

# Piroliza rezidbenih ostataka breskve, nektarine i marelice

---

**Herenčić, Tin**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2020**

*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:204:698532>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-02-28**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
AGRONOMSKI FAKULTET

**PIROLIZA REZIDBENIH OSTATAKA BRESKVE, NEKTARINE I MARELICE**

DIPLOMSKI RAD

Tin Herenčić

Zagreb, srpanj, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
AGRONOMSKI FAKULTET

**PIROLIZA REZIDBENIH OSTATAKA BRESKVE, NEKTARINE I MARELICE**

DIPLOMSKI RAD

Tin Herenčić

Mentorica: Doc. dr. sc. Vanja Jurišić

Zagreb, srpanj, 2020.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**AGRONOMSKI FAKULTET**

**IZJAVA STUDENTA**  
**O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI**

Ja, **Tin Herenčić**, JMBAG 0125148034, rođen dana 25.07.1991. u Zagrebu, izjavljujem da sam samostalno izradio diplomski rad pod naslovom:

**Piroliza rezidbenih ostataka breskve, nektarine i marelice**

Svojim potpisom jamčim:

- da sam 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 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 studenta **Tina Herenčića**, JMBAG 0125148034, naslova

**PIROLIZA REZIDBENIH OSTATAKA BRESKVE, NEKTARINE I MARELICE**

obranjen je i ocijenjen ocjenom \_\_\_\_\_, dana

\_\_\_\_\_.

Povjerenstvo:

potpisi:

1. **doc. dr. sc. Vanja Jurišić** mentorica

\_\_\_\_\_

2. **doc. dr. sc. Ana Matin** član

\_\_\_\_\_

3. **izv. prof. dr. sc. Martina Skenderović Babojelić** član

\_\_\_\_\_

## **Zahvala**

Zahvaljujem se mentorici doc. dr. sc. Vanji Jurišić na pomoći, vodstvu i uputstvima tijekom izrade ovog diplomskog rada. Također se zahvaljujem i ostalim djelatnicima Zavoda za poljoprivrednu tehniku, skladištenje i transport, a posebno Mateji Grubor, mag. ing. agr., na uputstvima i strpljenju tijekom izvođenja laboratorijskih postupaka i analiza te Mislavu Konteku, mag. ing. agr.

# Sadržaj

1. UVOD .....	1
<b>1.1. Cilj istraživanja</b> .....	1
2. Pregled literature .....	2
<b>2.1.1. Biomasa</b> .....	2
2.1.2. Korištenje biomase i prednosti .....	3
<b>2.2. Rezidbeni ostaci u Hrvatskoj</b> .....	3
<b>2.3. Piroliza</b> .....	4
<b>2.4. Biougljen</b> .....	4
3. Materijali i metode .....	5
<b>3.1. Materijali</b> .....	5
<b>3.2. Metode</b> .....	5
3.2.1. Priprema uzoraka .....	5
3.2.2. Sadržaj vode .....	6
3.2.3. Sadržaj pepela .....	7
3.2.4. Sadržaj koksa .....	7
3.2.5. Udio fiksiranog ugljika .....	7
3.2.6. Sadržaj hlapivih tvari .....	8
3.2.7. Udio elemenata ugljika, vodika, dušika i sumpora .....	8
3.2.8. Određivanje ukupnog kisika .....	9
3.2.9. Utvrđivanje lignoceluloznog sastava .....	9
3.2.10. Određivanje ogrjevnih vrijednosti .....	9
3.2.11. Sadržaj mikroelemenata i makroelemenata .....	10
3.2.12. Piroliza .....	11
4. Rezultati i rasprava .....	12
<b>4.1. Rezultati analiza ulazne sirovine - biomase</b> .....	12
4.1.1. Sadržaj vode .....	12
4.1.2. Sadržaj pepela u biomasi .....	13
4.1.3. Sadržaj koksa – biomasa .....	14
4.1.4. Udio fiksiranog ugljika .....	15
4.1.5. Sadržaj hlapivih tvari .....	16
4.1.6. Sadržaj gorivih tvari u biomasi .....	17

4.1.7.	Udio elemenata ugljika, vodika, dušika i sumpora u biomasi.....	18
4.1.8.	Određivanje ukupnog kisika u sastavu biomase.....	19
4.1.9.	Utvrđivanje lignoceluloznog sastava rezidbenih ostataka.....	19
4.1.10.	Određivanje ogrjevnih vrijednosti .....	20
4.1.11.	Sadržaj natrija, magnezija, kalija i kalcija u biomasi.....	21
<b>4.2.</b>	<b>Rezultati analize produkata pirolize – biougljena .....</b>	<b>22</b>
4.2.1.	Udio pepela .....	23
4.2.2.	Sadržaj koksa u biougljenu .....	24
4.2.3.	Udio fiksiranog ugljika u biougljenu .....	25
4.2.4.	Udio hlapivih tvari u biougljenu .....	26
4.2.5.	Udio gorivih tvari u biougljenu .....	27
4.2.6.	Udio natrija, magnezija, kalija i kalcija u biougljenu .....	28
5.	Zaključak .....	30
6.	Popis literature.....	31
7.	Korištene internetske stranice.....	33
	Prilog – popis slika, tablica i grafova.....	34
	Popis slika .....	34
	Popis tablica.....	34
	Popis grafova .....	34
	Životopis.....	36



## **Sažetak**

Diplomskog rada studenta **Tina Herenčića**, naslova

### **PIROLIZA REZIDBENIH OSTATAKA BRESKVE, NEKTARINE I MARELICE**

Temeljem novih smjernica i legislative Europske komisije, posljednjih godina sve su učestalija istraživanja zbrinjavanja ostataka poljoprivredne proizvodnje i prerađivačke industrije. Korištenje tih ostataka za proizvodnju energije različitim termokemijskim procesima može zamijeniti značajan dio konvencionalnih izvora energije za gorivo, energiju i bioproizvoda. Proliza je proces u kojem se pri povišenim temperaturama različiti oblici biomase i organski materijali pretvaraju u kruta, tekuća i plinovita goriva.

Cilj ovoga rada bio je istražiti primjenjivost rezidbenih ostataka breskve, nektarine i marelice u procesu pirolize, a s ciljem proizvodnje energije i proizvoda dodane vrijednosti.

Istraživanje je pokazalo da rezultati produkata pirolize – biougljena ukazuju na vrlo kvalitetna fizikalno-kemijska i energetska svojstva biougljena koji svakako ima potencijal za iskorištenje u poljoprivrednim i energetskim sustavima te su potrebna daljnja istraživanja.

**Ključne riječi:** piroliza, rezidbeni ostaci, marelica, breskva, nektarina,

# Summary

Of the master's thesis - student **Tin Herenčić**, entitled

## **PYROLYSIS OF PRUNING RESIDUES OF PEACH, NECTARINE AND APRICOT**

Based on the new guidelines and legislation of the European Commission, in recent years there have been more frequent researches on the remediation of remnants of agricultural production and processing industry. Using these residues for energy production to various thermochemical processes can replace a significant portion of conventional energy sources for fuel, energy, and bioproducts. Pyrolysis is a process in which different forms of biomass and organic materials are converted into solid, liquid and gaseous fuels at elevated temperatures.

Objective of this study was to investigate the applicability of peach, nectarine and apricot pruning residues in the pyrolysis process, with the aim of producing energy and value-added products.

The research has shown that the results of pyrolysis products - biochar indicate the high quality physico-chemical and energy properties of biochar, which certainly has the potential for exploitation in agricultural and energy systems, and the necessary further research.

