3.5.	Ogrjevna vrijednost	42
4.3.6.	Makro i mikro elementi	42
5.	Zaključak	44
6.	Literatura	45
	Životopis.....	52

Sažetak

Diplomskog rada studentice **Maje Stojanovski**, naslova

PIROLIZA REZIDBENIH OSTATAKA TREŠNJE I VIŠNJE

Rastuća potreba za energijom, uzrokovana povećanjem svjetskog stanovništva, dovela je do prekomjerne potrošnje fosilnih goriva, što utječe na smanjenje njenih rezervi i povećanje emisija stakleničkih plinova. Rezultat toga su klimatske promjene koje predstavljaju potencijalno nepovratnu prijetnju društvu i okolišu. Kao alternativa fosilnim gorivima, teži se razvijanju i korištenju obnovljivih izvora energije, kao rješenje za ublažavanje klimatskih promjena.

Biomasa, kao obnovljiv izvor energije, ima velikog potencijala u smanjenju emisija stakleničkih plinova, kao i u povećanju sigurnosti energetske opskrbe. Takav izvor energije predstavljaju ostaci iz poljoprivredne proizvodnje, odnosno rezidbeni ostaci, koji nastaju u velikim količinama kao rezultat rezidbe voćaka. Rezidbene ostatke moguće je raznim termokemijskim procesima iskoristiti za proizvodnju energije, stoga je potrebno istražiti njihova svojstva s ciljem uvida u njihov energetski potencijal.

Cilj ovog istraživanja je utvrditi iskoristivost rezidbenih ostataka trešnje i višnje u proizvodnji energije i proizvoda dodane vrijednosti procesom pirolize.

Analiza sastava biomase istraživanih kultura pokazala je manja odstupanja u mjerenim parametrima. Za rezidbene ostatke višnje 'Rexelle' dobivene su srednje vrijednosti sadržaja vode od 47,66 %, pepela od 5,77 %, koksa od 13,98 % te je utvrđena gornja ogrjevna vrijednost koja iznosi 17,83 MJ/kg. Za rezidbene ostatke trešnje 'Sunburst' dobivene su srednje vrijednosti sadržaja vode od 51,5 %, pepela od 9,93 %, koksa od 17,97 % te je utvrđena gornja ogrjevna vrijednost od 17,03 MJ/kg.

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da rezidbeni ostaci višnje i trešnje predstavljaju dobru sirovinu za proizvodnju energije.

Ključne riječi: biomasa, rezidbeni ostaci, višnja, trešnja, piroliza, energetska iskoristivost

Summary

Of the master's thesis – student **Maja Stojanovski**, entitled

Pyrolysis of cherry and sour cherry pruning residues

The rising energy demand, caused by the increase in the world population, has led to excessive consumption of fossil fuels, affecting the reduction of its reserves and the increase of greenhouse gas emissions. As a result, global climate change represent a potentially irreversible threat to society and the environment. As an alternative to fossil fuels, tendency is to develop and use renewable energy sources as a solution to reduce climate change.

Biomass, as a renewable energy source, has great potential to reduce greenhouse gas emissions, as well as increasing security of energy supply. Such a source of energy can be the remains of agricultural production, or residues which arise in large quantities as a result of fruit trees pruning. Pruning residues can be utilized for various energy-producing processes in thermochemical processes, so their properties need to be explored in order to inspect their energy potential.

The aim of this study is to determine the usability of pruning residues of cherry and sour cherry in energy production and value added products by pyrolysis process.

Analysis of the biomass composition of the examined cultures showed small deviations in measured parameters. Pruning residues of 'Rexelle' sour cherry were obtained with the average values of 47,66 % for water content, 5,77 % for ash, 13,98 % for coke and an upper calorific value of 17,83 MJ/kg was identified. Pruning residues of 'Sunburst' cherry were obtained with the average values of 51,5 % for water content, 9,93 % for ash, 17,97 % for coke and an upper calorific value of 17,03 MJ/kg was identified.

Based on the obtained results it can be concluded that the pruning residues of cherry and sour cherry are good raw materials for energy production.

Key words: biomass, pruning residues, sour cherry, cherry, pyrolysis, energy utilization

1. Uvod

Dominacija fosilnih goriva (ugljen, nafta i plin) u proizvodnji energije i porast stanovništva u posljednjih nekoliko desetljeća doveli su do rastuće potražnje za energijom. Rezultat toga su značajne klimatske promjene povezane s povećanjem emisija stakleničkih plinova i iscrpljivanje fosilnih goriva. Procjenjuje se da će svjetske naftne rezerve biti iscrpljene do 2050. godine. Ključnu ulogu u smanjenju emisija stakleničkih plinova iz korištenja fosilnih goriva, a time i u ublažavanju klimatskih promjena imaju upravo obnovljivi izvori energije (Saxena i sur., 2009., Owusu i sur., 2016.).

Obnovljivi izvori energije smatraju se čistim izvorima energije, a uključuju biomasu, energiju vjetra, energiju vodotoka, sunčevu i geotermalnu energiju (Panwar i sur., 2011.). S obzirom na razvoj tehnologija i mogućnosti korištenja, predviđa se da bi do sredine 21. stoljeća, obnovljivi izvori energije mogli osigurati tri petine od ukupne opskrbe električnom energijom na globalnoj razini (Johansson i sur., 1992.).

Biomasa, kao obnovljiv izvor energije, smatra se važnim energetske resursom diljem svijeta (Saxena i sur., 2009.). Kada se proizvodi na učinkovit i održiv način, energija biomase ima brojne ekološke i društvene koristi u usporedbi s fosilnim gorivima (Hall i House, 1995.), kao što su smanjenje stakleničkih plinova, sigurnost opskrbe energijom, mogućnosti zaposlenja u ruralnim područjima i manja ulaganja (Hoogwijk i sur., 2003.). Pojam biomasa se odnosi na čvrste organske materijale dobivene iz biljaka i životinja, koje uključuju ostatke poljoprivredne proizvodnje i industrije, drvenu biomasu i organski otpad (Krička i sur., 2016.). Biomasa obuhvaća širok spektar sirovina koje se zahvaljujući novim tehnologijama mogu na razne načine koristiti za dobivanje toplinske i električne energije te tekućih i plinovitih goriva.

Ostaci iz poljoprivredne proizvodnje, kao što su ostaci rezidbe, u posljednje vrijeme nalaze sve širu upotrebu te imaju potencijal za proizvodnju energije, a slijedom toga mogu doprinijeti smanjenju ukupnih troškova proizvodnje. U ovom radu će se primijeniti proces pirolize, odnosno spaljivanja rezidbenih ostataka s ciljem utvrđivanja njihovog potencijala u proizvodnji energije.

1.1. Cilj istraživanja

Na području Hrvatske se nalazi veliki neiskorišteni potencijal biljnih ostataka iz poljoprivredne proizvodnje, kao što su ostaci rezidbe.

Ciljevi ovog istraživanja su:

- utvrditi iskoristivost rezidbenih ostataka trešnje i višnje u proizvodnji energije i proizvoda dodane vrijednosti procesom pirolize.
- analizirati sastav rezidbenih ostataka višnje sorte 'Rexelle' i trešnje sorte 'Sunburst'.
- analizirati sastav dobivenog biougljena nakon procesa pirolize.

2. Pregled literature

2.1. Obnovljivi izvori energije

Potreba za energijom nužna je u današnjem društvu kako bi se zadovoljile osnovne ljudske potrebe kao što su grijanje, kuhanje, rasvjeta, komunikacije, mobilnost te kako bi se koristila u industrijskim proizvodnim procesima (Čakija, 2007., Moomaw i sur., 2011.). Glavni izvori energije su neobnovljivi izvori energije, a energija koja pokreće globalna gospodarstva prvenstveno dolazi od izgaranja fosilnih goriva. Fosilna goriva (ugljen, nafta, zemni plin) kao neobnovljiv izvor energije, nalaze se u ograničenim količinama te ih je zbog njihove potrošnje sve manje (Sušnik i Benković, 2007., Moomaw i sur., 2011.). Očekuje se da će se ti izvori energije iscrpiti u sljedećih 40-50 godina (Saidur i sur., 2011.). Prekomjerna potrošnja fosilnih goriva ne samo da dovodi do smanjenja istih, već ostavlja negativan utjecaj na okoliš što u konačnici rezultira uništavanjem zdravlja i posljedicama od globalnih klimatskih promjena (Panwar i sur., 2011.). Kao alternativa fosilnim gorivima, čije korištenje uzrokuje velika onečišćenja te ima štetan utjecaj na okoliš, teži se razvijanju i korištenju obnovljivih izvora energije koji predstavljaju potencijalno najučinkovitije rješenje za ekološke probleme s kojima se danas suočavamo (Dincer, 2000., Čakija, 2007.).

Obnovljivi izvori energije se u hrvatskom Zakonu o energiji definiraju kao: „izvori energije koji su sačuvani u prirodi i obnavljaju se u cijelosti ili djelomično, posebno energija vodotoka, vjetra, neakumulirana sunčeva energija, biodizel, biomasa, bioplin, geotermalna energija itd.“ (NN68/2001.).

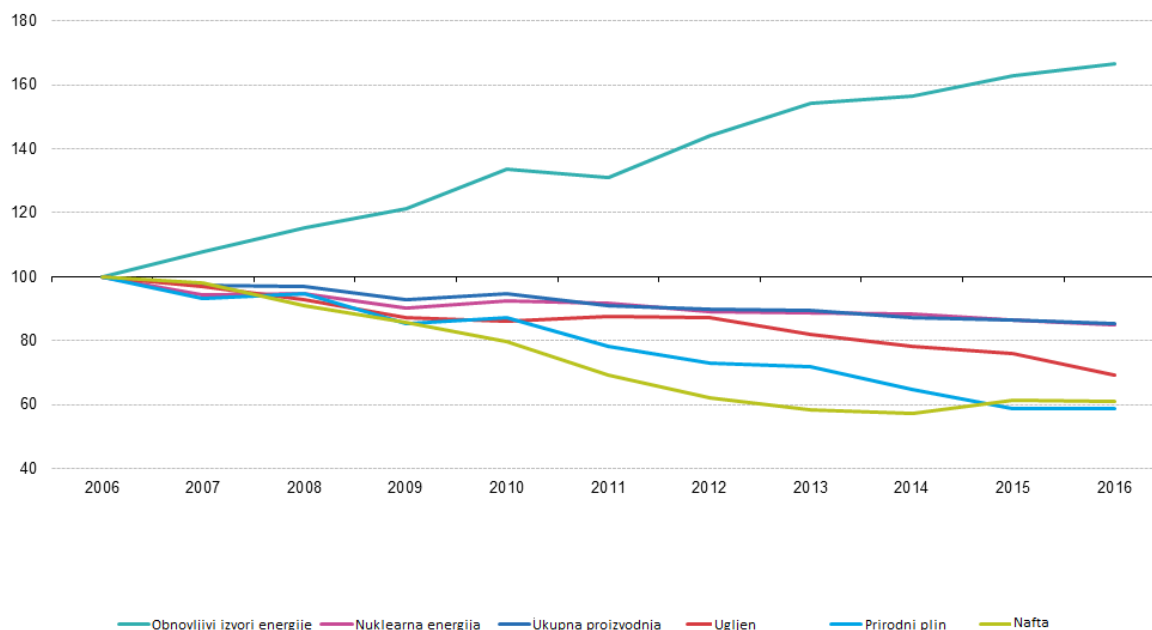
Iako se obnovljivi oblici energije ne mogu s vremenom iscrpiti, moguće je iscrpiti njihove potencijale. Obnovljive izvore energije, kao što su sunce i vjetar nije moguće uskladištiti i transportirati u prirodnom obliku, pa ih je tada potrebno iskoristiti u trenutku njihovog pojavljivanja ili ih pretvoriti u drugi oblik energije (Šljivac i Šimić, 2009.).

Proizvodnja i korištenje obnovljivih izvora energije ima mnogo prednosti. Kao glavne prednosti Owusu i sur. (2016.) navode:

- obnovljivost (neiscrpní energetski resursi)
- sigurnost opskrbe energijom
- minimalni utjecaj na okoliš

Osim navedenih, prednosti obnovljivih izvora energije očituju se u društvenom i ekonomskom razvoju, gospodarskom razvoju, postizanju održivog razvoja, otvaranju novih radnih mjesta i zapošljavanju u ruralnim sredinama, što rezultira smanjenjem siromaštva. Obnovljivi izvori energije uvelike pridonose ublažavanju klimatskih promjena kroz smanjenje emisija CO₂ i ostalih stakleničkih plinova koji uzrokuju globalno zatopljenje, poboljšanju zdravlja građana i zaštiti okoliša. Uzgoj biomase za dobivanje energije na degradiranim zemljištima može pomoći u obnovi zemljišta, kroz ostvarenje poticaja i financiranje koje je potrebno za obnavljanje zemljišta. Na taj način će prethodno degradirano nekorišteno zemljište postati obnovljeno zemljište za uzgoj biomase, čime će se potaknuti ruralni razvoj, spriječiti erozija te osigurati bolje stanište za divlje životinje (Johansson i sur., 1992.). Obnovljivi izvori energije kao zamjena za fosilna goriva smanjuju ovisnosti o nestabilnim i nepouzdanim tržištima fosilnih goriva, naročito nafte i plina (Europski

parlament, 2018.). Nadalje, povećanje udjela obnovljivih izvora energije povećava energetske održivost sustava te pomaže u poboljšavanju sigurnosti dostave energije na način da smanjuje ovisnost o uvozu energetske sirovine i električne energije (Čakija, 2007.).

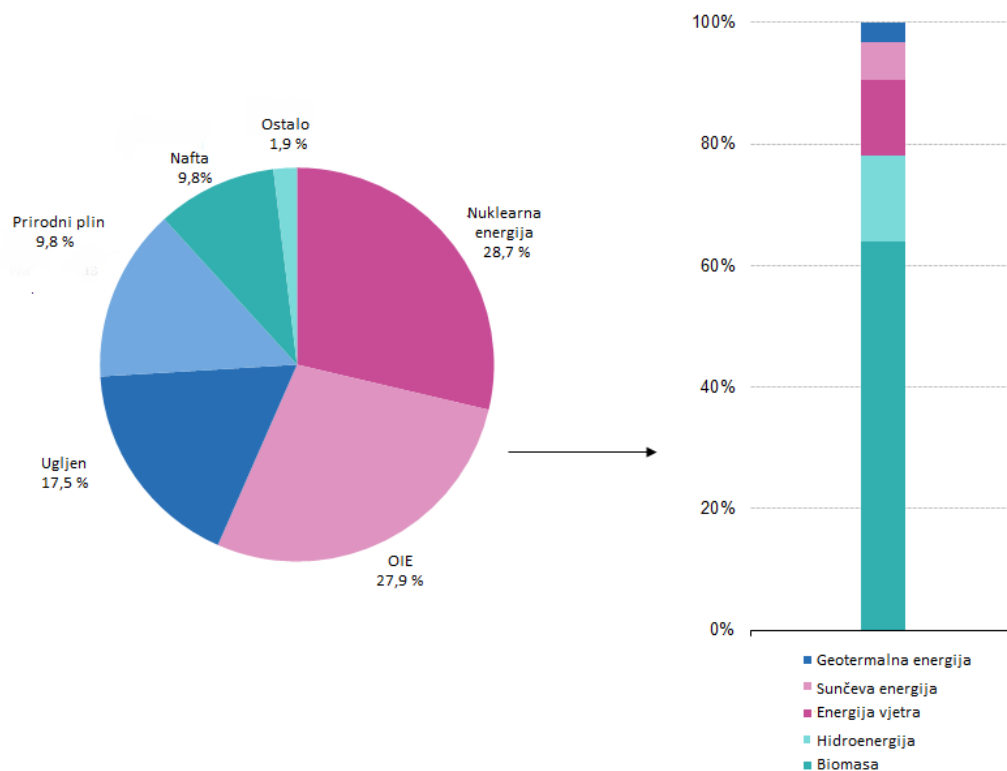


Slika 1.: Razvoj proizvodnje energije (prema vrsti goriva) u EU-28 (2006.-2016.)