**Keywords:** pruning residues, pyrolysis, peach, nectarine, apricot

# 1. UVOD

Čovječanstvo se suočava s prehranom sve veće populacije i opskrbljivanjem energetske potrebama pokušavajući pri tome ne iscrpiti sve biološke i fizičke resurse planeta (Muscat i sur., 2019.). Obnovljivi izvori energije definirani su kao „obnovljivi nefosilni izvori energije (energija iz biomase, energija mora, hidroenergija, energija vjetra, geotermalna i hidrotermalna energija, energija plina iz deponija otpada, plina iz postrojenja za obradu otpadnih voda i bioplina, Sunčeva energija i biorazgradivi dio certificiranog otpada) za proizvodnju energije na gospodarski primjeren način sukladno propisima iz upravnog područja zaštite okoliša“ (NN 100/15, 123/16, 131/17, 111/18). Obnovljive izvore energije možemo podijeliti u dvije glavne kategorije: tradicionalne obnovljive izvore energije poput biomase i velikih hidroelektrana, te na takozvane "nove obnovljive izvore energije" poput energije Sunca, energije vjetra, geotermalne energije itd. Najučinkovitiji sustav iskorištenja obnovljivih izvora energije je kombinacija više vrsta obnovljive energije te kogeneracija nekoliko obnovljivih izvora energije čime se postiže kružna kogeneracija i najbolja iskoristivost svih produkata i nusprodukata proizvodnje takve vrste energije. Dobre strane korištenja obnovljivih izvora energije su povećanje energetske neovisnosti za određeno područje, smanjenje loših utjecaja fosilnih goriva na okoliš kao što su devastacija okoliša i ekosustava koje proizlazi od naftnih bušotina, do toksičnih ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ) i ostalih stakleničkih plinova koji nastaju izgaranjem fosilnih goriva. Dobra strana je i razvoj tehnoloških inovacija i stvaranje novih radnih mjesta. Ciljevi direktive Europske unije o promicanju uporabe energije iz obnovljivih izvora (COM(2016)0860) su postizanje udjela energije iz obnovljivih izvora u ukupnoj potrošnji energije u EU-u od 32 % do 2030. godine. Također je određen obvezujući cilj EU-a u pogledu udjela obnovljivih izvora energije u prometnom sektoru od 14 % do 2030. godine. Svaka članica mora koristiti barem 10 % goriva za transport iz obnovljivih izvora energije. Također se posvećuje velika pažnja recikliranju i zbrinjavanju svih vrsta otpada na razini Europske unije pa tako i otpadu iz poljoprivrede. Rezidbeni ostaci iz poljoprivrede imaju veliki potencijal za daljnje iskorištenje u različite svrhe pa tako i za proces pirolize.

## 1.1. Cilj istraživanja

Cilj ovoga rada bio je istražiti primjenjivost rezidbenih ostataka breskve, nektarine i marelice u procesu pirolize, a s ciljem proizvodnje energije i proizvoda dodane vrijednosti. Kao glavni cilj bio je:

- utvrditi energetska svojstva rezidbenih ostataka marelice, breskve i nektarine te njihove glavne značajke
- analizirati svojstva produkata pirolize – biougljena te
- obraditi i interpretirati dobivene podatke

## 2. Pregled literature

### 2.1.1. Biomasa

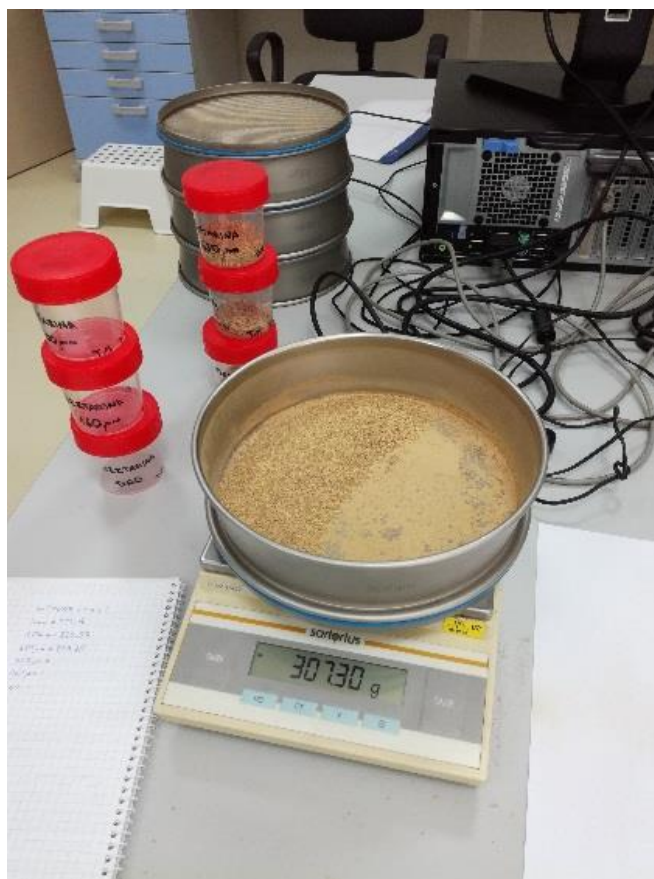
Zakon Republike Hrvatske (NN 100/15, 123/16, 131/17, 111/18) definira biomasu kao „...biorazgradivi dio proizvoda, otpada i ostataka biološkog podrijetla iz poljoprivrede (uključujući tvari biljnoga i životinjskoga podrijetla), šumarstva i srodnih proizvodnih djelatnosti, uključujući ribarstvo i akvakulturu, kao i biorazgradivi dio industrijskoga i komunalnog otpada“. Biomasa može biti šumskog podrijetla, uzgoja bilja za biomasu, godišnje poljoprivredne proizvodnje, uzgoja algi, ili ostataka iz svih navedenih kategorija. Također može biti dobivena iz raznih industrijskih procesa, otpada, ili čišćenja zemljišta. Krajnji produkti mogu uključivati toplinu, energiju, i/ili gorivo (kruto, tekuće ili plinovito) za daljnju upotrebu. Uobičajeni oblici biomase za energiju uključuju pelete, drvenu sječku i etanol (Nunes i sur., 2020.)

Biomasa je najčešći oblik izvora obnovljive energije koji se koristi u svijetu te se očekuje daljnji rast njezine potražnje i sve šira upotreba biomase (Muscat i sur., 2019.). Stoga je ključno pitanje možemo li proizvesti dovoljno biomase za proizvodnju hrane za ljude, prehranu životinja i za proizvodnju bioenergije. Oko 13 % svjetskih poljoprivrednih površina koristi se za proizvodnju biogoriva i tekstila (Poore and Nemecek, 2018.). Kapaciteti za proizvodnju biomase su ograničeni i zato je potrebno nalaziti nove izvore biomase putem maksimalnog iskorištenja svih poljoprivrednih ostataka, smanjujući time otpad iz poljoprivrede.

Biomasa sadrži od 38 do 50 % celuloze, od 23 do 32 % hemiceluloze i od 15 do 25 % lignin te ostale komponente (Hameed i sur., 2019.). Kemijska struktura i sastav biomase uvelike ovisi o podrijetlu i vrsti biomase.

Gorive tvari u biomasi su ugljik, vodik i sumpor dok su negorive kisik, dušik, vlaga i pepeo. Ugljik je najvažniji gorivi element te njegovim povećanjem raste i ogrjevna vrijednost biomase (Bilandžija i sur., 2012.)

Na slici 1. prikazan je izgled usitnjene biomase nektarine te prosijane kroz sita.



*Slika 1. Usitnjena biomasa rezidbenih ostataka nektarine prosijana kroz sita*

### **2.1.2. Korištenje biomase i prednosti**

Glavna prednost biomase kao energenta u odnosu na fosilna goriva je njena obnovljivost i trajnost te manja emisija štetnih plinova i otpadnih voda. Spaljivanjem biomase ugljik će se oslobađati u atmosferu da bi se opet asimilirao s novom generacijom biljaka. Na taj način ugljik u obliku CO<sub>2</sub> iz fosilnih goriva ostaje u tlu pa je ukupna bilanca jednaka nuli, odnosno biomasa se može smatrati CO<sub>2</sub>-neutralnim gorivom (Sušnik i Benković, 2007.). Biomasa sadrži manje pepela i sumpora nego ugljen te se na taj način stvara manja emisija SO<sub>x</sub> spojeva i lebdećih čestica u zraku (Klason i Bai, 2007.).

## **2.2. Rezidbeni ostaci u Hrvatskoj**

Rezidba voćnjaka i vinograda provodi se svake godine u poljoprivrednoj konvencionalnoj proizvodnji te time ostaje velika količina rezidbenih ostataka odnosno drvene biomase koja se sastoji od malih grana. Ta količina biomase ima potencijal za korištenje u proizvodnji biogoriva (Bilandžija i sur., 2012.).

Na području Republike Hrvatske je između 2010. i 2015. godine u prosjeku bilo 1.460 ha pod trajnim nasadima breskve i nektarine, a 307 ha sadržavalo je marelicu (Bilandžija i sur. 2018.). Potencijalni ostaci biomase od rezidbe za nektarinu i breskvu iznosili su 2.870 kg ha<sup>-1</sup>, a za marelicu 1.621 kg ha<sup>-1</sup> (Bilandžija i sur. 2018.).

### **2.3. Piroliza**

Piroliza je jedna od najperspektivnijih tehnologija za pretvaranje biomase u biougļjen pri čemu nastaju biougļjen, biougļje i nekondenzirajući plinovi. To je termokemijski proces koji se temelji na zagrijavanju organskih materijala na temperaturama višim od 400°C bez prisustva kisika (Laird i sur., 2009.). Na tim temperaturama, organska se tvar termički raspada, otpuštaju se plinovi i nastaje kruti ostatak u obliku biougļjena. Hlađenjem nastale plinovite faze, velike molekule plina se ukapljaju i nastaje biougļje, dok lakše i manje molekule plina ostaju u plinovitom stanju (Laird i sur., 2009.).

### **2.4. Biougļjen**

Biougļjen se definira kao proizvod bogat ugljikom, dobiven nakon procesa pirolize pri termičkoj razgradnji biomase na temperaturama između 350 i 700° C (Bilandžija i sur. 2017.). Biougļjen je ostatak koji nastaje tijekom pirolize organske tvari u uvjetima bez kisika ili limitiranom količinom kisika bogat ugljikom (Mechler i sur. 2018.). Vassilev i suradnici (2013.) smatraju da su za upotrebu biougļjena važna dva aspekta a to su: poboljšati osnovno znanje o sastavu i svojstvima biougļjena, te primijeniti to znanje za inovativnu i održivu primjenu i/ili ekološki prihvatljivo odlaganje i zbrinjavanje biougļjena. Biougļjen u tlima poboljšava kemijska, biološka i fizikalna svojstva, te u kiselim tlima povećava pH i smanjuje toksičnost aluminija (Mechler i sur. 2018.). Također, biougļjen ima veliku moć zamjene kationa (Bardestani, S.; Kaliaguine, S. 2018.) što može poboljšati adsorpcijski kompleks tla te vezanje iona na adsorpcijski kompleks tla. Sastav biougļjena uvelike ovisi o brojnim faktorima, ali najviše o tome od koje sirovine potječe (Vassilev i sur. 2013.). Biougļjen se primjenjuje na poljoprivrednim površinama za poboljšanje kvalitete tla, a može se koristiti i kao energent (Bilandžija i sur., 2017.).

Cuthbertson i suradnici (2019.) su u svom znanstvenom istraživanju dokazali da se biougļjen može koristiti i u građevnoj industriji odnosno za poboljšavanje svojstava betona, kao što su toplinska i zvučna izolacija, dodatkom određenog postotka biougļjena u smjesu.

## 3. Materijali i metode

### 3.1. Materijali

U istraživanjima su korišteni rezidbeni ostaci drvenastih voćnih kultura marelice (*Prunus armeniaca* L.), breskve (*Prunus persica* L.) i nektarine (*Prunus persica* var. *nucipersica*). Rezidbeni ostaci su prikupljeni s tri lokacije na području Grada Zagreba 2018. godine te su obrađeni na Sveučilištu u Zagrebu Agronomskom fakultetu u laboratoriju Zavoda za poljoprivrednu tehnologiju, skladištenje i transport.

### 3.2. Metode

#### 3.2.1. Priprema uzoraka

Uzorci rezidbenih ostataka prirodno su osušeni u laboratoriju. Nakon sušenja prvo su ručno grubo usitnjeni, a zatim i u laboratorijskom mlinu za usitnjavanje (Slika 2.), (IKA Analysentechnik GmbH, Njemačka). Takva usitnjena masa je zatim prosijana na situ (Slika 3.), (EN 15149-2:2010) kroz otvore dimenzija 2 mm, 1,25 mm, 630  $\mu\text{m}$ , 300  $\mu\text{m}$  i 160  $\mu\text{m}$ . Za proces pirolize su korištene čestice veličine od 630  $\mu\text{m}$ , a ostale frakcije su korištene za kemijske i fizikalne analize.



Slika 2. Laboratorijski mlin korišten za usitnjavanje rezidbenih ostataka



*Slika 3. Laboratorijsko sito korišteno za odvajanje frakcija određenih veličina*

### **3.2.2. Sadržaj vode**

Udio vode u uzorcima određen je vaganjem prije i poslije sušenja u sušnici (INKO, Hrvatska) (slika 4.) s tri ponavljanja i izračunom srednje vrijednosti. Sušenje se obavljalo pri 105° Celzijevih u periodu od 4 sata ili do konstantne mase, sukladno HRN EN 18134-2:2015 metodi.



*Slika 4. Sušnica za sušenje uzoraka*



### 3.2.3. Sadržaj pepela

Pepeo je anorganski dio goriva koji nastaje nakon potpunog izgaranja uzorka. Količina pepela određivana je u tri ponavljanja u mufolnoj peći (Naberthern, SAD, Slika 5. i 6.). Odvagano je 1 g uzorka u porculanski lončić i zatim stavljeno u mufolnu peć koja je bila zagrijana na 550° C na 4 sata, sukladno standardnoj metodi HRN EN 18122:2015.



*Slika 5. i 6. Mufolna peć za određivanje sadržaja pepela i koksa*

### 3.2.4. Sadržaj koksa

Sadržaj koksa određen je u mufolnoj peći (Naberthern, SAD) sukladno metodi za određivanje koksa CEN/TS 15148:2009. Proces nastanka koksa je izgaranje pri vrlo visokim temperaturama pri kojima izgaraju gorive odnosno hlapive tvari i preostaje koks.

Uzorci su izloženi temperaturi od 900 °C u periodu od 5 min, a sam udio koksa u uzorcima određen je vaganjem prije i poslije izgaranja.

### 3.2.5. Udio fiksiranog ugljika

Udio fiksiranog ugljika određen je računski prema normi EN 15148.2009. Formula za fiksirani ugljik glasi:

$$C_{\text{fiks}}(\%) = \text{koks}(\%) - \text{pepeo}(\%)$$

### 3.2.6. Sadržaj hlapivih tvari

Postotak hlapivih tvari određuje se računski sukladno normi EN 15148:2009. Udjel hlapivih tvari računa se prema sljedećim formulama:

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

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

### 3.2.7. Udio elemenata ugljika, vodika, dušika i sumpora

Određivanje udjela ugljika i vodika provedeno je postupkom suhog spaljivanja na CHNS analizatoru (Slika 7.), (Elementar, Njemačka) prema metodi HRN EN ISO 16948:2015, a HRN EN ISO 16994:2015 metoda je korištena za određivanje sumpora.

Sadržaj dušika određen je metodom suhog spaljivanja na elementarnom analizatoru Vario MACRO (Elementar, Njemačka) sukladno standardnoj metodi HRN EN ISO 16948:2015.

Osnova postupka je spaljivanje uzorka u struji kisika na 1500°C uz prisutnost volfram(VI)oksida kao katalizatora. Tijekom spaljivanja oslobađaju se plinovi CO<sub>2</sub> NO<sub>x</sub>, SO<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>O. u redukcijskoj koloni, koja je zagrijana na 850°C, uz pomoć bakra kao redukcijskog sredstva, NO<sub>x</sub> plinovi se reduciraju do N<sub>2</sub>, a SO<sub>3</sub> plinovi do SO<sub>2</sub>. Nastale N<sub>2</sub> plinove helij nosi direktno na termo-vodljivi detektor (TDC). Ostali plinovi (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O i SO<sub>2</sub>) prolaze kroz adsorpcijske kolone prije dolaska na TDC detektor.

Određivanje je provedeno u dva ponavljanja za sve uzorke.



*Slika 7. CHNS analizator*

### 3.2.8. Određivanje ukupnog kisika

Ukupan kisik dobiven je računski prema formuli:

kisik (%) = 100 - ugljik (%) – vodik (%) – dušik (%) - sumpor (%).

### 3.2.9. Utvrđivanje lignoceluloznog sastava

Određivanje udjela celuloze, hemiceluloze i lignina provedeno je modificiranom standardnom metodom ISO 5351-1:2002, na Sveučilištu u Zagrebu u laboratoriju šumarskog fakulteta, na frakciji uzorka između 300 µm i 630 µm.

### 3.2.10. Određivanje ogrjevnih vrijednosti

Gornja ogrjevna vrijednost određena je korištenjem standardne ISO (HRN EN 14918:2010) metode u adijabatskom kalorimetru (Slika 8.) (IKA C200 Analysentechnik GmbH, Njemačka).

Kalorimetrija je eksperimentalni postupak za određivanje gornje ogrjevne vrijednosti (eng. higher heating value, HHV). U kvarcnu posudicu je odvagano oko 0,5 g uzorka koji je potom u kontroliranim uvjetima u kalorimetru spaljen. Gornja ogrjevna vrijednost (Hg) dobivena je korištenjem IKA C200 programskog paketa.

Donja ogrjevna vrijednost (Hd) dobivena je računski.