Izvor: <https://ec.europa.eu/eurostat>

Posljednjih godina obnovljivi izvori energije ostvarili su značajan pomak u razvoju i primjeni (Slika 1.) (Sučić i Zorić, 2007.). Europska unija (EU) je vodeća sila u razvoju i promicanju obnovljivih izvora energije, u borbi protiv klimatskih promjena, u poticanju prelaska na gospodarstvo s niskom razinom ugljika te ostvarenja potencijala gospodarskog rasta (Europska komisija², 2018.). Sve europske države opredijelile su se u svojim strategijama energetske razvitka za planove značajnog povećanja korištenja obnovljivih izvora energije te za primjenu zakonodavnih okvira kako bi ti planovi bili ostvareni (Sučić i Zorić, 2007.). EU i njezinih 28 država članica, među kojima je i Republika Hrvatska, potpisnici su Okvirne konvencije UN-a o promjeni klime (UNFCCC), Kyotskog protokola, kao i Pariškog sporazuma o klimatskim promjenama. Rješavanje pitanja klimatskih promjena i smanjenje emisija stakleničkih plinova čine prioritet za EU. Sukladno tome, donesen je energetske-klimatski paket mjera EU u kojemu su utvrđeni ciljevi za 2020. godinu. Poznati su i kao „ciljevi 20-20-20“, a uključuju smanjenje emisija stakleničkih plinova u EU za 20 % u odnosu na razine iz 1990., poboljšanje energetske učinkovitosti u EU za 20 %, povećanje udjela obnovljivih izvora energije za 20 % (Slika 2.). Osim toga, sve članice EU moraju osigurati najmanje 10 % proizvodnje goriva za promet iz obnovljivih izvora energije (Direktiva 2009/28/EC). Ostvaren je veliki napredak u ostvarenju ciljeva u pogledu obnovljive energije, energetske učinkovitosti te smanjenja emisije stakleničkih plinova. U skladu s time, donesen je „Okvir za klimatsku i energetske politiku u razdoblju 2020. do 2030.“ koji je predložila Europska komisija te je usvojen na Europskom vijeću u listopadu 2014. godine. Ciljevi za obnovljive izvore energije i energetske učinkovitost revidirani su

naviše 2018. godine, te su utvrđeni revidiranom direktivom o energiji iz obnovljivih izvora i revidiranom direktivom o energetske učinkovitosti. Ciljevi tog okvira uključuju smanjenje emisija stakleničkih plinova za najmanje 40 % do 2030. u odnosu na razinu iz 1990. godine, 32 % utroška obnovljivih izvora energije, poboljšanje energetske učinkovitosti za najmanje 32,5 % i udio obnovljive energije u sektoru prometa od najmanje 14 % (Europska komisija¹, 2014., Europska komisija², 2018.).



Slika 2.: Proizvodnja primarne energije u EU-28, 2016.

Izvor: <https://ec.europa.eu/eurostat>

Ozbiljne prijetnje od globalnih klimatskih promjena dovele su do razumijevanja problema i uključivanja država diljem svijeta u strategije ublažavanja klimatskih promjena smanjivanjem emisija stakleničkih plinova (Herzog i sur., 2001.). Očekuje se povećani rast proizvodnje i potrošnje obnovljivih izvora energije na globalnoj razini kao rezultat smanjenja zaliha neobnovljivih izvora energije, konstantnog povećanja cijena fosilnih goriva te težnje za sigurnom, održivom i kontinuiranom opskrbom energijom (Bilandžija, 2014.).

Povećanjem energetske potrebe, kao i povećanjem cijena zbog ograničenih zaliha fosilnih goriva, sve se više važnosti pridaje istraživanjima dobivanja energije iz biomase, jedne od najperspektivnijih i najrazvijenijih izvora energije (Field i sur., 2008., Krička i sur., 2016.).

2.2. Biomasa

Biomasa kao jedan od najranijih izvora energije koji su ljudi koristili, danas je obećavajući obnovljivi izvor energije s vrlo specifičnim svojstvima i velikim potencijalom za iskorištavanje (Sušnik i Benković, 2007., Saidur i sur., 2011.). Biomasa zauzima četvrto

mjesto kao energetska resurs, odmah nakon nafte, ugljena i plina, čime se osigurava približno 14 % od ukupne opskrbe energijom u svijetu (Demirbas, 2004., Zeng i sur., 2007., García i sur., 2012.). U industrijski razvijenim zemljama, biomasa osigurava 9-14 % od ukupne opskrbe energijom, u zemljama u razvoju taj se postotak povećava na 35-40 %, dok se u nerazvijenim zemljama čak 90 % biomase koristi kao izvor energije (García i sur., 2012.).

Zbog vrlo širokog značenja samog pojma, proučavanje biomase vrlo je složeno. Iako postoje različite procjene potencijala i uloge biomase u globalnoj energetskej politici budućnosti, predviđa se njezin značajan rast te sve veća uloga u opskrbi energijom (Ognjan i sur., 2007., Bilandžija i sur., 2012.).

Biomasu proizvode biljke koje procesom fotosinteze pretvaraju sunčevu svjetlost u biljni materijal. Uključuje svu kopnenu i vodenu vegetaciju kao i organski otpad. McKendry (2002.) biomasu dijeli na četiri glavne kategorije a to su: drvenaste biljke, zeljaste biljke/trave, vodene biljke i životinjski izmet.

Prema Direktivi o promicanju obnovljivih izvora energije (2009/28/EC), obnovljivi izvori energije obuhvaćaju i definiraju biomasu kao biorazgradiv dio proizvoda, otpada i ostataka biološkog podrijetla iz:

- poljoprivrede (uključujući tvari biljnog i životinjskog podrijetla)
- šumarstva i povezanih proizvodnih djelatnosti uključujući ribarstvo i akvakulturu
- biorazgradiv udio industrijskog i komunalnog otpada.

Biomasa, kao početna sirovina za proizvodnju energije može biti u: čvrstom, tekućem (biodizel, bioetanol) i plinovitom stanju (bioplin) (Šegon i sur., 2014.).

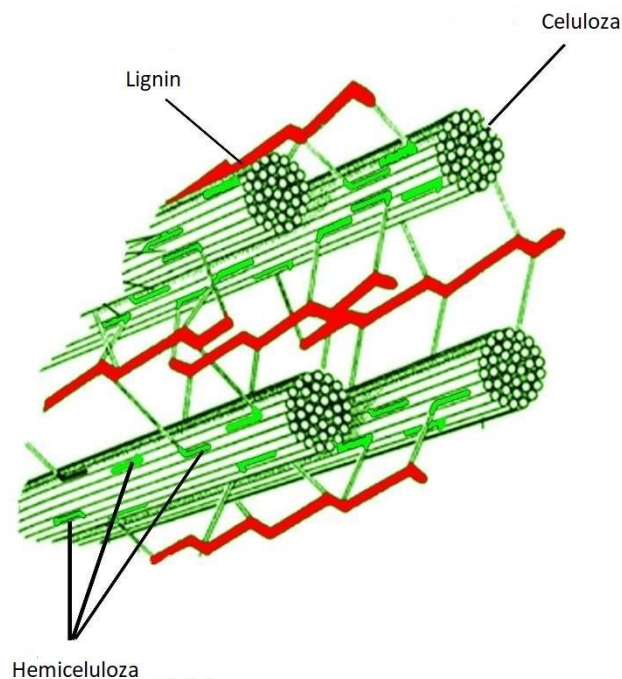
Zadnjih nekoliko godina globalni interes za obnovljivim izvorima energije, posebice energijom iz biomase značajno raste, iz niza ekoloških, ekonomskih, političkih i socijalnih razloga. Biomasa kao obnovljiv izvor energije, u velikoj je mjeri dostupan, ima veliki potencijal za proizvodnju energije, praktičan je i jednostavan za korištenje (Bilandžija i sur., 2012., García i sur., 2012.). Koristeći nove tehnologije, biomasu je moguće pretvoriti u razne oblike energije, kao što su električna i toplinska energija, gorivo za transport ili kao sirovinu za kemijsku preradu (McKendry, 2002.). Biomasa i njezini produkti, kao obnovljiv izvor energije se nakon obrade mogu zamijeniti fosilnim gorivima kao izravna zamjena (Krička i sur., 2016.). Glavna prednost u korištenju biomase je ispunjavanje cilja u vidu smanjenja emisije stakleničkih plinova i osiguranja opskrbe gorivom u budućnosti (Owusu i sur., 2016.). Kao obnovljivo i CO₂ neutralno gorivo, biomasa uvelike pridonosi zaštiti okoliša. Biomasa se može smatrati neutralnom u pogledu emisija stakleničkih plinova, budući da je količina emitiranog CO₂ prilikom izgaranja jednaka količini apsorbiranog CO₂ tijekom rasta biljke, stoga je opterećenje atmosfere s CO₂ pri korištenju biomase kao goriva zanemarivo (Demirbas, 2004., Šljivac i Šimić, 2009., García i sur., 2012.).

Korištenje biomase pridonosi otvaranju novih radnih mjesta i zapošljavanju, ruralnom razvoju, povećanju lokalne i regionalne gospodarske aktivnosti, smanjenju ovisnosti o uvozu energije te povećanju sigurnosti opskrbe energijom. Prednosti biomase se također očituju kroz iskorištavanje i zbrinjavanje otpada i ostataka iz poljoprivrede, šumarstva i drvne industrije (Sušnik i Benković, 2007.). Jedna od prednosti energije dobivene iz biomase je da je gorivo često nusproizvod, ostatak ili otpadni proizvod iz gore navedenih izvora (Owusu i sur., 2016.).

Unatoč brojnim prednostima biomase kao energenta, povećanje proizvodnje biomase dovodi do zabrinutosti nekih stručnjaka. Biomasa, iako ima veliki potencijal zamijeniti fosilna goriva i smanjiti emisiju CO₂ u atmosferu, također ima potencijal zagaditi vodne resurse, pogoršati degradaciju tla i vegetacije povezane s prekomjernom eksploatacijom šuma. Prirodna područja upravljana monokulturama za proizvodnju biomase dovode do smanjenja bioraznolikosti. Nadalje, prenamjena poljoprivrednog zemljišta za proizvodnju biomase može dovesti do povećanja cijena prehrambenih proizvoda i ugroziti sigurnost i opskrbu hranom (Berndes i sur., 2003., Field i sur., 2008., Owusu i sur., 2016.). Hoogwijk i sur. (2003.) navode da su buduća potražnja za hranom određena rastom stanovništva, vrsta sustava proizvodnje hrane, produktivnost energetske i šumskih usjeva i dostupnost zemljišta samo neki od ključnih čimbenika koji određuju raspoloživost biomase za proizvodnju energije. Porastom interesa i ulaganja u proizvodnju biomase, nužno je prepoznati rizike kao i sve prednosti i prilike koje dobivamo korištenjem biomase (Field i sur., 2008.).

2.2.1. Lignocelulozna biomasa

Lignocelulozna biomasa obećavajuća je sirovina za zadovoljavanje budućih potreba za energijom i gorivom (Binod i Pandey, 2015.). Široko je rasprostranjen, ekonomičan, CO₂ neutralan i visoko obnovljiv prirodni resurs u svijetu te zauzima veliki dio u ukupnoj proizvodnji biomase na godišnjoj razini (De Jong i Gosselink, 2014., Qian, 2014.). Lignoceluloza je jedan od najčešćih biopolimera u prirodi (Janušić i sur., 2008.) te čini osnovnu strukturnu komponentu stanične stijenke biljke (Minty i Lin, 2015.). Sastoji se od tri glavna polimera: celuloze, hemiceluloze i lignina (Slika 3.), zajedno sa malim količinama drugih komponenti kao što su proteini, minerali i masne kiseline (Isikgor i Becer, 2015.). Lignocelulozna biomasa sadrži različite količine celuloze, hemiceluloze i lignina (McKendry, 2002.), koje variraju ovisno o vrsti, tkivu i zrelosti stanične stijenke (Isikdor i Becer, 2015.). Općenito, lignocelulozna biomasa se sastoji od 40-50 % celuloze, 25-35 % hemiceluloze 15-20 % lignina (Smith i sur., 2010.).



Slika 3.: Lignocelulozni sastav biomase.

Izvor: Salimi i sur., 2016.

Celuloza, glavna komponenta lignocelulozne biomase, linearni je polimer sastavljen od monomernih jedinica glukoze međusobno povezanih β -1,4 glukozidnim vezama. Glukozne jedinice formiraju mikrovlakna (mikrofibrile) koja staničnoj stijenci pružaju čvrstoću, otpornost i elastičnost (De Jong i Gosselink, 2014.). Hemiceluloza, druga najzastupljenija komponenta, heterogeni je polimer koji se sastoji od različitih monosaharidnih jedinica pentoze (ksiloza, arabinoza) i heksoze (manoza, glukoza, galaktoza) koje su ispresjecane celuloznim mikrovlaknima. Za razliku od celuloze, hemiceluloza ima amorfnu strukturu te je kovalentno vezana za lignin (Smith i sur., 2010., De Jong i Gosselink, 2014., Salimi i sur., 2016.). Lignin je trodimenzionalni visokomolekularni polimer amorfne strukture koji se sastoji od fenilpropanskih monomernih jedinica. Djeluje kao stanično ljepilo koje drži celulozna vlakna zajedno te pruža čvrstoću strukturi stanične stijenke. Strukturu lignina formiraju tri glavne fenolne komponente: coumaryl alkohol, coniferyl alkohol i sinapyl alkohol (Isikgor i Becer, 2015.). Lignocelulozna biomasa sadrži jedinstvena svojstva, a kao najvažnija Olesen i Plackett (1999.) navode vrlo dobru čvrstoću, zapaljivost, biorazgradivost i reaktivnost.

2.2.2. Poljoprivredna biomasa

Poljoprivredna lignocelulozna biomasa od velikog je značaja budući da ima znatan energetski potencijal za razvoj bioenergetske industrije, a odnosi se na poljoprivredne ostatke kao i nusproizvode nakon dorade/prerade poljoprivrednih sirovina (Krička i sur., 2014., Bilandžija i sur., 2016.).

Dorađena ili prerađena biomasa predstavlja biogoriva u krutom, tekućem i plinovitom stanju (Bilandžija, 2014.). S obzirom na vrstu korištene biomase za proizvodnju biogoriva,

iste možemo podijeliti na (Sindhu i sur., 2019.): biogoriva prve generacije (iste sirovine za proizvodnju hrane), biogoriva druge generacije (lignocelulozna biomasa) i biogoriva treće generacije (alge). Za razliku od prve, druga generacija biogoriva kao sirovinu koristi ostatak koji potječe iz poljoprivredne proizvodnje, te na taj način ne konkurira prehrani ljudi i ishrani životinja (Bilandžija, 2014., Ishizaki i Hasumi, 2014.). Iako su trenutno sirovine na bazi šećera i škroba osnova za proizvodnju goriva (Demirbas, 2007.), sve se više teži alternativnim, ekonomičnim sirovinama, odnosno sirovinama lignoceluloznog sastava (Janušić i sur., 2008.).

Poljoprivrednu biomasu možemo podijeliti na (Bilandžija, 2014.):

- biomasu ratarske proizvodnje (sijeno, slama, kukuruzovina, oklasak, stabljike, ljuske ratarskih kultura)
- biomasu voćarsko-vinogradske proizvodnje (orezani ostaci trajnih nasada)
- biomasu iz prerade i dorade poljoprivrednih sirovina u prehrambenoj industriji (komina grožđa, masline, uljarica, koštice voća)
- biomasu iz povrćarstva i ukrasne hortikulture
- biomasu stočarske proizvodnje
- biomasu kultura za proizvodnju energiju na zasebno oformljenim nasadima.

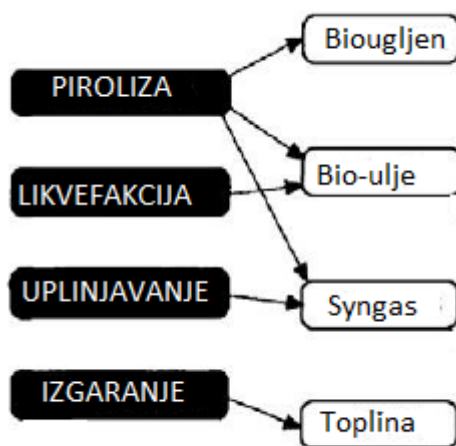
Ostaci iz poljoprivredne proizvodnje predstavljaju vrijedan izvor biomase visokog potencijala za proizvodnju energije. Kao takvi, karakteriziraju se rezidbeni ostaci, koji u velikim količinama nastaju kao rezultat rezidbe voćaka (Pajić i sur., 2014.). Rezidba, kao obavezna pomotehnička mjera, može se provoditi na više načina ovisno o raspoloživim alatima za rezidbu i veličini nasada (Živković i sur., 2007.). Radi poboljšanja energetske iskoristivosti rezidbenih ostataka potrebno je definirati optimalne tehnologije za iskorištenje istih, među kojima su i tehnički postupci prikupljanja, obrade, pripreme i transporta (Radojević i sur., 2005.). Velike količine biomase koje ostaju nakon rezidbe predstavljaju problem voćarima, a najčešće rezultira njezinim spaljivanjem i malčiranjem (Krička i sur., 2014.). Međutim, ovim postupcima se gubi značajan potencijal rezidbenih ostataka kao energenta (Živković i sur., 2007.). Prednosti korištenja rezidbenih ostataka kao izvora energije očituju se u zbrinjavanju tih ostataka na ekološko prihvatljiv način, smanjenju uvoza energenata, smanjenju ukupnih troškova proizvodnje te ulaganjem u poljoprivredu i nerazvijena područja (Jurišić i sur., 2016.). Jedna od osnovnih prednosti rezidbenih ostataka jest da se nalazi na mjestu potrošnje ili u njihovoj blizini (Pajić i sur., 2014.).

U posljednje vrijeme, sve se više važnosti pridaje ostacima iz poljoprivrede, odnosno rezidbenim ostacima, kao vrijednom izvoru energije. Uzgoj trešnje i višnje ima dugu tradiciju u svijetu i u Hrvatskoj te je od velikog značaja za prehrambeno prerađivačku industriju. Stoga ostaci rezidbe iz voćnjaka trešnje i višnje čine značajan izvor biomase za proizvodnju energije.

2.3. Procesi pretvorbe biomase

Pretvorba biomase u energiju obuhvaća širok raspon različitih vrsta i izvora biomase, vrsta pretvorbe, krajnjih proizvoda te infrastrukturnih zahtjeva. Prije prerade biomase u oblik prikladan za odabrani proces pretvorbe, potrebno je njeno sakupljanje, transportiranje i

eventualno skladištenje (McKendry, 2002.). Postoje različite vrste procesa pretvorbe biomase u energiju, a kao neke od čimbenika koji utječu na izbor procesa McKendry (2002.) navodi: vrstu i količinu sirovine, željeni oblik energije, ispunjavanje ekoloških i ekonomskih uvjeta. Biomasa se može pretvoriti u korisne proizvode putem dva glavna procesa, termokemijskim i biokemijskim (Goyal i sur., 2008.). Treća tehnologija pretvorbe se odnosi na mehaničku ekstrakciju s esterifikacijom (McKendry, 2002.). Biokemijska pretvorba obuhvaća procese anaerobne digestije i alkoholne fermentacije, dok termokemijska pretvorba obuhvaća četiri vrste procesa: pirolizu, likvefakciju, uplinjavanje i izgaranje (Slika 6.) (Bridgwater i Peacocke, 2000.).



Slika 6. Termokemijski procesi pretvorbe biomase i produkti
Izvor: Bridgwater i Peacocke (2000.)

Proces izgaranja biomase koristi se za pretvorbu kemijske energije pohranjene u biomasi u toplinsku, električnu ili mehaničku energiju te uključuje korištenje različite opreme i strojeva kao što su peći, kotlovi, parne turbine i turbogeneratori. Za proces izgaranja, moguće je koristiti bilo koju vrstu biomase, međutim u praksi vrijedi samo za biomasu čiji sadržaj vlage iznosi <50 % ili prethodno osušenu biomasu. Provođi se na temperaturama oko 800-1000 °C, a pritom nastaju vrući plinovi. Biomasa se rijetko javlja u prirodno prihvatljivom obliku za spaljivanje te je često potrebna prethodna obrada, kao što su sušenje, sjeckanje, mljevenje i slično. U manje razvijenim zemljama, energija dobivena izgaranjem biomase igra veliku ulogu u svakodnevnom životu ljudi, budući da je ona glavni izvor energije te se koristi prvenstveno za kuhanje i grijanje. Radi svoje komercijalne dostupnosti, prihvatljivih cijena i pouzdane tehnologije korištenja, proces izgaranja koristi se u velikim razmjerima, od malih kućanstava do velikih industrijskih postrojenja (McKendry, 2002., Goyal i sur., 2008., Zhang i sur., 2010.).

Uplinjavanje je proces djelomičnog izgaranja biomase za proizvodnju sinteznog plina. Dobiveni sintezni plin je smjesa različitih plinova a sastoji se od ugljikovog dioksida, vodene pare, ugljikovog monoksida, vodika i ugljikovodika. Provođi se na visokim temperaturama od 800-900 °C. Proizvedeni plin se najčešće koristi za pogon plinskih motora, plinskih turbina ili

kao sirovina za kemijsku preradu. Prednost uplinjavanja je u tome što za proces nije potrebna posebna sirovina te se bilo koja lignocelulozna biomasa smatra prikladnom (Goyal i sur., 2008., Alonso i sur., 2010., Puig-Arnau i sur., 2010.).

Likvefakcija je alternativni proces za proizvodnju bioulja, a sastoji se od katalitičke toplinske razgradnje velikih molekula na manje, koje se zatim ponovno polimeriziraju u bioulje. Provodi se pri niskoj temperaturi i visokom tlaku, a postupak uključuje miješanje biomase sa vodom i katalizatorima poput natrijevog karbonata, uz pristutnost vodika (Alonso i sur., 2010.).

Proces pirolize, koji je korišten u ovom istraživanju, biti će detaljnije opisan u narednom poglavlju.

2.3.1. Piroliza i pirolitički produkti

Piroliza je relativno jednostavan i jeftin termokemijski proces pretvorbe biomase u energiju. U posljednje vrijeme dobiva sve više pozornosti zbog svojih socio-ekonomskih prednosti te velike učinkovitosti u pretvorbi biomase u biogoriva u usporedbi s drugim tehnologijama pretvorbe (Laird i sur., 2009., Jahirul i sur., 2012.). Piroliza je proces termičke razgradnje biomase koji se u odvija u odsutnosti kisika, odnosno u anaerobnim uvjetima, prilikom kojeg nastaju pirolitički produkti visoke energetske vrijednosti: bioulje (~ 17 MJ/kg), biougljen (~ 18 MJ/kg) i sintezni plin (~ 6 MJ/kg). Ovi su produkti od velikog interesa jer predstavljaju moguću alternativu fosilnim gorivima (Babu, 2008., Laird i sur., 2009., Zhang i sur., 2010.). Postupak pirolize uključuje zagrijavanje organskih materijala na temperaturama iznad 400 °C bez prisutnosti kisika. Na tim temperaturama organski materijali se termički razgrađuju i pritom oslobađaju paru i ostatke čvrste faze (biougljen). Prilikom hlađenja, spojevi visoke molekularne mase prelaze u tekućinu (bioulje), a spojevi niske molekularne mase ostaju u plinovitoj fazi (sintezni plin) (Laird i sur., 2009.).

Ovisno u uvjetima korištenja, Jahirul i sur. (2012.) dijele pirolizu na tri glavne kategorije: sporu (konvencionalnu), brzu i «flash» pirolizu. Međusobno se razlikuju u temperaturi, brzini zagrijavanja, veličini čestica biomase i slično.

Spora piroliza se koristila tisućama godina, prvenstveno za proizvodnju biougljena. Proces se odvija pri nižim temperaturama i uz nisku brzinu zagrijavanja u usporedbi sa brzom pirolizom. Zbog predugog zadržavanja pare (5-30 minuta), dolazi do reagiranja komponenti u parnoj fazi, a kao rezultat toga nastaju čvrsti biougljen i druge tekućine. Nadalje, dugo vrijeme zadržavanja utječe na smanjeni prinos bioulja, lošiju kvalitetu te povećani utrošak energije (Mohan i sur., 2006., Jahirul i sur., 2012.).

Brza piroliza je proces brzog zagrijavanja biomase do vrlo visokih temperatura u odsutnosti kisika. Za dobivanje tekućine potrebno je kratko vrijeme zadržavanja pare (1-5 sekundi). Nakon hlađenja, nastaje tamno smeđa tekućina koja sadrži do 50% toplinske vrijednosti konvencionalnog goriva. Ovisno o korištenoj sirovini, procesom brze pirolize proizvede se oko 60-75% bioulja, 15-25% biougljena i 10-15% sinteznog plina. Brza piroliza poprima sve veći interes zbog svojih brojnih ekonomskih i ekoloških prednosti: dobivanje proizvoda visoke energetske vrijednosti kao goriva za kotlove, motore, turbine, proizvodnju energije te industrijske procese, niski investicijski troškovi, transport i skladištenje, CO₂

neutralnost, mogućnost odvajanja minerala i unošenja u tlo kao hranjiva (Bridgwater i sur., 1999., Jahirul i sur., 2012.).

«Flash» piroliza je obećavajući proces za proizvodnju krutih, tekućih i plinovitih goriva, a karakteriziraju ga brza devolatizacija u inertnoj atmosferi, visoke temperature od 450-1000 °C, visoka brzina zagrijavanja čestica te kratko vrijeme zadržavanja plinova (manje od 1 sekunde). Zbog brzog zagrijavanja biomase, veličina čestica mora iznositi 105-250 µm (Goyal i sur., 2008., Jahirul i sur., 2012.).

Dobivena u procesu pirolize, bioulje je tekućina tamno smeđe boje i karakterističnog mirisa dima. Bioulje je mješavina molekula različitih veličina nastalih depolimerizacijom celuloze, hemiceluloze i lignina uz visoke temperature i brzinu zagrijavanja. Ogrjevna vrijednost bioulja iznosi približno 17 MJ/kg. Može se koristiti kao gorivo za proizvodnju energije u motorima, kotlovima i turbinama, u proizvodnji poljoprivrednih kemikalija, gnojiva, konzervansa i sličnog. Osim toga, može se jednostavno skladištiti i transportirati. S ekološkog aspekta, važan čimbenik bioulja predstavlja njegova CO₂ neutralnost. Prilikom korištenja bioulja kao goriva mogu se pojaviti problemi kao rezultat visoke viskoznosti, korozivnosti i sporijeg izgaranja. Unatoč tome, bioulje ima veliki potencijal u učinkovitoj proizvodnji energije. Za razvoj i primjenu bioulja kao goriva u transportu potrebna su daljnja ulaganja i istraživanja (Czernik i Bridgwater, 2004., Yamman, 2004., Bridgwater, 2012.).

Biougljen je ugljični čvrsti produkt pirolize, sličan drvenom ugljenu, koji se koristi za proizvodnju energije (Colantoni i sur., 2016.). Ogrjevna vrijednost biougljena iznosi približno 18 MJ/kg. Visok sadržaj ugljika, visoka energetska vrijednost te mikroporozna struktura čine biougljen prikladnim za korištenje u industrijskim procesima kao zamjena za ugljen (Tripathi i sur., 2016.). Nadalje, biougljen sadrži nisku koncentraciju sumpora, pa ne zahtijeva tehnologiju za njegovo uklanjanje, dok su emisije NO_x slične onim kod izgaranja ugljena te se za njihovo smanjenje koriste i slične tehnologije (Laird i sur., 2009.). Niski sadržaj sumpora i emisija NO_x čine biougljen ekološki prihvatljivim (Tripathi i sur., 2016.).



Slika 7. Biougljen

Izvor: <https://thelens.news/>

Osim za proizvodnju energije, biougljen se može koristiti za poboljšanje kvalitete tla. Dodavanjem biougljena u tlo, povećava se sekvestracija ugljika, usporava se brzina razgradnje hranjivih tvari te se time poboljšava produktivnost tla. Također smanjuje negativan utjecaj na okoliš, tlo i vodne resurse te ima veliku ulogu u upravljanju otpadom i ublažavanju klimatskih promjena (Lehmann i Joseph, 2009.). Proizvodnja, svojstva, prinos i kvaliteta biougljena ovise o nekoliko čimbenika koji uključuju parametre u samom procesu proizvodnje te svojstva biomase koja se koristi. Luo i sur. (2015.) i Tripathi i sur. (2016.) navode sljedeće: vrsta, sadržaj vlage i veličina čestica biomase, sadržaj lignina i celuloze u biomasi, vrijeme reakcije, temperatura, brzina zagrijavanja, vrijeme zadržavanja.

Sintezni plin (syngas) je treći produkt koji nastaje u procesu pirolize, a sastoji se od ugljikovog monoksida, ugljikovog dioksida, vodika, metana, vodene pare i niskog udjela hlapljivih organskih spojeva. Ogrjevna vrijednost sinteznog plina je niska, a iznosi oko 6 MJ/kg. Koristi se u plinskim turbinama, najčešće za proizvodnju električne energije (Laird i sur., 2009., Tripathi i sur., 2016.).

3. Materijali i metode

3.1. Materijali

U istraživanju su korišteni rezidbeni ostaci sljedećih kultura:

1. Trešnja (*Prunus avium* L.), sorta 'Sunburst'
2. Višnja (*Prunus cerasus* L.), sorta 'Rexelle'

Uzorci su uzeti sa tri lokacije u Zagrebačkoj županiji: lokacija Donja Zelina, intezivan voćnjak (45°55'13.9"N 16°13'32.0"E), lokacija Gornji Bukovac, ekstezivan voćnjak (45°50'40.1"N 16°00'33.5"E) i lokacija Bukovac, ekstezivan voćnjak (45°50'49.1"N 16°00'28.9"E). Prikupljene uzorke sačinjavali su rezidbeni ostaci uzeti sa tri stabla sa svake lokacije te je prikupljena odgovarajuća količina uzoraka za potrebe provođenja istraživanja.

Prije provedenih analiza, uzorci biomase navedenih kultura osušeni su prirodnim putem te usitnjeni na laboratorijskom mlinu (IKA Analysentechnik GmbH, Njemačka) na čestice manje veličine.

3.1.1. Trešnja

Trešnja pripada jednoj od najstarijih privredno korištenih voćaka te se smatra da potječe od divlje trešnje (*Prunus avium* L.). Podrijetlo divlje trešnje potječe sa Male Azije i Kavkaza, teritorija između Crnog mora i Kaspijskog jezera. Bila je cijenjena u doba grčke i rimske civilizacije te su je Rimljani proširili u Europi svojim ratnim pohodima. Osim u Europi, uzgoj trešanja proširio se po ostalim kontinentima (Miljković, 1991., Faust i Surányi, 1996., Krpina i sur., 2004.). Prema podacima FAO za 2016. godinu, svjetska proizvodnja trešanja iznosila je 2,318.000 tona (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2016.). Najveći svjetski proizvođač trešnje je Turska, a slijede ju SAD i Iran. Trešnje se prvenstveno uzgajaju za konzumaciju u svježem stanju, nešto manje za prerađevine kao što su marmelade, kompoti i slično, a najmanje se uzgajaju radi proizvodnje rakija ili likera (Krpina i sur., 2004.).

Uspješan uzgoj trešanja u određenom proizvodnom području zahtijeva specifične klimatske prilike, posebice temperature u pojedinim fazama vegetacije (Miljković, 1991., Krpina i sur., 2004.). Posebno su značajne apsolutne minimalne temperature u vremenu zimskog mirovanja te na početku i kraju vegetacije. U razdoblju zimskog mirovanja trešnja je otporna na vrlo niske temperature te dobro podnosi minimume do -28 °C, no takve temperature ne smiju dugo potrajati (Miljković, 2011.). Srednje godišnje temperature za uzgoj trešnje trebaju iznositi između 10 i 17 °C, a prosječne dnevne temperature za cvatnju oko 10-12 °C (Krpina i sur., 2004.). Trešnja je izrazit heliofit te su joj potrebne velike količine topline i svjetla.

Trešnja zahtijeva dovoljnu količinu vlage, između 800-1100 mm padalina na godišnjoj razini, no ukoliko padne velika količina oborina u vrijeme zrenja, doći će do pucanja plodova te je veća mogućnost napada štetnika i bolesti (Miljković, 1991.). Za postizanje zadovoljavajućeg rasta, rodnosti te kakvoće proizvoda, trešnja zahtijeva duboka i plodna tla, rahla, dobro drenirana te povoljnih fizikalnih, kemijskih i bioloških značajki. Takva tla omogućuju korijenu da se razvije u svim smjerovima i do velikih dubina, kao što je slučaj kod

trešnje cijepljene na podlozi divlje trešnje. Na podlozi rašeljke korijenje se rasprostire do manjih dubina (Miljković, 1991., Krpina i sur., 2004.). Dvije glavne podloge na kojima se prakticira uzgoj trešanja u Hrvatskoj upravo su divlja trešnja i rašeljka (Miljković, 2011.). Trešnja ima sve veće gospodarsko značenje, a unapređenju kulture su pridonijela dostignuća u selekciji slabo bujnih podloga i uzgoj u gustom sklopu (Miljković i sur., 2002.). Ova voćna vrsta najbolje uspijeva u tlima koja su biološki aktivna te koja sadrže puno organske tvari, neutralne do kisele reakcije čiji pH iznosi od 5,5 do 7,0 (Miljković, 1991.). Uzgaja se s piramidalnom krošnjom kao popravljena piramidalna krošnja te vretenasta piramidna i etažna piramida. Preporučeni uzgojni oblik za podizanje nasada trešnje je etažna piramida visine 4,5 m sa razmakom sadnje 6,3x5 m. Osim toga, tu je oblik popravljene vaze, pravilne palmete s kosim granama (Krpina i sur., 2004.).