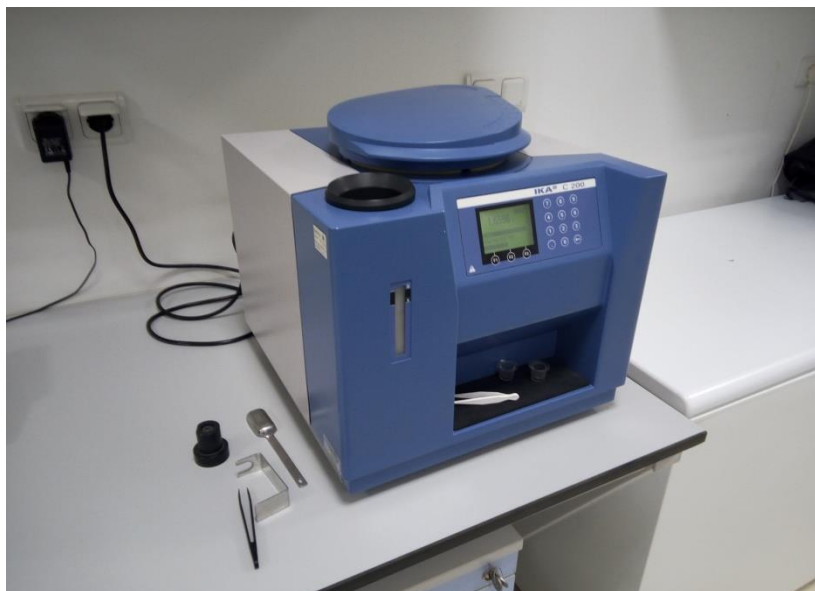
$Hd \text{ (J kg}^{-1}\text{)} = Hg \text{ (J kg}^{-1}\text{)} - \{2441.80^* \text{ (J kg}^{-1}\text{)} [8.936^{**} \times H \text{ (}\%\text{)}]\} / 100$

Pri čemu je:

\*Energija potrebna za isparavanje vode

\*\*Odnos molekularne mase između H<sub>2</sub>O i H<sub>2</sub>

Analize ogrjevne vrijednosti provedene su u tri ponavljanja.



*Slika 8. Adijabatski kalorimetar*

### **3.2.11. Sadržaj mikroelemenata i makroelemenata**

Analiza makroelemenata i mikroelemenata provodi se atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (Perkin Elmer, AAnalyst 400) uz prethodnu pripremu uzoraka izgaranjem u mikrovalnoj peći (metode HRN EN ISO 16967:2015, HRN EN 16968:2015). Na slici 9. prikazan je atomski apsorpcijski spektrometar.

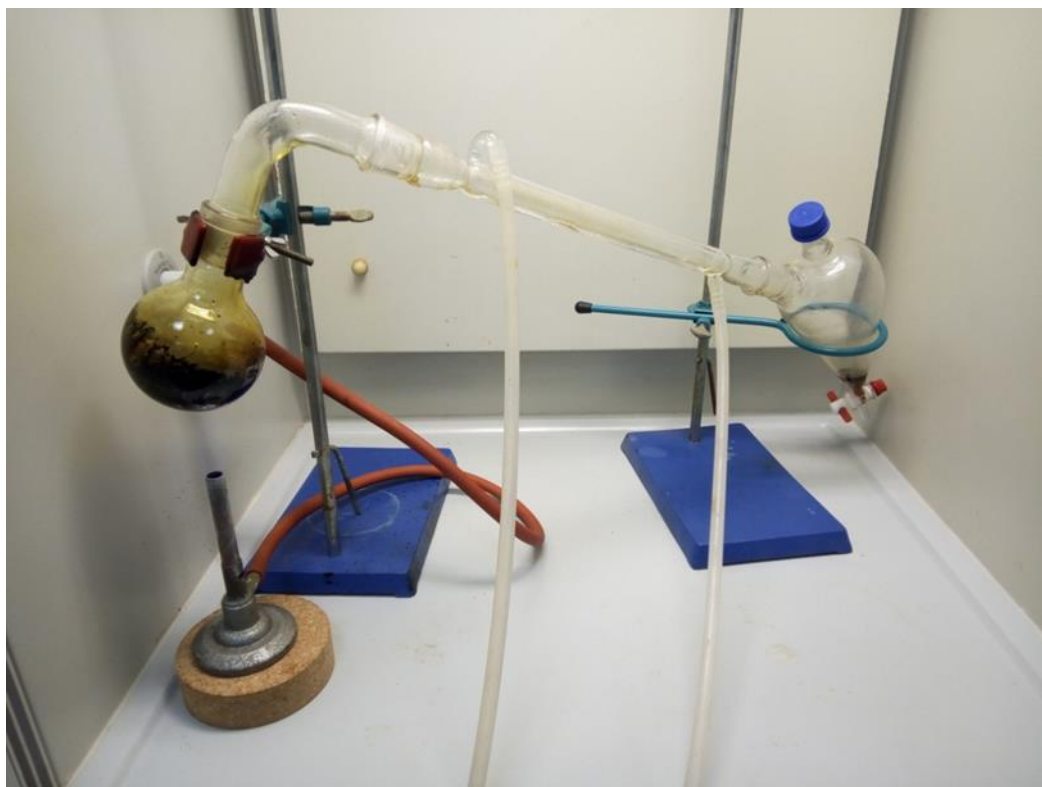


*Slika 9. Atomski apsorpcijski spektrometar*

### 3.2.12. Piroliza

Proces pirolize odvijao se na temperaturi od 400°C do 500°C do prestanka izgaranja organske tvari. Reaktanti u procesu pirolize bila su tri uzorka, svaki mase 20 g te veličine čestica 630 μm. Za pirolizu je korištena osnovna laboratorijska oprema koja se sastoji se od: tikvice s uzorkom, Leibigovog hladila, lijevka za sakupljanje i odlijevanje i Bunsenovog plinskog plamenika (Slika 10).

Nakon završetka procesa pirolize odnosno prestanka izgaranja organske tvari u uzorku i hlađenja sustava, računski je utvrđen udio proizvedenog biougljena i bioulja. Dobiveni biougljen je korišten za daljnje analize određivanja udjela pepela, koksa, fiksiranog ugljika, hlapivih tvari, gorivih tvari i mikro i makroelemenata.



*Slika 10. Laboratorijska aparatura za proces pirolize*

## **4. Rezultati i rasprava**

Količina rezidbenih ostataka u voćarskoj poljoprivrednoj proizvodnji nije mala ili zanemariva, a umjesto spaljivanja ili odlaganja može se iskoristiti za dobivanje energije, dok se biogljen može koristiti kao gnojivo za tlo ili kao gorivo i time poboljšati učinkovitost same poljoprivredne proizvodnje, smanjiti negativan utjecaj na okoliš i osigurati održivo gospodarenje.

U ovome radu analizirani su rezidbeni ostaci marelice, breskve i nektarine te je dobivenim podacima utvrđena energetska iskoristivost takve biomase za korištenje u procesu pirolize te je analiziran nastali biogljen za mogućnost korištenja u poljoprivredi. Kvalitetna energetska sirovina mora zadovoljavati sljedeće parametre: nizak sadržaj vode, nizak sadržaj pepela, visok sadržaj koksa, visok sadržaj fiksiranog ugljika i visoku gornju ogrjevnu vrijednost (Jurišić i sur. 2017).

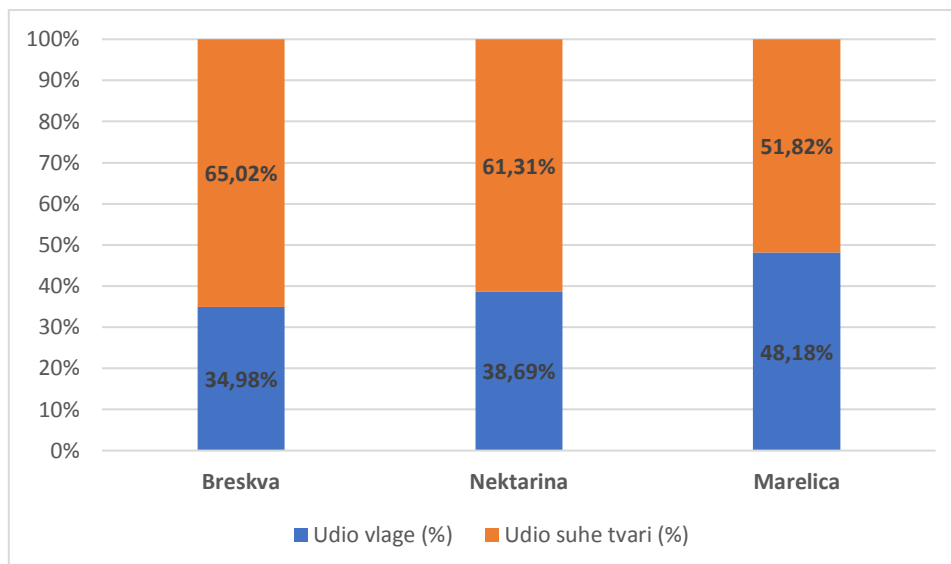
### **4.1. Rezultati analiza ulazne sirovine - biomase**

#### **4.1.1. Sadržaj vode**

Udio vode u biomasi je jedan od ključnih faktora u kvaliteti biomase koja se planira koristiti za energetske iskoristivost odnosno izgaranje biomase jer prilikom gorenja voda mora ispariti i energija potrebna za taj postupak smanjuje ukupan energetski prinos (Gaber i sur., 2014.).