U ovom radu korišteni su rezidbeni ostaci sorte 'Sunburst' (Slika 4.). Kanadska je sorta koju je proizveo prof. Lapins i W.D. Lane križanjem sorata Van x Stella. Karakteriziraju je srednje bujna do bujna stabla sa širokim krošnjama te redovita i dobra rodnost. Samooplodna je. Plod je velik, okruglog oblika i tamno crvene je boje. Prosječna masa ploda iznosi između 11 i 11,5 grama. Meso je crveno, slatko kiselkastog okusa i vrlo sočno. Plodovi dozrijevaju sredinom lipnja. Vrlo je popularna sorta upravo zbog velikih, ukusnih i kvalitetnih plodova (Miljković, 2011.).



Slika 4. Sorta 'Sunburst'

Izvor : <https://www.treescapesc.co.uk>

3.1.2. Višnja

Višnja se smatra plemenitim voćem, zbog ploda čija svojstva višnju čine jednu od najzanimljivijih voćnih vrsta za preradu (Krpina i sur., 2004.). Za razliku od trešnje, višnja se češće koristi u obliku raznih prerađevina nego li za konzumaciju u svježem stanju. U industriji se plodovi najčešće koriste za pripremu marmelada, sokova, slatkih delicata, kompota te se proizvode razne rakije i likeri (višnjevača) (Milatović i sur., 2011.). Među najveće svjetske

proizvođače višnje pripadaju Rusija, Poljska i Turska. Sveukupna svjetska proizvodnja višanja prema podacima FAO za 2016. godinu iznosila je oko 1,378,000 tona (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2016.).

Kao i trešnja, višnja ima specifične zahtjeve prema klimi u određenom proizvodnom području. Možemo je naći u sredozemnom te u hladnijim klimatskim područjima. Otporna je na niske temperature te u vremenu zimskog mirovanja višnja može podnijeti temperature do -35 °C, dok neke sorte višnje mogu podnijeti i -40 °C (Miljković, 1991., Krpina i sur. 2004.). Višnja je osjetljiva na niske temperature 3-4 tjedna prije cvatnje i u cvatnji. Tada nastaju velike štete već na temperaturama od -2°C. Dobro podnosi i visoke temperature do 35°C. Što se tiče oborina, važan je njihov ravnomjeran raspored u vremenu vegetacije. Količina oborina u tlu ovisi o tlu, temperaturama te o rasporedu samih oborina, a ukupna godišnja količina oborina ne bi smjela prelaziti donju granicu od 650 mm. Od velike je važnosti da tlo sadrži dovoljno vlage u prvoj fazi rasta ploda te da ima dovoljno oborina u trećoj fazi, odnosno fazi bubrenja stanica (Miljković, 1991.).

Kako bi imali visoke, kvalitetne i redovite prinose, višnju je najbolje uzgajati na propusnim, dubokim i dobro dreniranim tlima kao što su pjeskovito-ilovasta, ilovasta i ilovasto-glinasta tla (Krpina i sur., 2004.). Što se tiče fizikalnih značajki tla, višnji odgovaraju tla sa kapacitetom za vodu oko 40 % te kapacitetom za zrak preko 10 %. Najbolje uspijeva na tlima koja su biološki aktivna te koja su slabo kisele do neutralne reakcije (Miljković, 1991.). Za uzgoj višnje koriste se generativne i vegetativne podloge. Od generativnih podloga koriste se sjemenjaci divlje trešnje (*Prunus avium*), rašeljke (*Prunus mahaleb*) te sjemenjaci sorti višanja (*Prunus cerasus*) (Miljković, 1991.). Preporučeni uzgojni oblik za višnju je prostorni uzgojni oblik koji čini statički čvrst skelet, ima veliku rodnu površinu i dovoljno prozračnu krošnju (Krpina i sur., 2004.).

Sorta 'Rexelle' (Slika 5.), čiji su rezidbeni ostaci analizirani u ovom radu, među vodećim je sortama za proizvodne voćnjake. Podrijetlom je iz Njemačke, a u Hrvatskoj se počela proizvoditi 1975. godine. Stabla su srednje bujnog rasta, krošnja je dobro razgranata i široka, a primarne grane su uspravnog rasta. Cvate srednje rano. Samooplodna je sorta. Dozrijeva u drugoj polovici lipnja. Plodovi su okruglo sroljika oblika, krupni su, prosječne mase 5,1 grama. Kožica ploda je intenzivno crvene boje sa točkicama, žilava i tanka. Meso ploda je crvene boje, sočno i mekano, ima ugodnu aromu i kiselkastoslatkasti okus (Krpina i sur., 2004.). Plodovi ove sorte se koriste za sve oblike prerade.



Slika 5. Višnja 'Rexelle'

Izvor: <https://drijen.hr/product/rexelle/>

3.2. Metode

Analize sastava biomase provedene su u Laboratoriju za istraživanje biomase i energetske iskoristivost u poljoprivredi, Zavoda za poljoprivrednu tehnologiju, skladištenje i transport na Sveučilištu u Zagrebu Agronomskom fakultetu, izuzev utvrđivanja lignoceluloznog sastava koje je provedeno na Šumarskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Analize biomase za potrebe definiranja njenog energetskog potencijala obuhvaćaju utvrđivanje njenih gorivih i negorivih svojstava.

3.2.1. Priprema, mljevenje i prosijavanje uzoraka

Prikupljeni uzorci biomase ostavljeni su na sušenje prirodnim putem (na sobnoj temperaturi). Nakon što su se osušili, uzorci su usitnjeni u laboratorijskom mlinu (IKA Analysentechnik GmbH, Njemačka) (Slika 8.) do čestica željene veličine. Nakon usitnjavanja na laboratorijskom mlinu provedeno je prosijavanje u sito tresilici (Slika 9.) (EN 15149-2:2010) standardnih dimenzija (2 mm, 1,25 mm, 630 μm , 300 μm i 160 μm). Prosijavanjem su dobiveni konačni uzorci rezidbenih ostataka željenih veličina za provođenje daljnjih analiza. U procesu pirolize korištene su čestice veličina 630 μm , a preostali dio korišten je u kemijskim analizama.



Slika 8: Laboratorijski mlin



Slika 9. Sito tresilica

3.2.2. Sadržaj vode

Sadržaj vode određuje se sušenjem uzorka u laboratorijskom sušioniku (Slika 10.) (INKO, Hrvatska) sukladno HRN EN 18134-2:2015 metodi, na temperaturi od 105 °C tijekom 4 sata ili do konstantne mase, a sastoji se od utvrđivanja razlike u masi uzorka prije i nakon sušenja.



Slika. 10. Laboratorijski sušionik

3.2.3. Sadržaj pepela

Pepeo je anorganski dio goriva koji ostaje nakon potpunog izgaranja. Određivanje sadržaja pepela provodi se izgaranjem uzoraka u mufolnoj peći (Slika 11.) (Naberthern, SAD), na temperaturi od 550 °C tijekom 4 sata ili do konstantne mase, sukladno standardnoj metodi HRN EN ISO 18122:2015. Sadržaj pepela u uzorcima određen je utvrđivanjem razlike između mase uzorka prije i nakon izgaranja.



Slika 11. Mufolna peć

3.2.4. Sadržaj koksa

Sadržaj koksa određuje se izgaranjem uzorka u mufolnoj peći (Nabertherm, SAD), pri temperaturi od 900 °C u trajanju od 5 minuta, sukladno metodi za određivanje koksa CEN/TS 15148:2009. Utvrđivanjem razlike u masi uzorka prije i nakon izgaranja dobiven je udio koksa u uzorcima.

3.2.5. Fiksirani ugljik

Sadržaj fiksiranoog ugljika određuje se računski sukladno EN 15148:2009.
 Fiksirani ugljik (%) = koks (%) – pepeo (%)

3.2.6. Hlapive tvari

Sadržaj hlapivih tvari se određuje računski sukladno EN 15148:2009.

Sagorive tvari (%) = 100 - Sadržaj pepela (%) - Sadržaj vode (%)

Hlapive tvari (%) = Sagorive tvari (%) - Fiksirani ugljik (%)

3.2.7. Ukupni ugljik, dušik, vodik i sumpor

Određivanje sadržaja ukupnog ugljika, sumpora i vodika, provedeno je metodom suhog spaljivanja na CHNS analizatoru (Elementar, Njemačka) (Slika 12.), prema protokolu HRN EN ISO 16948:2015 za ugljik i vodik te HRN EN ISO 16994:2015 za sumpor. Određivanje sadržaja ukupnog dušika provedeno je metodom suhog spaljivanja na elementarnom analizatoru Vario MACRO (Elementar, Njemačka) prema standardnoj metodi HRN EN ISO 16948:2015.

Postupak se bazira na spaljivanju uzorka u struji kisika na 1150 °C uz prisutnost volfram (VI) oksida kao katalizatora. Prilikom spaljivanja oslobađaju se plinovi NO_x, CO₂, SO₂ i H₂O. U redukcijskoj koloni, koja je zagrijana na 850 °C, uz pomoć bakra kao redukcijskog sredstva, NO_x plinovi se reduciraju do N₂, a SO₃ plinovi do SO₂. Nastale N₂ plinove, helij (plin nosioc) nosi direktno na detektor TCD (termo-vodljivi detektor). Dok ostali plinovi, CO₂, H₂O, SO₂ prije dolaska na detektor prolaze kroz adsorpcijske kolone za CO₂, H₂O i SO₂.



Slika 12. CHNS analizator

3.2.8. Sadržaj kisika

Sadržaj kisika izračunava se računski:

$$\text{Kisik (\%)} = 100 - \text{C (\%)} - \text{H (\%)} - \text{N (\%)} - \text{S (\%)}$$

3.2.9. Utvrđivanje ogrjevnosti

Kalorimetrija je postupak određivanja gornje ogrjevnosti (engl. higher heating value, HHV). Gornja ogrjevna vrijednost određena je korištenjem standardne EN 14918:2010 metode u adijabatskom kalorimetru (Slika 13.). U kvarcnu posudicu odvagano je 0,5 g uzorka (Slika 14.), koji je potom spaljen u kalorimetru u kontroliranim uvjetima. Gornja ogrjevna vrijednost (Hg) utvrđena je korištenjem IKA C200 programskog paketa.



Slika 13. Adijabatski kalorimetar



Slika 14. Uzorak za kalorimetriju

Donja ogrjevna vrijednost (H_d) se dobiva računski:

$$H_d (\text{J kg}^{-1}) = H_g (\text{J kg}^{-1}) - \{2441.80 * (\text{J kg}^{-1}) [8.936^{**} \times H (\%)]\} / 100$$

Pri čemu je:

* Energija potrebna za isparavanje vode

**Odnos molekularne mase između H_2O i H_2

3.2.10. Utvrđivanje mikroelemenata i makroelemenata

Analiza mikroelemenata i makroelemenata provodi se atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (Slika 15.) (Perkin Elmer, AAnalyst 400), uz prethodnu pripremu uzoraka izgaranjem u mikrovalnoj peći (metode HRN EN ISO 16967:2015, HRN EN 16968:2015).



Slika 15. Atomski apsorpcijski spektrometar

3.2.11. Utvrđivanje lignoceluloznog sastava

Određivanje udjela celuloze, hemiceluloze i lignina provedeno je modificiranom standardnom metodom ISO 5351-1:2002.

3.2.12. Piroliza

Proces pirolize se odvijao na temperaturi od 300 °C - 500 °C do prestanka izgaranja organske tvari. Za pirolizu je korišteno 10 g uzorka čestica veličine 630 µm. U procesu pirolize (Slika 16.) korištena je osnovna laboratorijska oprema: tikvica s uzorkom, Leibigovo hladilo, lijevak za odjeljivanje i Bunsenov plinski plamenik. Kako bi se spriječio ulazak zraka i izlaz plinova iz zatvorenog sustava, svi spojevi staklenog posuđa prethodno su premazani silikonskom masti.

Nakon provedenog procesa pirolize uzoraka, računski je utvrđen udio proizvedenog biougljena i bioulja. Dobiveni biougljen podvrgnut je daljnjim analizama.



Slika 16. Proces pirolize

3.2.13. Statistička analiza

Utjecaj vrste na sadržaj i vrijednosti mjerenih svojstava testiran je analizom varijance (ANOVA). Utjecaj je označen kao signifikantan (statistički značajan) ukoliko je vjerojatnost prihvatanja nulte hipoteze (H_0) da su srednje vrijednosti svih vrsta jednake bila manja od 5 % ($p < 0.05$).

Razlike između aritmetičkih sredina pojedinih vrsta, za svojstva za koja se njihov utjecaj pokazao signifikantnim, testirane su t-testom uz Bonferronijevu korekciju. Početni prag signifikantnosti bio je 5% (0.05).

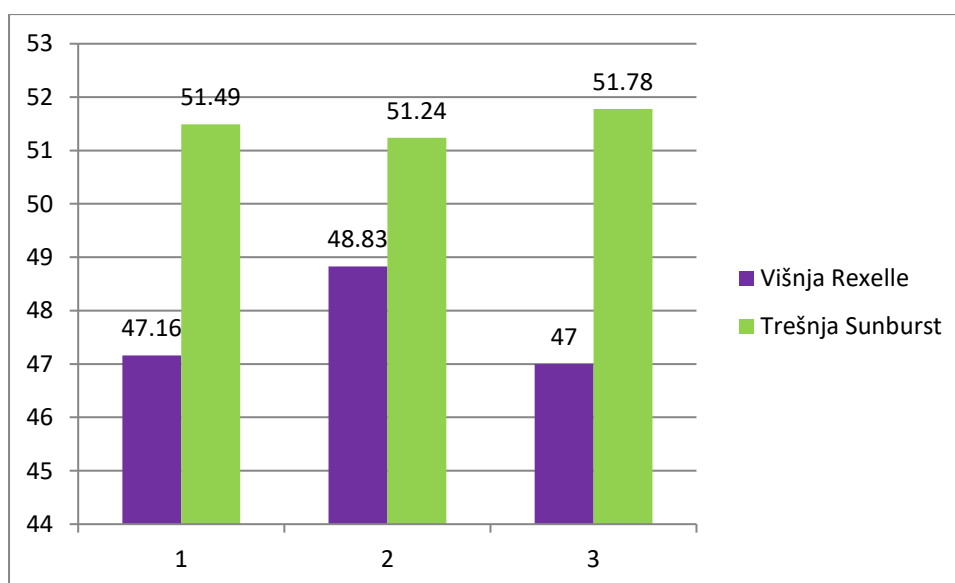
Za statističke analize i izradu grafova korišteni su računalni paketi SAS 9.4. (SAS Institute, 2012), R (R Development Core Team, 2008), sučelje RStudio (RStudio, Inc., 2018) te pridodani programski paketi.

4. Rezultati i rasprava

4.1. Rezultati analiza sastava biomase istraživanih kultura

4.1.1. Sadržaj vode

Voda se u gorivu nalazi kao negorivi sastojak, te ima veliki utjecaj na kvalitetu biomase kao goriva. Što je sadržaj vode u gorivu veći, to je manja njegova ogrjevna vrijednost, jer se toplina troši za njeno isparavanje. Da bi se moglo zapaliti, sadržaj vlage u gorivu ne smije prelaziti 55 % (Golušin i sur., 2013.). Sadržaj vlage u biomasi se obično kreće u rasponu od 5-35 %, ovisno o vrsti biomase (Choudhury i sur., 2015.), no kod svježije biomase sadržaj vlage može iznositi i do 50 % (Yang i sur., 2005.).



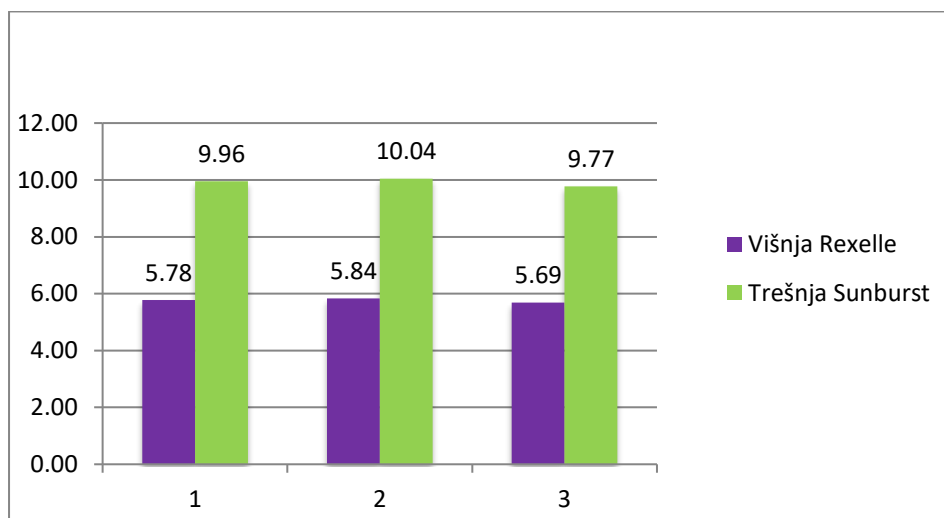
Slika 17. Početni sadržaj vode (%) u istraživanim kulturama

Početni sadržaj vode u rezidbenim ostacima analiziranih kultura iznosio je u prosjeku 47,66 % za višnju 'Rexelle' i 51,5 % za trešnju 'Sunburst' (Slika 17.). Ioannidou i Zabaniotou (2007.) u svome istraživanju dobivaju rezultate za sadržaj vode u vrijednostima od 40 % za rezidbene ostatke trešnje i 40 % za breskvu, dok za rezidbene ostatke masline dobivaju vrijednost od 7,1 %. Nadalje, Nasser i sur. (2014.) u svome istraživanju, za rezidbene ostatke različitih sorti vinove loze navode vrijednosti sadržaja vode u rasponu od 42,17-50,26 %, koje su najsličnije vrijednostima dobivenim u ovom istraživanju. U ispitivanju koje su proveli Velázquez-Martí i sur. (2017.), dobivene su vrijednosti od 34,67 % za rezidbene ostatke naranče, 31,08 % za maslinu, te 19,01 % za badem. Dobivene vrijednosti sadržaja vode u rezidbenim ostacima trešnje i višnje su dosta visoke, te se razlikuju od vrijednosti koje su dobili drugi autori u svojim istraživanjima. Na razlike u dobivenim vrijednostima utječu razlike u sorti i kulturama, veličina frakcija korištene biomase, vrijeme sušenja, kao i same klimatske prilike na područjima sakupljene biomase.

Analizom varijance $p=0,003168^{**}$ utvrđen je signifikantan utjecaj istraživanih vrsti na sadržaj vode u uzorcima.

4.1.2. Sadržaj pepela

Pepeo je nepoželjan sastojak u gorivu koji nastaje nakon potpunog izgaranja. Sastoji se od silicijevog dioksida, oksida aluminija, željeza, kalcija, magnezija, natrija i drugih elemenata u tragovima (Khullar, 1995.). Veći sadržaj pepela utječe na smanjenje toplinske vrijednosti i produktivnosti te može dovesti do problema, kao što su stvaranje raznih naslaga i čađi, koje povećavaju potencijal korozije (Basu, 2013., Lu i sur., 2013.). Raspon sadržaja pepela u biomasi se kreće od 0,5 % za drvo, 5-10 % za energetske usjeve te oko 30 % za poljoprivredne ostatke (Golušin i sur., 2013.).



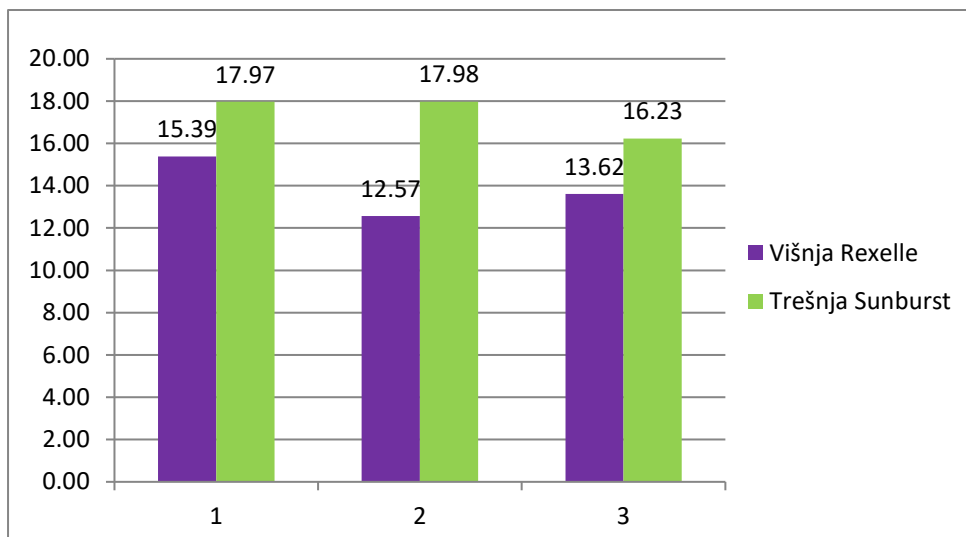
Slika 18. Sadržaj pepela (%) u istraživanim kulturama

U ovom istraživanju dobivene su srednje vrijednosti sadržaja pepela koje iznose 5,77 % za rezidbene ostatke višnje 'Rexelle' i 9,93 % za trešnju 'Sunburst' (Slika 18.). Krička i sur. (2012.) navode vrijednosti u rezidbenim ostacima višnje od 2,98 %, dok Ioannidou i Zabaniotou (2007.) dobivaju 1 % za rezidbene ostatke trešnje. U svojem istraživanju, Bilandžija i sur. (2012.) dobivaju rezultate za sadržaj pepela od 2,64 % za trešnju i 2,69 % za višnju. Usporedno tome, Jäger i sur. (2016.) navode rezultate od 2,16 % sadržaja pepela u rezidbenim ostacima masline, dok Nasser i sur. (2014.) dobivaju vrijednosti u rasponu od 2,87-4,12 % u različitim sortama vinove loze. U ispitivanju koje su proveli Monarca i sur. (2013.) dobivene su vrijednosti od 4,54 % za rezidbene ostatke lješnjaka. Vrijednosti sadržaja pepela dobivenih u ovom istraživanju su visoke, te se znatno razlikuju od onih iz istraživanja drugih autora.

Analizom varijance $p=1,289e-06^{***}$ utvrđen je signifikantan utjecaj vrsta na vrijednosti sadržaja pepela.

4.1.3. Sadržaj koksa

Koks je poželjna komponenta u gorivu. Nastaje pri visokim temperaturama, oko 450 °C, kada prestaje izgaranje hlapivih tvari, dolazi do nestanka plamena te počinje izgaranje koksa, koji povećava temperaturu sve do 900 °C (Boboulos, 2010.).



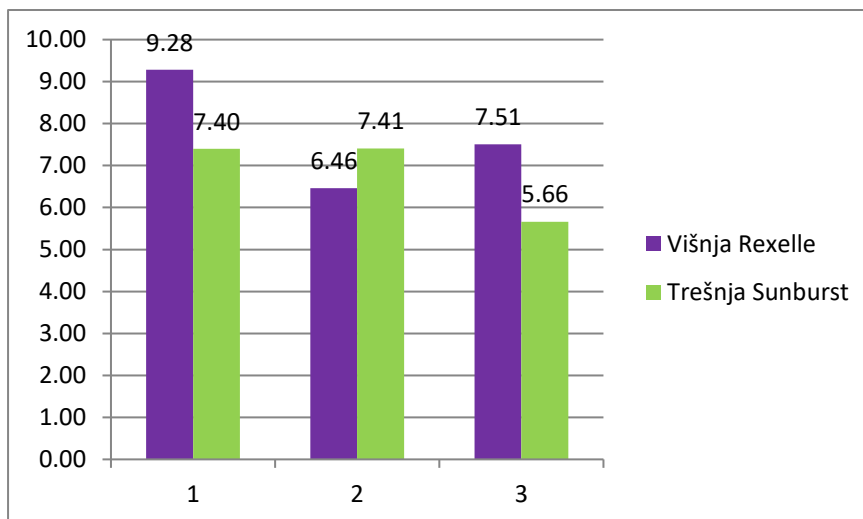
Slika 19. Sadržaj koksa (%) u istraživanim kulturama.

Sadržaj koksa u rezidbenim ostacima analiziranih kultura iznosio je u prosjeku 13,98 % za višnju 'Rexelle' i 17,97 % za trešnju 'Sunburst' (Slika 19.). U svojem istraživanju, Bilandžija i sur. (2012.) su dobili veće vrijednosti, koje iznose od 21,69 % sadržaja koksa u rezidbenim ostacima višnje i 20,94 % u ostacima trešnje, dok je za rezidbene ostatke masline dobivena vrijednost od 16,72 %. Analizirane vrijednosti koksa usporedive su s vrijednostima ostalih tipova biomase, kao što su koštice trešnje i višnje, koje su utvrdili Jurišić i sur. (2016.). Navedeni autori su u svojem istraživanju dobili vrijednosti sadržaja koksa od 15,54 % za koštice trešnje i 16,73 % za koštice višnje.

Analizom varijance $p=0,002565^{**}$ utvrđen je signifikantan utjecaj istraživanih vrsti na sadržaj koksa.

4.1.4. Fiksirani ugljik

Fiksirani ugljik predstavlja zapaljivi ostatak koji je preostao u procesu izgaranja nakon isparavanja hlapivih tvari. U osnovi se sastoji se od ugljika, ali sadrži i manju količinu kisika, vodika, dušika i sumpora koji nisu otpušteni plinovima (García i sur., 2012., Sarkar, 2015.). Visok sadržaj fiksanog ugljika povećava ogrjevnu vrijednost goriva (Saidur i sur., 2011.).



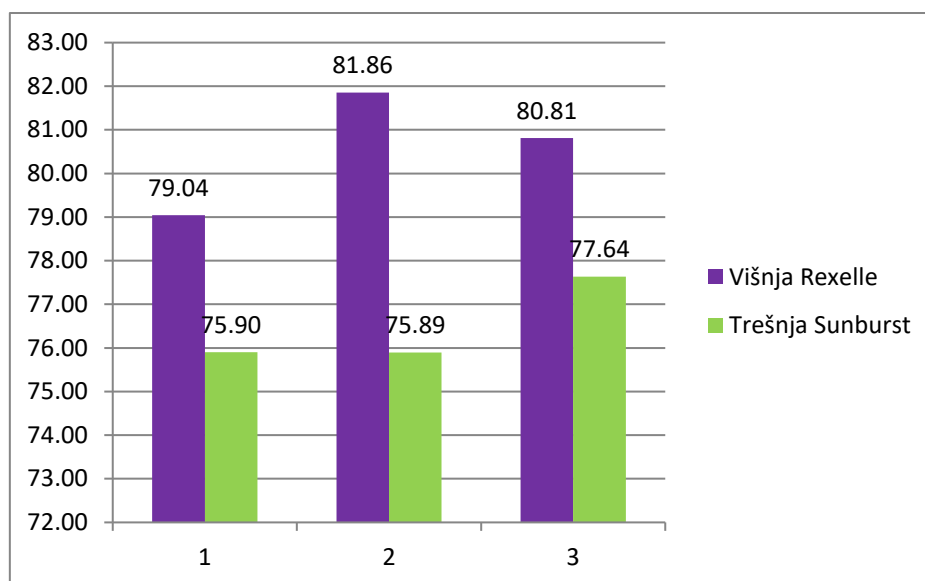
Slika 20. Sadržaj fiksiranog ugljika (%) u istraživanim kulturama

Sadržaj fiksiranog ugljika u ovom istraživanju iznosio je u prosjeku 7,87 % za rezidbene ostatke višnje 'Rexelle' i 7,40 % za rezidbene ostatke trešnje 'Sunburst' (Slika 20.). U istraživanju koje su proveli Bilandžija i sur. (2017.) dobivene su slične vrijednosti sadržaja fiksiranog ugljika od 7,15 % za rezidbene ostatke smokve i 7,32 % za ostatke vinove loze. Usporedno tome, Krička i sur. (2012.) navode veće vrijednosti od 17,58 % za jabuku i 18,77 % za višnju, dok Telmo i sur. (2010.) dobivaju 15 % fiksiranog ugljika za trešnju. Nadalje, Ghetti i sur. (1996.) u svome istraživanju navode vrijednost fiksiranog ugljika od 17,9 % za energetsku kulturu *Arundo donax* L, koja je također veća od ovdje dobivenih vrijednosti. Vrijednosti analiziranih kultura dobivenih u ovom istraživanju su manje u odnosu na ostale prikazane rezultate. Yang i sur. (2005.) navode da se sadržaj fiksiranog ugljika u biomasi kreće u rasponu od 7-20 %, stoga su dobivene vrijednosti u očekivanom rasponu te su usporedive sa navedenim literaturnim vrijednostima.

Analiza varijance $p=0,4085$ pokazala je da ne postoji signifikantan utjecaj vrsta na istraživani sadržaj fiksiranog ugljika.

4.1.5. Hlapive tvari

Hlapive tvari su komponente koje se oslobađaju kada se gorivo zagrijava na visokim temperaturama, ne računajući sadržaj vode. Sastoji se od zapaljivih (C_xH_y , CO ili H_2) i nezapaljivih plinova (CO_2 , SO_2 , NO_x) (García i sur., 2012.). Sadržaj hlapivih tvari u biomasi najčešće se kreće u rasponu od 65-85 % (Yang i sur., 2005.). Biomasa sa visokim sadržajem hlapivih tvari obično stvara veću količinu biougljena i syngasa, dok visok sadržaj fiksiranog ugljika povećava proizvodnju biougljena (Jahirul i sur., 2012.).



Slika 21. Sadržaj hlapivih tvari (%) u istraživanim kulturama

U ovom istraživanju dobivene su srednje vrijednosti sadržaja hlapivih tvari koje iznose od 80,45 % za rezidbene ostatke višnje 'Rexelle' i 75,90 % za rezidbene ostatke trešnje 'Sunburst' (Slika 21.). Slične vrijednosti navode Ioannidou i Zabaniotou (2007.) od 84,2 % za trešnju i 80,4 % za marelicu, dok Voća (2016.) navodi nešto niži sadržaj hlapivih tvari u rezidbenim ostacima šljive od 71,72 %. U istraživanju koje su proveli Krička i sur. (2012.) vrijednosti hlapivih tvari iznose od 72,66 % za rezidbene ostatke višnje i 73,43 % za ostatke lješnjaka, a Telmo i sur. (2010.) navode vrijednosti od 84,9 % za rezidbene ostatke trešnje. Usporedbom dobivenih vrijednosti sadržaja hlapivih tvari sa navedenim literaturnim podacima, može se utvrditi da su rezultati slični, te da analizirane kulture predstavljaju dobru sirovinu za proizvodnju energije.

Analizom varijance ($p=0,6412$) utvrđeno je kako nema signifikantnog utjecaja vrsta na vrijednosti sadržaja hlapivih tvari.

4.1.6. Ukupni ugljik, vodik, kisik, dušik i sumpor

Biomasu čini kemijski složen sastav ugljika, vodika, kisika, dušika i sumpora te manja količina drugih elemenata. Ugljik se nalazi u najvećoj količini, a visok sadržaj ugljika je posebno karakterističan za drvenu i poljoprivrednu biomasu. Povećanje sadržaja ugljika utječe na povećanje ogrjevnosti. Uz ugljik, nalaze se i velike količine kisika i vodika. Visok sadržaj vodika također utječe na povećanje ogrjevnosti, dok je kisik nepoželjna komponenta u gorivu. Dušik i sumpor nepoželjne su sastavnice u gorivu, budući da njihovim izgaranjem dolazi do emisija SO_x i NO_x plinova, koji su štetni za okoliš. Za razliku od ugljika, kisika i vodika, dušik i sumpor se nalaze u vrlo malim količinama (García i sur., 2012., Lu i sur., 2013., Obernberger i sur., 2016., Tripathi i sur., 2016.).

Tablica 1. Ukupni ugljik, vodik, kisik, dušik i sumpor u istraživanim kulturama

Kultura	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)
Višnja	46,93	4,85	47,26	0,67	0,27
'Rexelle'					
Trešnja	45,33	4,64	48,87	0,7	0,44
'Sunburst'					

U tablici 1 prikazan je sadržaj ukupnog ugljika, vodika, kisika, dušika i sumpora. Sadržaj ukupnog ugljika u ovom istraživanju iznosio je 46,93 % za rezidbene ostatke višnje 'Rexelle' i 45,33 % za rezidbene ostatke trešnje 'Sunburst'. Slične vrijednosti navode Nasser i sur. (2014.) od 46,64 % ugljika u rezidbenim ostacima vinove loze, dok Telmo i sur. (2010.) za rezidbene ostatke trešnje dobivaju vrijednosti sadržaja ugljika od 48,6 %. Za rezidbene ostatke šljive, Voća i sur. (2016.) iznose prosječnu vrijednost od 48,30 % sadržaja ugljika. U svojem istraživanju, Velázquez-Martí i sur. (2017.) dobili su znatno niže vrijednosti ugljika, a one iznose od 31,19 % za rezidbene ostatke naranče, 37,97 % za ostatke masline te 40,02 % za ostatke badema. Dobivene vrijednosti sadržaja ugljika se nalaze u očekivanom rasponu. Poželjno je da je sadržaj ugljika u biomasi visok, što čini analizirane kulture pogodnima za proizvodnju energije.

Analizom varijance $p=0,0002198^{***}$ utvrđen je signifikantan utjecaj vrsta na sadržaj ukupnog ugljika.