Količina vlage u svježim rezidbenim ostacima je između 30 i 40 %, a može doseći i do 50 %, ovisno o periodu rezidbe i vremenskim uvjetima tijekom obavljanja rezidbe i sakupljanja (Bilandžija i sur., 2018.).

Na grafu 1. prikazan je odnos količine vlage i suhe tvari u rezidbenim ostacima analiziranih kultura.



Graf 1. Udio vlage u biomasi breskve, nektarine i marelice

Između promatranih uzoraka, najmanji udio vlage je u uzorcima breskve i iznosi 34,98 %, dok je kod marelice najveći udio koji iznosi 48,18 %. Usporedimo li dobivene rezultate s nekim prijašnjim znanstvenim radovima, možemo doći do zaključka da je udio vlage u svježoj biomasi analiziranih kultura znatno veći nego primjerice za energetske kulture *Miscanthus x giganteus*, kod kojeg je vlaga iznosila 9,56 % (Kontek, 2016.). Bilandžija i sur. (2017.) su za vinovu lozu dobili 11,11 %, za maslinu 9,06 %, za smokvu 8,41 % te za badem 7,75 % što također ukazuje na visoki udio kod marelice, breskve i nektarine. Do povećanih udjela vlage, u odnosu na literaturne vrijednosti, može doći zbog načina i trajanja sušenja samih uzoraka, razdoblju prikupljanja uzoraka te vremenskim uvjetima u periodu prije prikupljanja, odnosno padalina koje su utjecale na povećanu vlagu. Dobiveni udjeli vlage nisu povoljni za korištenje sirovine u energetske svrhe radi visokog utroška energije na isparavanje viška vlage.

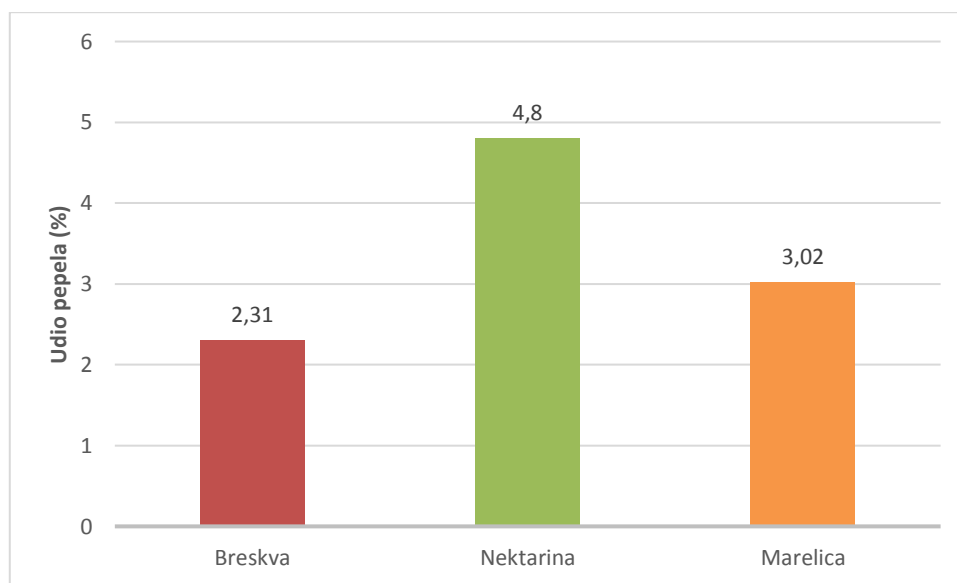
#### 4.1.2. Sadržaj pepela u biomasi

Pepeo je anorganski, nezapaljivi ostatak goriva koji nastaje nakon potpunog izgaranja, a sadrži većinu mineralnih frakcija početne biomase (Khan i sur., 2009.).

Sadržaj pepela u poljoprivrednoj biomasi ovisi o vrsti biljke, dijelu biljke (stabiljka, list), sorti, dostupnosti hranjiva, kvaliteti tla, gnojidbi, obradi tla i vremenskim prilikama, a kreće se u rasponima od 2 % do 25 % (Jurišić i sur., 2016). Količina pepela nakon izgaranja biomase uvelike definira kvalitetu biomase za energetska iskorištenja jer velika količina pepela znači manje gorivih tvari što smanjuje kvalitetu biomase. Tijekom termičke razgradnje biomase dolazi do taljenja i taloženja pepela u ložištima, zbog čega se smanjuje ogrjevna vrijednost i učinkovitost procesa izgaranja (Hodgson i sur., 2010).

Graf 2. prikazuje količinu pepela nakon spaljivanja usitnjene biomase, a one su iznosile 2,31 % kod breskve, 4,8 % kod nektarine i 3,02 % kod marelice.

Primjerice, rezultati istraživanja Bilandžije i suradnika (2017.) za biomasu smokve i vinove loze iznosili su 7,85 %, odnosno 3,99 % što pokazuje da su rezidbeni ostaci ove tri kulture vrlo povoljni kao energetska goriva za spaljivanje uzevši u obzir samo sadržaj dobivenog pepela nakon spaljivanja.



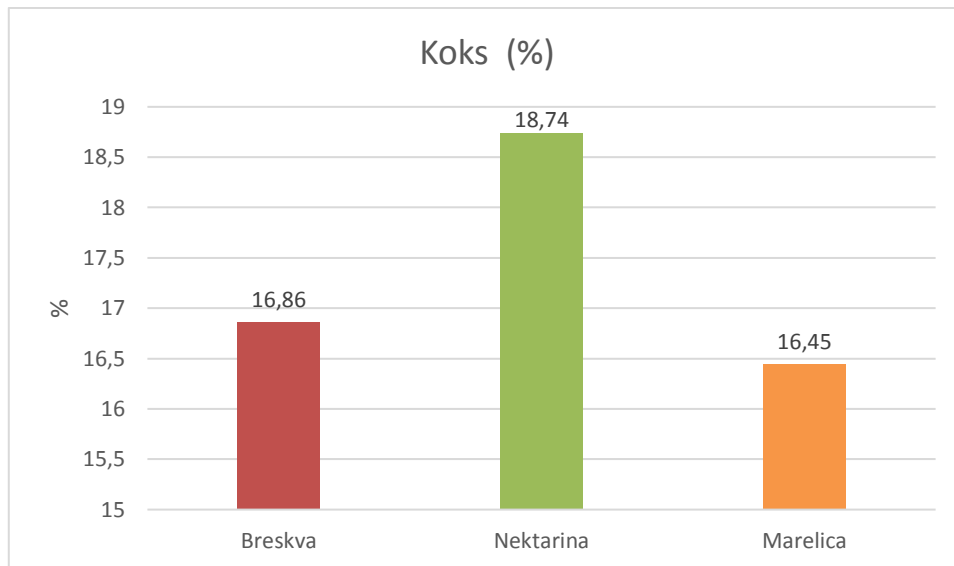
Graf 2. Udio pepela nakon spaljivanja biomase

#### 4.1.3. Sadržaj koksa – biomasa

Koks predstavlja zaostali dio suhe destilacije, odnosno ostatak izgaranja na visokim temperaturama te je poželjan što veći udio kod energetskih sirovina (Matin i sur., 2013.).

Količina koksa u biomasi povećava kvalitetu goriva. Rezultati analize prikazani su na grafu 3. Vidljivo je da je najveći udio koksa u biomasi nektarine (18,74 %), zatim u biomasi breskve (16,86 %), a najmanji udio koksa prisutan je u biomasi marelice (16,45 %). Udio koksa nektarine je za 11,2 % veći od udjela u breskvi, odnosno za 13,9 % veći od udjela u marelici. Ovaj pokazatelj daje prednosti biomasi nektarine u odnosu na biomasu breskve i marelice. Usporedimo li dobivene podatke s literaturnim vrijednostima, možemo vidjeti da je sadržaj koksa za breskvu, nektarinu i marelicu u sličnim iznosima kao npr. smokva od 16,38 % te badem od 16,32 % (Bilandžija i sur. 2017.).