Sadržaj vodika u analiziranim kulturama iznosio je 4,85 % za rezidbene ostatke višnje 'Rexelle' i 4,64 % za rezidbene ostatke trešnje 'Sunburst'. Monarca i sur. (2013.) dobivaju vrijednosti vodika od 6,17 % u rezidbenim ostacima lješnjaka, dok Telmo i sur. (2010.) navode 5,8 % vodika u ostacima trešnje. Slične vrijednosti dobili su Ioannidou i Zabaniotou (2007.), te one iznose od 6 % za maslinu i 6,29 % za marelicu. Krička i sur. (2012.) za rezidbene ostatke višnje dobivaju sadržaj vodika od 5,85 %. Uspoređujući navedene rezultate, mogu se uočiti niže vrijednosti vodika u analiziranim kulturama.

Analizom varijance ($p=0,04972$) utvrđen je signifikantan utjecaj istraživanih vrsta na sadržaj vodika.

U ovom istraživanju dobivene su vrijednosti kisika koje iznose 47,26 % za rezidbene ostatke višnje 'Rexelle' i 48,87 % za rezidbene ostatke trešnje 'Sunburst'. Usporedno tome, Ioannidou i Zabaniotou (2007.) navode vrijednosti od 43,4 % za maslinu i 41,2 % marelicu. Jäger i sur. (2016.) dobivaju vrijednosti od 46 % za maslinu, dok za rezidbene ostatke vinove loze, Nasser i sur. (2014.) navode 47,02 %. Slične vrijednosti dobili su Bilandžija i sur. (2012.) u svome istraživanju, te one iznose od 45,98 % za rezidbene ostatke trešnje i 46,3 % za ostatke višnje. Visok sadržaj kisika nepoželjan je u biomasi jer smanjuje ogrjevnu vrijednost, stoga analizirane kulture, s aspekta sadržaja kisika, nisu sasvim pogodne za proizvodnju energije.

Utjecaj vrsta na istraživano svojstvo pokazao se signifikantnim na temelju rezultata analize varijance ($p=0,0009799^{***}$).

Vrijednosti sadržaja dušika u analiziranim kulturama iznose 0,67 % za rezidbene ostatke višnje 'Rexelle' i 0,7 % za rezidbene ostatke trešnje 'Sunburst'. U istraživanju koje su

proveli Bilandžija i sur. (2012.) dobivene su nešto veće vrijednosti od 0,92 % dušika za višnju i 1,02 % za trešnju, dok Telmo i sur. (2010.) navode niže vrijednosti dušika za trešnju od 0,2 %. Velázquez-Martí i sur. (2017.) dobivaju vrijednosti od 0,43 % za rezidbene ostatke naranče i 0,54 % za ostatke masline. Uspoređujući dobivene vrijednosti analiziranih kultura sa navedenim literaturnim vrijednostima mogu se uočiti manja odstupanja.

Analizom varijance ($p=0,1229$) utvrđeno je kako nema signifikantnog utjecaja vrsta na vrijednosti sadržaja dušika.

Sadržaj sumpora u ovom istraživanju iznosi 0,27 % za rezidbene ostatke višnje 'Rexelle' i 0,44 % za rezidbene ostatke trešnje 'Sunburst'. Usporedno tome, Telmo i sur. (2010.) navode znatno nižu vrijednost od 0,05 % za rezidbene ostatke trešnje, dok Velázquez-Martí i sur. (2017.) dobivaju 0,03 % sumpora u rezidbenim ostacima masline i 0,06 % u rezidbenim ostacima naranče. Slične vrijednosti dobili su Jäger i sur. (2016.) u svome istraživanju, te navode sadržaj sumpora od 0,06 % za rezidbene ostatke masline. Dobivene vrijednosti sadržaja sumpora u analiziranim kulturama su visoke te se usporedbom s navedenim rezultatima mogu utvrditi značajne razlike.

Analizom varijance ($p=0,363$) nije utvrđen signifikantan utjecaj vrsta na sadržaj sumpora.

4.1.7. Ogrjevna vrijednost

Ogrjevna vrijednost predstavlja količinu topline koja se oslobađa nakon izgaranja biomase te je osnova za određivanje energetske učinkovitosti biomase. Izražava se kao gornja i donja ogrjevna vrijednost. Razlika između te dvije vrijednosti je u sadržaju topline dimnih plinova, uključujući latentnu toplinu od isparavanja vodene pare koja nastaje iz vlage u gorivu i izgaranjem vodika u gorivu (Basu, 2010., Rackley, 2017., Vakkilainen, 2017.).

U tablici 2. prikazana je gornja i donja ogrjevna vrijednost kod analiziranih kultura trešnje i višnje.

Tablica 2. Gornja i donja ogrjevna vrijednost kod istraživanih kultura

Kultura	HHV (MJ/kg)	LHV (MJ/kg)
Višnja 'Rexelle'	17,83	16,77
Trešnja 'Sunburst'	17,03	16,01

Gornja ogrjevna vrijednost analiziranih kultura iznosi u prosjeku 17,83 MJ/kg za rezidbene ostatke višnje 'Rexelle' i 17,03 MJ/kg za rezidbene ostatke trešnje 'Sunburst'. U svojem istraživanju, Nasser i sur. (2014.) dobili su vrijednosti od 18,74-19,19 MJ/kg za različite sorte vinove loze. Slične rezultate su dobili Ioannidou i Zabaniotou (2007.), te navode vrijednosti od 21,76 MJ/kg za trešnju, 18,84 MJ/kg za maslinu i 18,41 MJ/kg za badem, dok Velázquez-Martí i sur. (2017.) navode niže vrijednosti od 12,65 MJ/kg za rezidbene ostatke naranče, 15,23 MJ/kg za ostatke masline i 15,84 MJ/kg za ostatke badema. Usporedbom rezultata, može se zaključiti da postoje manja odstupanja u vrijednostima analiziranih kultura i navedenih literaturnih vrijednosti.

Donja ogrjevna vrijednost analiziranih kultura iznosi u prosjeku 16,77 MJ/kg za rezidbene ostatke višnje 'Rexelle' i 16,01 MJ/kg za rezidbene ostatke trešnje 'Sunburst'.

Krička i sur. (2012.) dobivaju slične vrijednosti od 17,1 MJ/kg za rezidbene ostatke višnje, 16,44 MJ/kg za rezidbene ostatke vinove loze i 16,71 MJ/kg za rezidbene ostatke šljive. Nadalje, Monarca i sur. (2013.) dobivaju nešto veću vrijednost koja iznosi 19,68 MJ/kg za rezidbene ostatke lješnjaka. Dobivene ogrjevne vrijednosti analiziranih kultura u skladu su sa navedenim literaturnim vrijednostima, te one predstavljaju dobar izvor energije.

Rezultatima analize varijance gornje ($p=1,913e-06^{***}$) i donje ($p=2,44e-06^{***}$) ogrjevne vrijednosti, utvrđen je signifikantan utjecaj vrsta na vrijednosti mjerenih svojstava.

4.1.8. Sadržaj makroelemenata

Makro i mikro elementi zajedno tvore komponentu pepela. Ovi elementi su od važnosti jer utječu na taloženje pepela, stvaranje naslaga, emisiju letećeg pepela i aerosola, koroziju te korištenje i zbrinjavanje pepela (Obernberger i sur., 2006.).

U ovom istraživanju analiziran je sadržaj makroelemenata kalija, kalcija, magnezija i natrija u rezidbenim ostacima višnje i trešnje, čije su vrijednosti prikazane u tablici 3.

Tablica 3. Sadržaj makroelemenata u istraživanim kulturama

Kultura	K mg/kg	Ca mg/kg	Mg mg/kg	Na mg/kg
Višnja	775.9	7330	406.6	42.80
'Rexelle'				
Trešnja	775.8	7874	431.8	54.94
'Sunburst'				

Usporedbom vrijednosti sadržaja makroelemenata iz tablice 3, vidljivo je da analizirani uzorci višnje 'Rexelle' i trešnje 'Sunburst' imaju približno jednake vrijednosti. Telmo i sur. (2010.) u svome istraživanju dobivaju rezultate sadržaja makroelemenata od 275 mg/kg K, 425 mg/kg Ca, 111,5 mg/kg Mg i 58,5 mg/kg Na u rezidbenim ostacima trešnje. Analizirane vrijednosti makroelemenata su puno veće u usporedbi s vrijednostima koje su dobili Telmo i sur. (2010.), izuzev natrija, čije se vrijednosti podudaraju.

Rezultati analize varijance makroelemenata magnezija ($p=0,04608^*$) i natrija ($p=5,131e-08^{***}$) pokazali su signifikantan utjecaj vrsta na sadržaj mjerenih elemenata, dok na sadržaj kalija ($p=0,535$) i kalcija ($p=0,05793$) nema signifikantnog utjecaja.

4.1.9. Lignocelulozni sastav

Lignocelulozni sastav biomase važan je za proces proizvodnje goriva. Ovisno o vrsti, biomasa sadrži različite količine celuloze, hemiceluloze i lignina (Saxena i sur., 2009.). Lignocelulozna biomasa se sastoji od 40-50 % celuloze, 25-35 % hemiceluloze 15-20 % lignina (Smith i sur., 2010.).

Lignocelulozni sastav rezidbenih ostataka trešnje i višnje prikazan je u tablici 4.

Tablica 4. Lignocelulozni sastav istraživanih kultura

Kultura	Celuloza %	Hemiceluloza %	Lignin %
Višnja 'Rexelle'	32,24	16,41	29,46
Trešnja 'Sunburst'	32,16	16,94	36,23

U analiziranim uzorcima rezidbenih ostataka višnje 'Rexelle' utvrđen je udio celuloze 32,24 %, udio hemiceluloze 16,41 % i udio lignina 29,46 %, a u rezidbenim ostacima trešnje 'Sunburst' udio celuloze iznosi 32,16 %, hemiceluloze 16,94 % i lignina 36,23 %. U istraživanju koje su proveli Jäger i sur. (2016.) na rezidbenim ostacima masline, udio celuloze iznosi 31 %, hemiceluloze 23 % i lignina 18 %, dok Nasser i sur. (2014.) iznose vrijednosti od 39,13 % celuloze, 32,91 % hemiceluloze te 27,95 % lignina u rezidbenim ostacima vinove loze. Usporedbom dobivenih i navedenih literaturnih vrijednosti, može se zaključiti da analizirane kulture imaju manji udio hemiceluloze te veći udio lignina, što ih čini manje pogodnima za proizvodnju energije.

Analizom varijance utvrđen je signifikantan utjecaj vrsta na sadržaj hemiceluloze ($p=0,007802^{**}$) i lignina ($p=4,188e-06^{***}$), dok na vrijednosti sadržaja celuloze nije utvrđen signifikantan utjecaj ($p=0,4958$).

4.2. Rezultati analiza udjela pirolitičkih produkata

Nakon provedenih analiza sastava biomase, uzorci rezidbenih ostataka trešnje i višnje korišteni su u procesu pirolize. Dobiveni pirolitički produkti su biougljen i bioulje, čiji su udjeli prikazani u tablici 5.

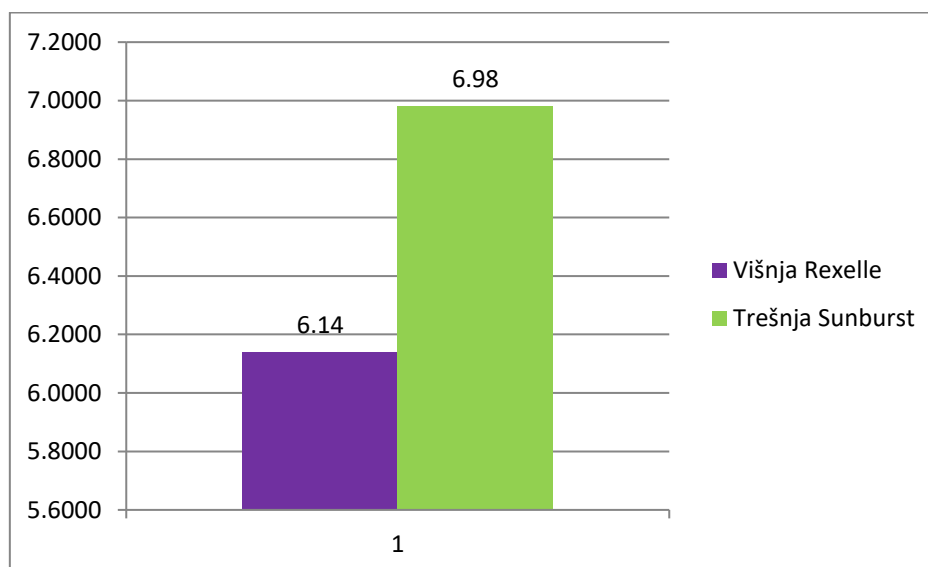
Tablica 5. Udio produkata pirolize kod istraživanih kultura

Kultura	Biougljen %	Bioulje %
Višnja 'Rexelle'	36,67	37,41
Trešnja 'Sunburst'	37,56	36,04

Udio biougljena dobivenog procesom pirolize iznosi 36,67 % iz rezidbenih ostataka višnje 'Rexelle' i 37,56 % iz rezidbenih ostataka trešnje 'Sunburst', dok udio bioulja iznosi 37,41 % iz višnje 'Rexelle' i 36,04 % iz trešnje 'Sunburst'. Usporedbom dobivenih rezultata može se utvrditi da su udjeli dobivenih produkata kod istraživanih kultura približno jednaki.

4.3. Rezultati analiza sastava dobivenog biougljena

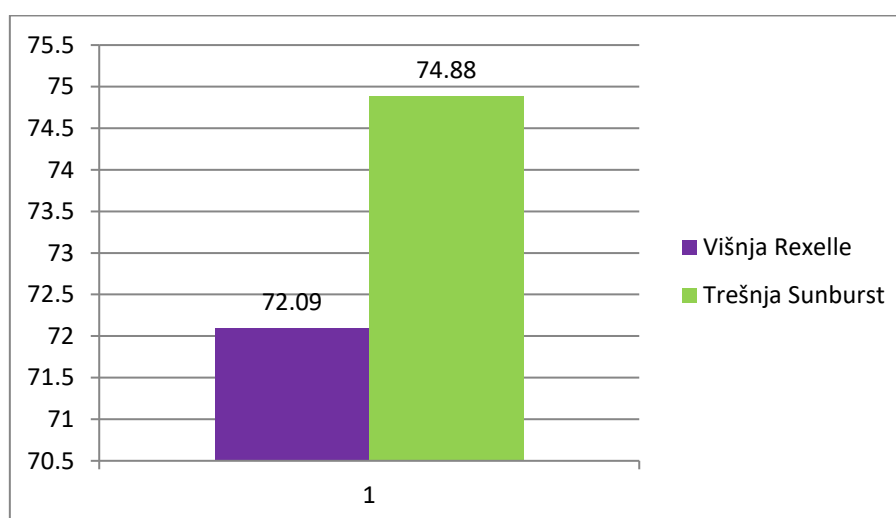
4.3.1. Sadržaj pepela



Slika 22. Srednja vrijednost pepela (%) u dobivenom biougljenu

Sadržaj pepela u biougljenu analiziranih kultura iznosi u prosjeku 6,14 % za višnju 'Rexelle' i 6,98 % za trešnju 'Sunburst' (Slika 22.). Slične vrijednosti dobivaju Bilandžija i sur. (2017.), 9 % pepela u biougljenu rezidbenih ostataka vinove loze, 9,74 % za badem te nešto veću vrijednost za smokvu, čiji sadržaj pepela u biougljenu iznosi 20,06 %. Colantoni i sur. (2015.) dobivaju vrijednost od 21,78 % pepela u biougljenu rezidbenih ostataka lješnjaka, dok Jäger i sur. (2016.) navode 12,2 % pepela u biougljenu rezidbenih ostataka masline. Usporedbom vlastitih i navedenih vrijednosti, mogu se uočiti veća odstupanja u sadržaju pepela u biougljenu, iako je poželjan niži sadržaj pepela, dobivene vrijednosti su u očekivanom rasponu.