*Graf 3. Udio koksa u biomasi*

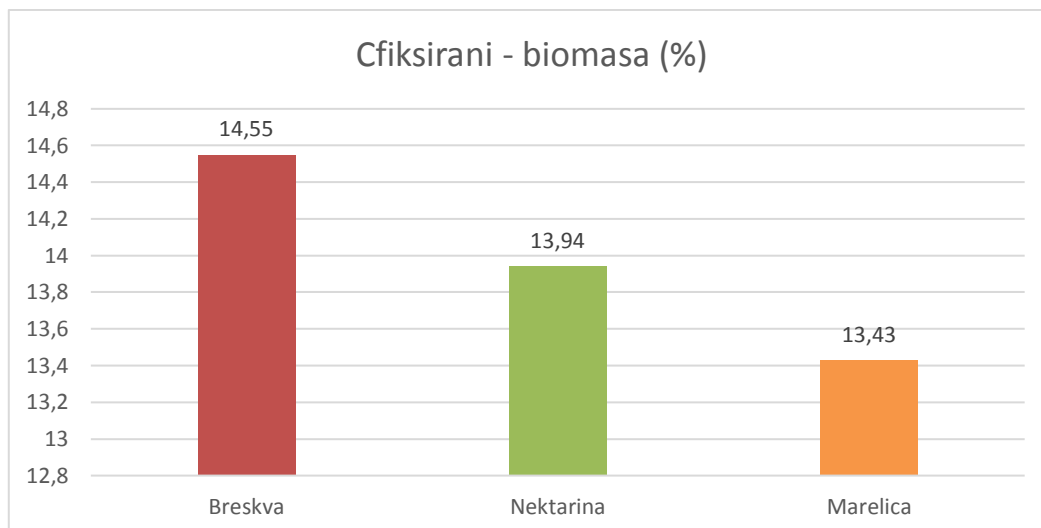
#### **4.1.4. Udio fiksiranog ugljika**

Udio fiksiranog ugljika u gorivu odnosi se na kruti ostatak koji nastaje nakon izgaranja i isparavanja hlapivih komponenti. Sastoji se velikim djelom od ugljika, ali i manjih udjela vodika, kisika, sumpora i dušika.

Veći udio fiksiranog ugljika dovodi do veće ogrjevne vrijednosti, odnosno povećanja kvalitete biomase (McKendry, 2002). U biomasi, sadržaj fiksiranog ugljika kreće se u intervalu od 15 % do 25 % (Vanloo i Koppejan, 2002).

Na grafu 4 prikazani su udjeli fiksiranog ugljika u biomasi breskve, nektarine i marelice. Udio  $C_{\text{fiks}}$  je najveći u biomasi breskve (14,55 %), zatim u biomasi nektarine (13,94 %) te marelice (13,43 %). Dobiveni rezultati pokazuju da rezidbeni ostaci breskve imaju najoptimalniji udio fiksiranog ugljika u odnosu na ostale dvije kulture.

Dobiveni rezultati su nešto veći u odnosu na istraživanje Bilandžije i sur. (2017.) koji su za rezidbene ostatke vinove loze dobili 7,32 %, za maslinu 5,94 % i za smokvu 7,15 %.

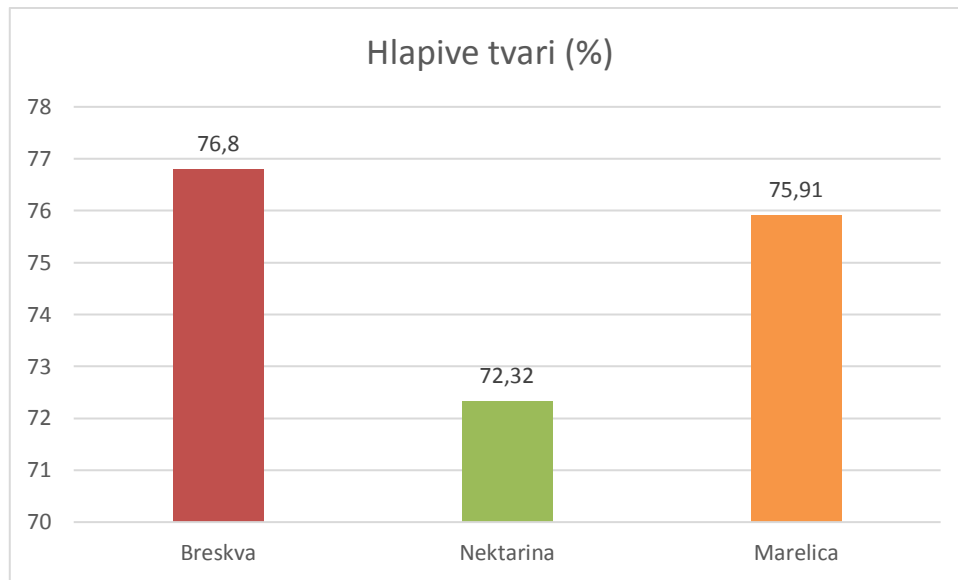


*Graf 4. Udio fiksnog ugljika u sastavu biomase rezidbenih ostataka breskve, nektarine i marelice*

#### **4.1.5. Sadržaj hlapivih tvari**

Biomasa uglavnom ima vrlo visok udio hlapivih tvari. Hlapive tvari mogu biti ugljikovodici, ugljični monoksid, ugljični dioksid, vodik, vlaga i katran. Sadržaj hlapivih tvari u biomasi i procesu pirolize ovisi o samoj temperaturi procesa pirolize, a gubitak hlapivih tvari pri početku pirolize je oko 75 % (Khan i sur., 2009.).

Na grafu 5. prikazane su vrijednosti udjela hlapivih tvari za svaku analiziranu kulturu. Za breskvu je dobiveno 76,8 %, za nektarinu 72,3 % i za marelicu 75,9 %. Bilandžija i suradnici (2017.) su za isti parametar kod rezidbenih ostataka jabuke dobili 73,5 %, a kod kruške 73,86 % što su slične vrijednosti kao i u ovom istraživanju.

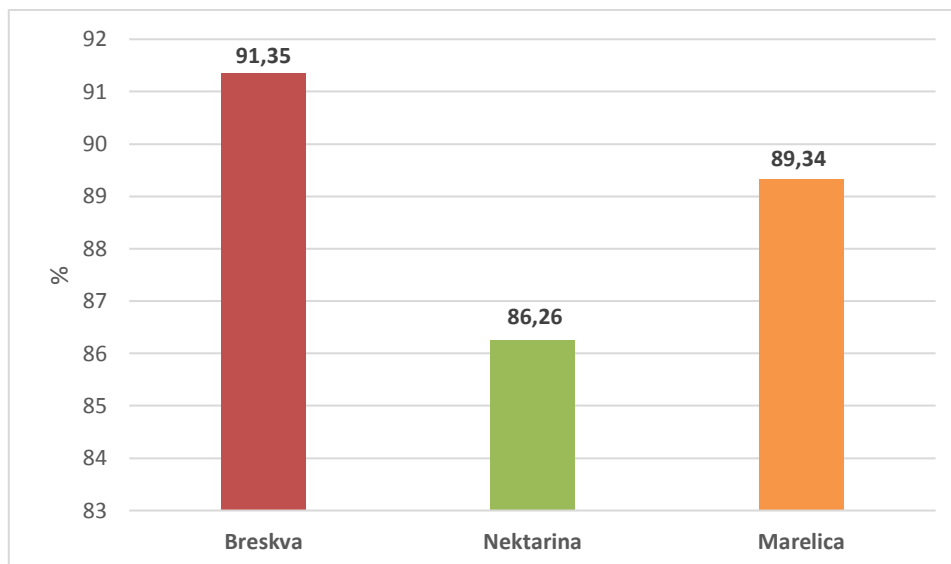


*Graf 5. Udio hlapivih tvari u sastavu biomase rezidbenih ostataka breskve, nektarine i marelice*

#### **4.1.6. Sadržaj gorivih tvari u biomasi**

Udio gorivih tvari je sadržaj svih tvari koje će pri temperaturi zapaljenja, započeti oksidacijsku reakciju pri čemu dolazi do oslobađanja energije (Glassman, 2008.).

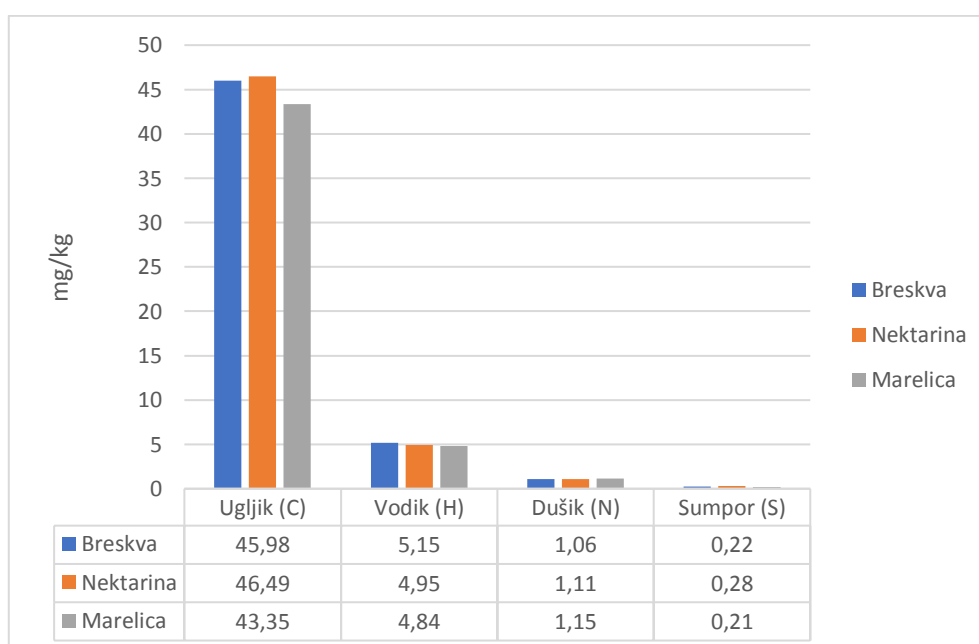
Na grafu 6. prikazane su vrijednosti udjela gorivih tvari za biomasu breskve (91,35 %), nektarinu (86,26 %) i marelicu (89,34 %). Rezultati su povoljno visoki što znači da su goriva svojstva biomase kvalitetna. Za usporedbu, Matin i suradnici (2013.) su u svome istraživanju dobili ogrjevne vrijednosti za ljusku lješnjaka od 82,12 % i za ljusku oraha 86,11 % što pokazuje da su rezidbeni ostaci breskve, nektarine i marelice jednako ili kvalitetnije za izgaranje.



Graf 6. Sadržaj gorivih tvari u biomasi analiziranih voćnih vrsta

#### 4.1.7. Udio elemenata ugljika, vodika, dušika i sumpora u biomasi

Ugljik, vodik i sumpor spadaju u gorive tvari, a kisik u negorive komponente biomase. Nakon ugljika, najznačajniji element za ogrjevne vrijednosti biomase je vodik koji oslobađa toplinu i povećava ogrjevnju vrijednost goriva (Bilandžija i sur., 2012.). Sumpor je nepoželjan element u sastavu biomase jer, ako se veže na organsku tvar, vrlo je štetan za okoliš (Obernberger i Thek, 2004.) Dušik ne otpušta toplinu stoga smanjuje ogrjevnju vrijednost goriva (Vassilev i sur., 2010.). Na grafu 7. prikazani su maseni udjeli ugljika, vodika, dušika i sumpora u biomasi.



Graf 7. Maseni udio ugljika, vodika, dušika i sumpora u biomasi rezidbenih ostataka

Prema dobivenim rezultatima možemo vidjeti da su sve tri kulture imale vrlo slične rezultate po udjelu ugljika, vodika, dušika i sumpora te vrlo zadovoljavajuće količine ugljika koji najviše utječe na povećanje ogrjevnih vrijednosti goriva. Dušik i sumpor su zadovoljavajuće niski što podiže kvalitetu biomase u aspektu fizikalno-kemijskih i energetskih svojstava te negativna opterećenja na okoliš jer sumpor i dušik stvaraju nepoželjne plinove ( $\text{NO}_x$  i  $\text{SO}_2$ ) tijekom izgaranja biomase (Garcia i sur., 2012.).

Prema istraživanju Matin i sur. (2013.) koji su dobili za biomasu oraha ugljik od 56,08 %, vodik 6,55 %, dušik 0,36 % te za sumpor 0,04 % možemo vidjeti da su rezultati slični dobivenima za breskvu, nektarinu i marelicu.

#### **4.1.8. Određivanje ukupnog kisika u sastavu biomase**

Kisik je nepoželjan element u gorivu jer veže ugljik i vodik te zbog toga smanjuje gorive vrijednosti energenta (Vassilev i sur., 2010.).

Udio kisika dobiven je izračunam prema sljedećoj formuli:

kisik (%) = 100 - ugljik (%) – vodik (%) – dušik (%) - sumpor (%).

% kisika (Breskva) = 100 – 45.98 – 5.15 – 1.06 – 0.22 = **47.59 %**

% kisika (Nektarina) = 100 – 46.49 – 4.95 – 1.11 – 0.28 = **47.17 %**

% kisika (Marelica) = **50.45 %**

Time su dobiveni ukupni udjeli kisika za pojedinu kulturu a oni su iznosili 47,59 % za breskvu, 47,17 % za nektarinu te 50,45 % za marelicu. Matin i sur. (2013.) su dobili nešto niže vrijednosti kod oraha od 31,33 % kao i kod lješnjaka od 34,76 %.

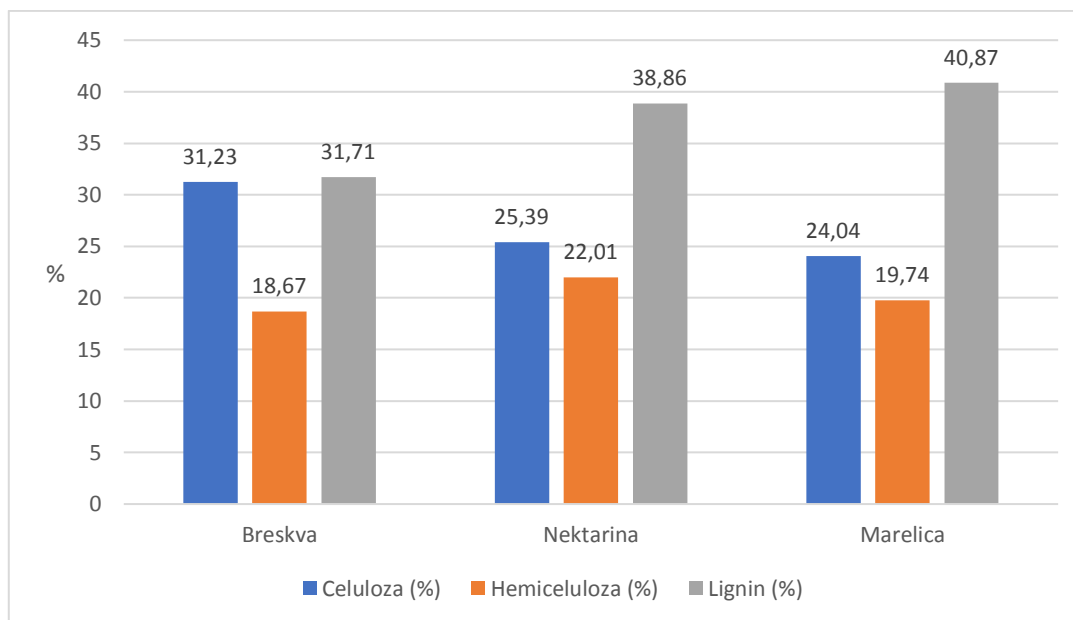
#### **4.1.9. Utvrđivanje lignoceluloznog sastava rezidbenih ostataka**

Biomasa je lignocelulozni materijal što znači da u svom građevnom sastavu ima najviše celuloze, hemiceluloze i lignina. Udio hemiceluloze i lignina u biomasi direktno utječe na tijek izgaranja biomase (Khan i sur., 2009.). Najčešći udjeli tri građevne strukture u biomasi su 40 do 50 % celuloze, 25-35 % hemiceluloze i 15-20 % lignina (Matin i sur., 2013.). Lignocelulozna biomasa zbog svog sastava ima vrlo dobru čvrstoću, reaktivnost, zapaljivost i biorazgradivost (Matin i sur., 2013.).

Dobivene vrijednosti za svaku analiziranu kulturu prikazane su na tablici 1. i na grafu 8.

Tablica 1. Udjeli celuloze, hemiceluloze i lignina u biomasi analiziranih kultura

Komponenta	Breskva	Nektarina	Marelica
<b>Celuloza (%)</b>	31,23	25,39	24,04
<b>Hemiceluloza (%)</b>	18,67	22,01	19,74
<b>Lignin (%)</b>	31,71	38,86	40,87



Graf 8. Udio strukturalnih komponenti, celuloze, hemiceluloza i lignina u sastavu rezidbenih ostataka breskve, nektarine i marelice

Prema dobivenim rezultatima možemo vidjeti da sve tri kulture imaju visok sadržaj lignina te nešto niže vrijednosti celuloze i hemiceluloze. Khan i suradnici (2009.) u svom znanstvenom radu navode da je količina lignina u biomasi usko povezana s ogrjevnim vrijednostima goriva. Također je dokazano da su gornje ogrjevne vrijednosti za lignin veće nego za celulozu i hemicelulozu.