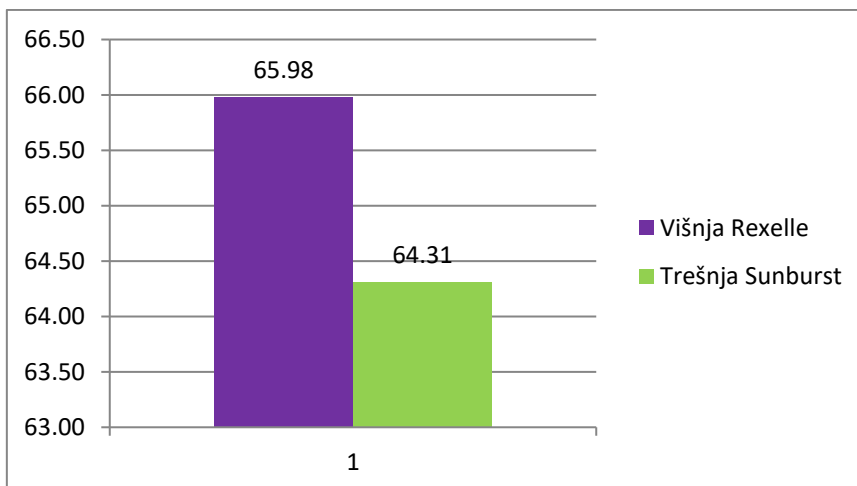
4.3.2. Sadržaj koksa



Slika 23. Srednja vrijednost koksa (%) u dobivenom biougljenu

Prosječni sadržaj koksa u biougljenu analiziranih kultura iznosi 72,09 % za rezidbene ostatke višnje 'Rexelle' i 74,88 % za trešnju 'Sunburst' (Slika 23.). U svome istraživanju, Bilandžija i sur. (2017.) navode sadržaj koksa od 67,87 % za rezidbene ostatke masline, 74,32 % za badem i 91 % za vinovu lozu. Dobivene vrijednosti biougljena u skladu su sa navedenim literaturnim vrijednostima, a budući da je poželjan visok sadržaj koksa, predstavljaju dobar izvor energije.

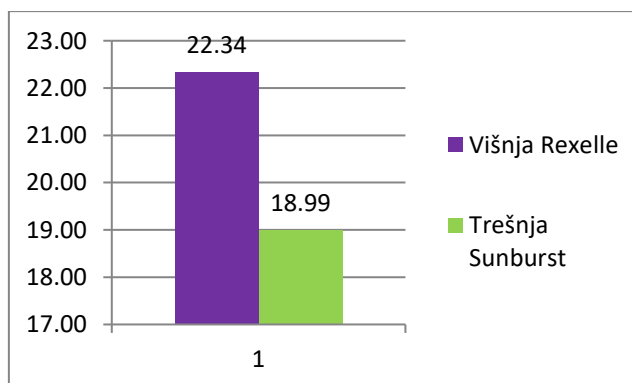
4.3.3. Fiksirani ugljik



Slika 24. Srednja vrijednosti fiksnog ugljika u dobivenom biougljenu

Sadržaj fiksnog ugljika u biougljenu iznosi u prosjeku 65,98 % za višnju 'Rexelle' i 64,31 % za trešnju 'Sunburst' (Slika 24.). Bilandžija i sur. (2017.) dobivaju slične vrijednosti od 60,39 % za rezidbene ostatke masline i 64,56 % za ostatke vinove loze, dok Jurišić i sur. dobivaju nešto niže vrijednosti za ostale tipove biomase, te u svome radu navode 50,12 % fiksnog ugljika u biougljenu koštica trešnje i 56,46 % za koštice višnje. Usporedbom dobivenih i navedenih rezultata, može se uočiti da nema većih odstupanja, te da se sadržaj fiksnog ugljika nalazi unutar očekivanih vrijednosti.

4.3.4. Hlapive tvari



Slika 25. Srednja vrijednosti hlapivih tvari u dobivenom biougljenu

U ovom istraživanju, dobivena je srednja vrijednost hlapivih tvari biougljena te ona iznosi 22,34 % za rezidbene ostatke višnje 'Rexelle' i 18,99 % za rezidbene ostatke trešnje 'Sunburst' (Slika 25.). Jindo i sur. (2014.) navode nešto veću vrijednost za hlapive tvari biougljena rezidbenih ostataka jabuke, te ona iznosi 32,36 %. Usporedno tome, Bilandžija i sur. (2017.) iznose vrijednosti od 32,13 % za rezidbene ostatke masline, 26,44 % za ostatke vinove loze i 24,91 % za ostatke smokve. Dobivene vrijednosti hlapivih tvari niže su u odnosu na navedene literaturne vrijednosti. Niski sadržaj hlapivih tvari kao poželjno svojstvo, čini dobiveni biougljen pogodnim za proizvodnju energije.

4.3.5. Ogrjevna vrijednost

U tablici 6. je prikazana gornja ogrjevna vrijednost biougljena rezidbenih ostataka višnje 'Rexelle' i trešnje 'Sunburst'.

Tablica 6. Gornja ogrjevna vrijednost (MJ/kg) u biougljenu

Kultura	HHV (MJ/kg)
Višnja 'Rexelle'	29,94
Trešnja 'Sunburst'	29,68

Gornja ogrjevna vrijednost biougljena rezidbenih ostataka višnje 'Rexelle' iznosi u prosjeku 29,94 MJ/kg, dok za trešnju 'Sunburst' iznosi 29,68 MJ/kg. Usporedno tome, Jäger i sur. (2016.) dobivaju ogrjevnju vrijednost 30,3 MJ/kg za rezidbene ostatke masline, dok Bilandžija i sur. (2017.) navode vrijednosti 25,32 MJ/kg za vinovu lozu i 25,15 MJ/kg za maslinu. U istraživanju koje su proveli Jurišić i sur. (2017.) dobivene su gornje ogrjevnje vrijednosti energetskih kultura, te one iznose 29,34 MJ/kg za *Arundo donax* L. i 31,83 MJ/kg za kulturu *Sida hermaphrodita*. Usporedbom vlastitih sa navedenim rezultatima, može se uočiti da su vrijednosti približno jednake, te da dobiveni biougljen ima visoku ogrjevnju vrijednost, što ga čini poželjnom sirovinom za proizvodnju energije.

Analiza varijance ($p=0,3459$) pokazala je da ne postoji signifikantan utjecaj vrsta na gornje ogrjevnje vrijednosti biougljena.

4.3.6. Makro i mikro elementi

Tablica 7. Sadržaj makroelemenata u biougljenu

Kultura	K mg/kg	Ca mg/kg	Mg mg/kg	Na mg/kg
Višnja 'Rexelle'	1480	14 295	377,6	71,27
Trešnja 'Sunburst'	1425	14 690	706,2	91,20

Iz tablice 7. vidljivo je da se vrijednosti sadržaja kalija, kalcija i natrija u biougljenu rezidbenih ostataka višnje 'Rexelle' i trešnje 'Sunburst' podudaraju, dok u sadržaju magnezija postoje manja odstupanja između navedenih kultura. Sadržaj makroelemenata u ostalim

tipovima biomase, kao što je biougljen energetske kulture *Miscanthus x giganteus*, iznosi 10 600 mg/kg kalija, 8300 mg/kg kalcija, 3500 mg/kg magnezija i 1900 mg/kg natrija (Houben i sur., 2014.). U istraživanju biougljena drvene biomase, koje su proveli Milla i sur. (2013.) dobivene su vrijednosti 305 mg/kg kalija, 273 mg/kg kalcija, 72,23 mg/kg magnezija i 23,9 mg/kg natrija. Colantoni i sur. (2016.) su dobili sličnu vrijednost kalcija 15 200 mg/kg u biougljenu peletiziranih rezidbenih ostataka vinove loze, dok je sadržaj ostalih makroelemenata puno veći. Navedeni autori su utvrdili sadržaj kalija 8590 mg/kg, magnezija 2470 mg/kg i natrija 157 mg/kg. Usporedno tome, Zamboni i sur. dobivaju 5500 mg/kg kalija, 38 000 mg/kg kalcija, 2900 mg/kg magnezija i 2100 mg/kg natrija u biougljenu peletiziranih rezidbenih ostataka lješnjaka i 3500 mg/kg kalija, 11 000 mg/kg kalcija, 1400 mg/kg magnezija, 260 mg/kg natrija u biougljenu peletiziranih rezidbenih ostataka masline, što su također puno veće vrijednosti u odnosu na dobivene.

Analizom varijance utvrđen je signifikantan utjecaj vrsta na sadržaj natrija u biougljenu ($p=3,221e-07^{***}$), dok na sadržaj kalija ($p=0,7728$), kalcija ($p=0,1003$) i magnezija ($p=0,3527$) nema signifikantnog utjecaja.

Tablica 8. Sadržaj mikroelemenata u biougljenu

Kultura	Cu mg/kg	Fe mg/kg	Mn mg/kg	Zn mg/kg	Co mg/kg	Cd mg/kg	Cr mg/kg	Pb mg/kg	Ni mg/kg
Višnja 'Rexelle'	14,92	-	96,89	161,0	5,4495	2,7755	-	15,355	13,28
Trešnja 'Sunburst'	15,23	-	103,6	159,3	8,2425	5,014	-	14,20	12,425

Tablica 8. prikazuje sadržaj mikroelemenata u biougljenu rezidbenih ostataka višnje 'Rexelle' i trešnje 'Sunburst'.

Usporedbom sadržaja mikroelemenata u biougljenu rezidbenih ostataka višnje 'Rexelle' i trešnje 'Sunburst', može se uočiti da su vrijednosti slične. Sadržaj željeza i kroma nije detektiran u analiziranim kulturama. Houben i sur. (2014.) dobili su veću vrijednost sadržaja mangana u biougljenu kulture *Miscanthus x giganteus*, te ona iznosi 500 mg/kg, dok Milla i sur. (2013.) iznose vrijednosti 3,6 mg/kg mangana i 0,4 mg/kg cinka u biougljenu drvene biomase. U istraživanju koje su proveli Zambon i sur. (2016.) dobiveno je 6 mg/kg bakra, 380 mg/kg mangana, 84 mg/kg cinka, 0,2 mg/kg kadmija, 20 mg/kg olova i 8 mg/kg nikla u biougljenu peletiziranih rezidbenih ostataka masline. Uspoređujući vlastite sa navedenim podacima, primjećene su sličnosti sa vrijednostima koje su dobili Zambon i sur., i velika odstupanja u rezultatima ostalih navedenih autora.

Obernberger i sur. (2006.) navode da sadržaj mikroelemenata i makroelemenata u biougljenu uvelike ovisi o vrsti, sastavu i podrijetlu same biomase, što je vjerojatno razlog velikim razlikama između ovdje dobivenih i navedenih literaturnih vrijednosti.

Analizom varijance utvrđen je signifikantan utjecaj vrsta na sadržaj mangana u biougljenu ($p=0,01965$), dok na vrijednosti sadržaja ostalih mikroelemenata u biougljenu nema signifikantnog utjecaja.

5. Zaključak

Ostaci voćarstva, kao što su velike količine rezidbenih ostataka, predstavljaju veliki potencijal u proizvodnji energije. U ovom radu, provedene su analize rezidbenih ostataka višnje sorte 'Rexelle' i trešnje sorte 'Sunburst', s ciljem utvrđivanja njihove energetske iskoristivosti.

Na temelju provedenih vlastitih istraživanja rezidbenih ostataka višnje i trešnje te biougljena dobivenog procesom pirolize, može se zaključiti sljedeće:

- Analiza kemijskog sastava rezidbenih ostataka višnje 'Rexelle' i trešnje 'Sunburst', pokazala je manja odstupanja u sadržaju vode, pepela, koksa, fiskiranog ugljika, hlapivih tvari, sastavu ugljika, dušika, kisika, vodika i sumpora, kao i u ogrjevnim vrijednostima, lignoceluloznom sastavu i sadržaju mikro i makroelemenata.
- Za rezidbene ostatke višnje 'Rexelle' dobivene su prosječne vrijednosti za sadržaj vode od 47,66 %, pepela od 5,77 %, koksa od 13,98 %, fiskiranog ugljika od 7,87 % i hlapivih tvari od 80,45 %. Sadržaj ukupnog ugljika iznosio je 46,93 %, vodika 4,85 %, kisika 47,26 %, dušika 0,67 % i sumpora 0,27 %.
- Za rezidbene ostatke trešnje 'Sunburst' dobivene su prosječne vrijednosti za sadržaj vode od 51,5 %, pepela od 9,93 %, koksa od 17,97 %, fiskiranog ugljika od 7,40 % i hlapivih tvari od 75,90 %. Sadržaj ukupnog ugljika iznosio je 45,33 %, vodika 4,64 %, kisika 48,87 %, dušika 0,7 % i sumpora 0,44 %.
- Rezidbeni ostaci višnje 'Rexelle' imaju bolju gornju ogrjevnu vrijednost koja iznosi 17,83 MJ/kg.
- Procesom pirolize rezidbenih ostataka višnje 'Rexelle' dobiven je postotak biougljena od 36,67 % i trešnje 'Sunburst' 37,56 %.
- Za biougljen rezidbenih ostataka višnje 'Rexelle' dobivene su prosječne vrijednosti za sadržaj pepela od 6,14 %, koksa od 72,09 %, fiksiranog ugljika od 65,98 % i hlapivih tvari od 22,34 %.
- Za biougljen rezidbenih ostataka trešnje 'Sunburst' dobivene su prosječne vrijednosti za sadržaj pepela od 6,98 %, koksa od 74,88 %, fiksiranog ugljika od 64,31 % i hlapivih tvari od 18,99 %.
- Biougljen višnje 'Rexelle' ima bolju ogrjevnu vrijednost te ona iznosi 29,94 MJ/kg.
- Proces pirolize pozitivno je utjecao na kvalitetu dobivenog biougljena, što je vidljivo kroz povećanje ogrjevne vrijednosti, sadržaja koksa i fiksiranog ugljika.
- Analizirane kulture predstavljaju dobru sirovinu za proizvodnju energije, te biougljena kao proizvoda dodane vrijednosti.

6. Literatura

1. Alonso D.M., Bond J.Q., Dumesic J.A. (2010). Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green Chemistry*. 12: 1493-1513.
2. Babu B.V. (2008). Biomass pyrolysis: a state-of-the-art review. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2(5): 393-414.
3. Basu P. (2010). Biomass Characteristics. U: *Biomass Gasification and Pyrolysis. Practical Design*. 27-63.
4. Basu P. (2013). Biomass Cofiring and Torrefaction. U: *Biomass gasification, Pyrolysis and Torrefaction (Second Edition). Practical Design and Theory*. 353-373.
5. Berndes G., Hoogwijk M., Van den Broek R. (2003). The contribution of biomass in the future global energy supply: a review of 17 studies. *Biomass nad Bioenergy*. 25: 1-28.
6. Bilandžija N. (2014). Perspektiva i potencijal korištenja kulture *Miscanthus x giganteus* u Republici Hrvatskoj. *Inženjerstvo okoliša*. 1(2): 81-87.
7. Bilandžija N., Jurišić V., Matin A., Krička T., Grubor M., Antonović A., Voća N., Slipčević D. (2017). Piroliza orezanih ostataka važnijih mediteranskih voćnih kultura-energetska karakterizacija biougljena. 52nd Croatian and 12th International Symposium on Agriculture. Dubrovnik. 632-636.
8. Bilandžija N., Jurišić V., Voća N., Leto J., Matin A., Antonović A., Krička T. (2016). Lignocelulozni sastav trave *Miscanthus x giganteus* u odnosu na različite tehnološke i agroekološke uvjete. 51st Croatian and 11th International Symposium on Agriculture, Opatija, 450-454.
9. Bilandžija N., Voća N., Krička T., Matin A., Jurišić V. (2012). Energy potential of fruit tree pruned biomass in Croatia. *Spanish Journal of Agricultural Research*. 10(2): 292-298.
10. Binod P., Pandey A. (2015). Introduction. U : *Pretreatment of Biomass, Processes and Technologies* (Pandey A., Negi S., Binod P., Larroche C.) 3-6.
11. Boboulos M. (2010). *Biomass Properties and Fire Prediction Tools*. Book Boon.
12. Bridgwater A.V. (2012). Review of the fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*. 38: 68-94.
13. Bridgwater A.V., Meier D., Radlein D. (1999). An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry*. 30: 1479-1493.
14. Bridgwater A.V., Peacocke G.C.V. (2000). Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 4: 1-73.
15. Choudhury H.A., Chakma S., Moholkar V.S. (2015). Biomass Gasification Integrated Fischer-Tropsch Synthesis: Perspectives, Opportunities and Challenges. U: *Recent Advances in Thermo-Chemical Conversion of Biomass* (Pandey A., Bhaskar T., Stöcker M., Sukumaran R.K.). 383-435.
16. Colantoni A., Evic N., Lord R., Retschitzegger S., Proto A.R., Gallucci F., Monarca D. (2016). Characterization of biochars produced from pyrolysis of pelletized agricultural residues. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 64: 187-194.

17. Colantoni A., Longo L., Evic N., Gallucci F., Delfanti L. (2015). Use of Hazelnut's Pruning to Produce Biochar by Gasifier Small Scale Plant. *International Journal of Renewable Energy Research*. 5(3): 873-878.
18. Czernik S., Bridgwater A.V. (2004). Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy and Fuels*. 18: 590-598.
19. Čakija, A. (2007). Značaj poljoprivrede u korištenju obnovljivih izvora energije. Zbornik radova, Obnovljivi izvori energije u Republici Hrvatskoj, Osijek, Republika Hrvatska.
20. De Jong E., Gosselink R.J.A. (2014). Lignocellulose-Based Chemical Products. U: *Bioenergy Research: Advances and Applications* (Gupta V.K., Tuohy M.G., Kubicek C.P., Saddler J., Xu F.) 277-313.
21. Demirbas A. (2004). Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*. 30(2): 219-230.
22. Demirbas A. (2007). Progress and recent trends in biofuels. *Progress in Energy and Combustion science*. 33(1): 1-18.
23. Dincer I.(2000). Renewable energy and sustainable development: a crucial review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 4(2): 157-175.
24. EC (2009). Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009. *Official Journal of the European Union*, L 140/16.
25. EC (2018). Directive (EU) 2018/2001 of the European Parliament and of the Council of 11 December 2018 on the promotion of the use of energy from renewable sources. *OJ. L* 328.
26. Europska komisija¹ (2014). Okvir za klimatsku i energetska politiku u razdoblju 2020.- 2030. Bruxelles, COM(2014) 15. < <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:52014DC0015&from=EN>>
27. Europska komisija² (2018). Čist planet za sve. Europska strateška dugoročna vizija za prosperitetno, moderno, konkurentno i klimatski neutralno gospodarstvo. Bruxelles, COM(2018)773.<<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:52018DC0773&from=EN>>
28. Europski parlament (Listopad, 2018.) Obnovljiva energija. <http://www.europarl.europa.eu/ftu/pdf/hr/FTU_2.4.9.pdf>
29. FAO (2016). FAOSTAT. FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations, <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>> Pristupljeno: 19. siječnja 2019.
30. Faust M., Surányi D. (1996). Origin and Dissemination of Cherry. U: *Horticultural Reviews* (Janick J.). 19: 263-313.
31. Field C.B., Campbell J.E., Lobell D.B. (2008). Biomass energy: the scale of the potential resource. *Trends in Ecology and Evolution*. 23(2): 65-72.
32. García R., Pizarro C., Lavin A.G., Bueno J.L. (2012). Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. *Bioresource Tehnology*. 103: 249-258.
33. Ghetti P., Ricca L., Angelini L. (1996). Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. *Fuel*. 75(5): 565-573.
34. Golušin M., Dodić S., Popov S. (2013). Strategic Priorities of Sustainable Energy Development. U: *Sustainable Energy Managment*. 243-333.

35. Goyal H.B., Seal D., Saxena R.C. (2008). Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 12: 504-517.
36. Hall D.O., House J.I. (1995). Biomass: a modern and environmentally acceptable fuel. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 38: 521-542.
37. Herzog A.V., Lipman T., Edwards J.L., Kammen D.M. (2001). Renewable energy: A Viable Choice. *Environment Science and Policy for Sustainable Development*. 43(10): 8-20.
38. Hoogwijk M., Faaij A., Van den Broek R., Berndes G., Gielen D., Turkenburg W. (2003). Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy. *Biomass and Bioenergy*. 25: 119-133.
39. Houben D., Sonnet P., Cornelis J-T. (2014). Biochar from Miscanthus: a potential silicon fertilizer. *Plant and Soil*. 374(1-2): 871-882.
40. Ioannidou O., Zabaniotou A. (2007). Agricultural residues as precursors for activated carbon production- A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 11: 1966-2005.
41. Ishizaki H., Hasumi K. (2014). Ethanol Production from Biomass. U: *Research Approaches to Sustainable Biomass Systems* (Tojo S., Hirasawa T.). 243-258.
42. Isikgor F.H., Becer C.R. (2015). Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polymer Chemistry*. 6: 4497-4559.
43. Jäger N., Conti R., Neumann J., Apfelbacher A., Daschner R., Binder S., Hornung A. (2016). Thermo-Catalytic Reforming of Woody Biomass. *Energy Fuels*. 30(10): 7923-7929.
44. Jahirul M.I., Rasul M.G., Chowdhury A.A., Aswath N. (2012). Biofuels Production through Biomass Pyrolysis- A Tehnological Review. *Energies*. 5: 4952-5001.
45. Janušić V., Čurić D., Krička T., Voća N., Matin A. (2008). Predtretmani u proizvodnji bioetanol iz lignocelulozne biomase. *Poljoprivreda*. 14(1): 53-58.
46. Jindo K., Mizumoto H., Sawada Y., Sanchez-Monedero M.A., Sonoki T. (2014). Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues. *Biogeosciences*. 11:6613-6621.
47. Johansson T.B., Kelly H., Reddy A.K.N., Williams R.H. (1992). Renewable Fuels and Electricity for a Growing World Economy: Defining and Achieving the Potential. *Energy Studies Review*. 3(3): 201-212.
48. Jurišić V., Krička T., Matin A., Bilandžija N., Antonović A., Voća N., Torić T. (2016). Proizvodnja energija i proizvoda dodane vrijednosti pirolizom koštica trešnje i višnje. 51st Croatian and 11th International Symposium on Agriculture, Opatija, 475-479.
49. Jurišić V., Voća N., Bilandžija N., Krička T., Antonović A., Grubor M., Matin A., Kontek M. (2017). Pirolitička svojstva važnijih energetske kulture u RH. 52nd Croatian and 12th International Symposium on Agriculture. Dubrovnik. 651-655.
50. Khullar C. (1995). The use of „combustion additives“ to improve heat transfer and reduce combustion emissions in package boilers. U: *The Institute of Energy's Second International Conference Combustion and Emissions Control*. London. 169-178.

51. Krička K., Bilandžija N., Jurišić V., Voća N., Matin A. (2012). Energy analysis of main residual biomass in Croatia. *African Journal of Agricultural Research*. 7(48): 6383-6388.
52. Krička T., Jurišić V., Matin A., Bilandžija N., Antonović A. (2016). Mogućnost pretvorbe i iskorištenja ostataka poljoprivredne biomase nakon procesa pirolize. 51st Croatian and 11th International Symposium on Agriculture, Opatija, 485-488.
53. Krička T., Kiš D., Jurišić V., Bilandžija N., Matin A., Voća N. (2014). Ostaci poljoprivredne proizvodnje kao visokovrijedni „zeleni“ energent u istočnoj Hrvatskoj. Zbornik radova sa znanstvenog skupa Proizvodnja hrane i šumarstvo- temelj razvoja istočne Hrvatske. Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti. 143-152.
54. Krpina I. i suradnici (2004). Voćarstvo. Nakladni zavod Globus. Zagreb.
55. Laird D.A., Brown R.C., Amonette J.E., Lehmann J. (2009). Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar. *Biofuels, Bioproducts, Biorefining*. 3: 547-562.
56. Lehmann J., Joseph S. (2009). Biochar for environmental management: An introduction. U: *Biochar for environmental management. Science and technology*. Earthscan, London.
57. Lu L., Devasahayam S., Sahajwalla V. (2013). Evaluation of coal for metallurgical applications. U: *The Coal Handbook: Towards Cleaner Production (Osborne D.)* 352-386.
58. Luo L., Xu C., Chen Z., Zhang S. (2015). Properties of biomass-derived biochars: Combined effects of operating conditions and biomass types. *Bioresource Technology*. 192: 83-89.
59. McKendry P. (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Tehnology*. 83: 37-46.
60. McKendry P. (2002). Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource Tehnology*. 83: 47-54.
61. Milatović D., Nikolić M., Miletić N. (2011). Trešnja i višnja. Naučno voćarsko društvo Srbije. Čačak.
62. Milla O.V., Rivera E.B., Huang W.J., Chien C.C., Wang Y.M. (2013). Agronomic properties and characterization of rice husk and wood biochars and their effect on the growth of water spinach in the field test. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*. 13(2): 251-266.
63. Miljković I. (1991). Suvremeno voćarstvo. Znanje. Zagreb.
64. Miljković I. (2011). Trešnja. Hrvatsko agronomsko društvo. Zagreb, Hrvatska.
65. Miljković I., Čmelik Z., Vrsaljko A. (2002). Podloge za trešnju. *Pomologia Croatica*. 8(1-4): 115-134.
66. Minty J.J., Lin X.N. (2015). Engineering Synthetic Microbial Consortia for Consolidated Bioprocessing of Lignocellulosic Biomass into Valuable Fuels and Chemicals. U: *Direct Microbial Conversion of Biomass to Advanced Biofuels (Himmel M.E.)*. 365-381.
67. Mohan D., Pittman, Jr. C.U., Steele P.H. (2006). Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy and Fuels*. 20: 848-889.

68. Monarca D., Cecchini M., Colantoni A., Di Giacinto S., Marucci A., Longo L. (2013). Assessment of the energetic potential by hazelnuts pruning in Viterbo's area. *Journal of Agricultural Engineering*. 44(s2): 591-594.
69. Moomaw W., Yamba F., Kamimoto M., Maurice L., Nyboer J., Urama K., Weir T. (2011). *Renewable energy and climate change*. U: IPCC Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation (Edenhofer O., Pichs-Madruga R., Sokona Y., Seyboth K., Matschoss P., Kadner S., Zwickel T., Eickemeier P., Hansen G., Schlomer S., Von Stechow C.) Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA 161-207.
70. Nasser R.A., Salem M.Z.M., Al-Mefarrej H.A., Abdel-Aal M.A., Soliman S.S. (2014). Fuel Characteristics of Vine Prunings (*Vitis vinifera* L.) as a Potential Source for Energy Production. *BioResources*. 9(1): 482-496.
71. Obernberger I., Brunner T., Bärnthaler G. (2006). Chemical properties of solid biofuels- significance and impact. *Biomass and Bioenergy*. 30: 973-982.
72. Ognjan D., Stanić Z., Tomšić Ž. (2007). Analiza poticajnih mjera za gradnju i korištenje obnovljivih izvora električne energije s naglaskom na biomasi. *Zbornik radova, Obnovljivi izvori energije u Republici Hrvatskoj, Osijek, Republika Hrvatska*.
73. Olesen P.O., Plackett D.V. (1999). Perspectives on the performance of natural plant fibres. *Proceedings of the International Conference Natural Fibres Performance Forum*. May 27-28. Copenhagen, Danska
74. Owusu P. A., Asumadu-Sarkodie S. (2016). A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation. *Cogent Engineering*. 3(1): 1167990. <https://doi.org/10.1080/23311916.2016.1167990>
75. Pajić M., Dražić M., Pajić V., Radojčić D., Gligorević K., Zlatanović I., Oljača M. (2014). Energetski aspekti korišćenja rezidbenih ostataka iz proizvodnje jabuke. *Agroznanje*. 15(2): 139-148.
76. Panwar N.L., Kaushik S.C., Kothari S. (2011). Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 15: 1513-1524.
77. Puig-Arnabat M., Bruno J.C., Coronas A. (2010.) Review and analysis of biomass gasification models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 14: 2841-2851.
78. Qian E.W. (2014). Pretreatment and Saccharification of Lignocellulosic Biomass. U: *Research Approaches to Sustainable Biomass Systems* (Tojo S., Hirasawa T.). 181-204.
79. Rackley S. (2017). *Power generation fundamentals*. U: *Carbon Capture and Storage (Second Edition)*. 37-71.
80. Radojević R., Živković M., Urošević M., Vulić T., Radivojević D. (2005). Biljni ostaci rezidbe voćnjaka kao biomasa i obnovljivi izvor energije. *Časopis za procesnu tehniku i energetiku u poljoprivredi*. 9(3-4): 85-87.
81. Saidur R., Abdelaziz E.A., Demirbas A., Hossain M.S., Mekhilef S. (2011). A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 15: 2262-2289.

82. Salimi M., Nejati B., Karimi A., Tavasoli A. (2016). Hydrothermal Gasification Performance of Iranian Rice Straw in Supercritical Water Media for Hydrogen-Rich Gas Production. *BioResources*. 11(3): 6362-6377.
83. Sarkar D.K. (2015). Fuels and Combustion. U: *Thermal Power Plant. Design and Operation*. 91-137.
84. Saxena RC, Adhikari D.K., Goyal H.B. (2009). Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 13: 167-178.
85. Sindhu R., Binod P., Pandey A., Ankaram S., Duan Y., Awasthi M.K. (2019). Biofuel Production From Biomass: Toward Sustainable Development. U: *Current Development in Biotechnology and Bioengineering, Waste Treatment Processes for Energy Generation* (Kumar S., Kumar R., Pandey A.). 79-92.
86. Smith A.D., Landoll M., Falls M., Holtzapple M.T. (2010). Chemical production from lignocellulosic biomass: thermochemical, sugar and carboxylate platforms. U: *Bioalcohol Production* (Waldron K.). 391-414.
87. Sučić H., Zorić D. (2007). Hrvatska banka za obnovu i razvitak- financiranje projekata obnovljivih izvora energije. Zbornik radova, Obnovljivi izvori energije u Republici Hrvatskoj, Osijek, Republika Hrvatska.
88. Sušnik H., Benković Z. (2007). Energetska strategija Republike Hrvatske u kontekstu održivog razvitka šumarstva i poljoprivrede. Zbornik radova, Obnovljivi izvori energije u Republici Hrvatskoj, Osijek, Republika Hrvatska.
89. Šegon V., Šimek T., Oradini A., Marchetti M. (2014). Priručnik za učinkovito korištenje biomase. Regionalna energetska agencija sjeverozapadne Hrvatske. Hrvatski šumarski institut. Jastrebarsko.
90. Šljivac D., Šimić, Z. (2009). Obnovljivi izvori energije. Najvažnije vrste, potencijal i tehnologija. Ministarstvo rada, gospodarstva i poduzetništva. Zagreb.
91. Telmo C., Lousada J., Moreira N. (2010). Proximate analysis, backwards stepwise regression between gross calorific value, ultimate and chemical analysis of wood. *Bioresource Technology*. 101:3808-3815.
92. Tripathi M., Sahu J.N., Ganesan P. (2016). Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 55: 467-481.
93. Vakkilainen E.K. (2017). Solid Biofuels and Combustion. U: *Steam Generation from Biomass. Construction and Design of Large Boilers*. 18-56.
94. Velázquez-Martí B., López-Cortés I., Salazar-Hernández D., Callejón-Ferre Á.J. (2017). Modeling the Calorific Value of Biomass from Fruit Trees Using Elemental Analysis Data. U: *Biomass Volume Estimation and Valorization for Energy* (Tumuluru, J.S.). 272-291.
95. Voća N., Bilandžija N., Jurišić V., Matin A., Krička T., Sedak I. (2016). Proximate, Ultimate, and Energy Values Analysis of Plum Biomass By-products Case Study: Croatia's Potential. *Journal of Agriculture Science and Technology*. 18(6): 1655-1666.
96. Yaman S. (2004). Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemical Feedstocks. *ChemInform*. 35(5): 651-671.

97. Yang Y.B., Ryu C., Khor A., Yates N.E., Sharifi V.N., Swithenbank J. (2005). Effect of fuel properties on biomass combustion. Part 2. Modelling approach- identification of the controlling factors. *Fuel*. 84: 2116-2130.
98. Zakon o energiji. Narodne Novine 68/2001.
99. Zambon I., Colosimo F., Monarca D., Cecchini M., Gallucci F., Proto A.R., Lord R., Colantoni A. (2016). An Innovative Agro-Forestry Supply Chain for Residual Biomass: Physicochemical Characterisation of Biochar from Olive and Hazelnut Pellets. *Energies*. 9: 1-11.
100. Zeng X., Ma Y., Ma L. (2007). Utilization of straw in biomass energy in China. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 11: 976-987.
101. Zhang L., Xu C.C., Champagne P. (2010). Overview of recent advances in thermochemical conversion of biomass. *Energy Conversion and Management*. 51: 969-982.
102. Živković M., Radojević R., Urošević M. (2007). Priprema i potencijal ostataka rezidbe u voćnjacima i vinogradima kao energetskeg materijala. *Poljoprivredna tehnika*. 3: 51-58.

Životopis

Maja Stojanovski rođena je 31. svibnja 1991. godine u Zagrebu. Završila je Osnovnu školu Vladimira Nazora u Zagrebu, nakon koje upisuje Gornjogradsku gimnaziju. Maturirala je 2010. godine te iste upisuje preddiplomski studij Agroekologije na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Godine 2016. stječe naziv univ. bacc. ing. agr. te nakon završenog preddiplomskog studija, u rujnu iste godine upisuje diplomski studij Agroekologije usmjerenja Agroekologija na Agronomskom fakultetu u Zagrebu.

Tijekom akademskog obrazovanja sudjelovala je na radionicama i tečajevima za razvoj profesionalnih i osobnih vještina te je stekla radno iskustvo kroz širok spektar studentskih poslova. Iskusi je korisnik engleskog jezika (C1 razina u govoru i pismu) te pripremi korisnik talijanskog i francuskog jezika (A1 razina u govoru i pismu). U slobodno vrijeme voli putovati, rješavati križaljke i ostale mentalno stimulirajuće igre, čitati i učiti strane jezike.