Antonović i sur. (2016.) u svom istraživanju za jabuku Idared dobivaju udjele u sastavu za celulozu 39,48 %, hemicelulozu 34,38 % te za lignin 20,52 %. U istom istraživanju za smokvu dobivaju za celulozu 40,91 %, za hemicelulozu 14,81 % i za lignin 34,20 %.

#### 4.1.10. Određivanje ogrjevnih vrijednosti

Ogrjevna vrijednost je fizikalna veličina koja opisuje toplinu oslobođenu tijekom izgaranja određene mase ili volumena goriva. Ogrjevna vrijednost ovisi o velikom broju parametara ali i o samoj vrsti biomase kao energenta. Mjerne jedinice za ogrjevnu vrijednost su kilodžul po kilogramu (kJ/kg), megadžul po kilogramu (MJ/kg), kilodžul po litri (kJ/L) ili kilodžul po kubnome metru (kJ/M<sup>3</sup>), a u ovome radu je korištena mjerna jedinica MJ/kg. Ogrjevne vrijednosti ujedno su i najvažniji parametar kod određivanja

kvalitete goriva jer pokazuju količinu toplinske energije koja se može dobiti sagorijevanjem određene količine biomase (Garcia i sur., 2012.).

Gornja ogrjevna vrijednost uključuje toplinu kondenzacije vodene pare nastale izgaranjem, odnosno određuje se sa pretpostavkom da voda oslobođena iz goriva ostaje u tekućem stanju. Dok kod donje ogrjevne vrijednosti oslobođena voda se gleda kao vodena para. Za gornju ogrjevnju vrijednost možemo reći da predstavlja najveću moguću energiju koja se može dobiti izgaranjem nekog goriva (Hodgson i sur., 2010.). U tablici 2. prikazane su dobivene vrijednosti za gornju i donju ogrjevnju vrijednost za svaku analiziranu kulturu.

Tablica 2. Gornje i donje ogrjevne vrijednosti rezidbenih ostataka za breskvu, nektarinu i marelicu (MJ/kg)

Određivana vrijednost	Breskva	Nektarina	Marelica
Gornja ogrjevna vrijednost (MJ/kg)	17,98	17,56	17,38
Donja ogrjevna vr. (MJ/kg)	16,86	16,48	16,32

Prema dobivenim podacima možemo vidjeti da su podaci za sve tri kulture vrlo slični s time da breskva ima najviše vrijednosti, a marelica najmanje što odgovara rezultatima dobivenim za udio fiksiranog ugljika koji su u pravilu usko povezani s ogrjevnim vrijednostima biomase. Garcia i suradnici (2012.) dobili su slične podatke za gornju ogrjevnju vrijednost rezidbenih ostataka breskve od 18673 J/g. Usporedimo li donje ogrjevne vrijednosti s rezultatima rezidbenih ostataka jabuke i kruške koji su iznosili 17,06 MJ/kg za jabuku i 16,76 MJ/kg za krušku (Bilandžija i sur., 2012.) možemo vidjeti da su rezultati vrlo slični. Korisno je navesti da su Bilandžija i suradnici (2016.) za energetske kulturu *Miscanthus x giganteus*, dobili rezultate za donju ogrjevnju vrijednost između 17,20 i 17,44 MJ/kg te gornju ogrjevnju vrijednost između 18,11 i 18,22 MJ/kg što pokazuje da su dobiveni rezultati vrlo zadovoljavajući.

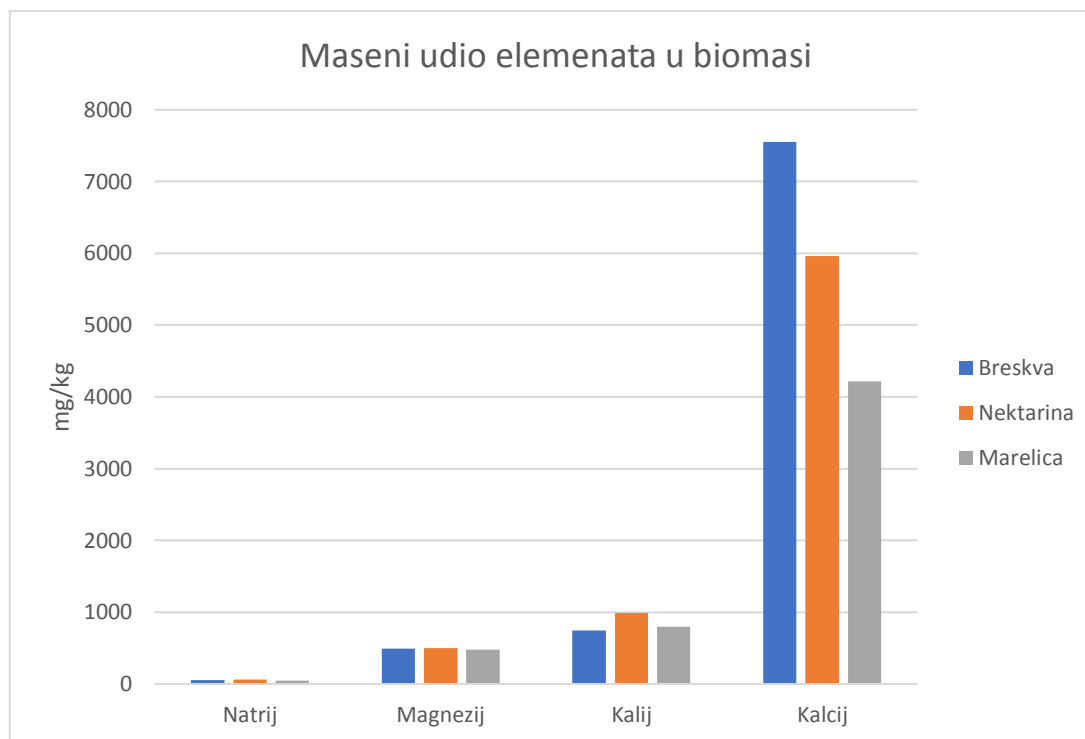
#### 4.1.11. Sadržaj natrija, magnezija, kalija i kalcija u biomasi

Maseni udjeli elemenata u biomasi određivani su za natrij, magnezij, kalij i kalcij. Mjerenja su napravljena kako bi se dobio jasniji uvid u odnose sadržaja elemenata prije pirolize, odnosno u biomasi, i nakon pirolize, odnosno u bio ugljenu, te kako bi se znao sadržaj pojedinih elemenata. Vassilev i sur. (2012.) navode da biomasa koja ima veliku količinu minerala u svojim uzorcima pri spaljivanju producira veće količine pepela, a svi navedeni elementi čine sastav pepela.

U tablici 3. i na grafu 9. prikazani su dobiveni podaci za svaku kulturu.

Tablica 3. Maseni udjeli elemenata natrija, magnezija, kalija i kalcija u biomasi

Kultura	Natrij (mg/kg)	Magnezij (mg/kg)	Kalij (mg/kg)	Kalcij (mg/kg)
Breskva	52	492,1	745,1	7555,6
Nektarina	64,5	503,6	994,3	5961
Marelca	48,9	476	799,8	4216,3



Graf 9. Maseni udio elemenata natrija, magnezija, kalija i kalcija u biomasi

Prema dobivenim rezultatima možemo zapaziti značajnu količinu kalcija kod sve tri kulture, a naročito kod breskve. Usporedimo li podatke s radom Bilandžije i su. (2017.) za *Miscanthus x giganteus* čija je biomasa sadržavala između 1945 i 1802 mg/kg kalcija, dolazimo do značajnih količina kalcija u biomasi dok su ostali elementi za sve tri kulture slične ostalim literaturnim rezultatima. Velike količine kalcija u biomasi moguće je pripisati primjeni prihrane voćnih kultura te zadržavanjem većih količina u biomasi tijekom rezidbe. Također velike količine kalcija mogu proizlaziti od sastava tla, vanjskih utjecaja klime i atmosferilija ili utjecajem čovjeka na biljku radi zaštite i gnojidbe.

#### 4.2. Rezultati analize produkata pirolize – biougljena

Biougljen nastao nakon pirolize rezidbenih ostataka obično je lagan i porozan. Uklanjanjem većine kisika iz biomase tijekom pirolize, značajno se povećava ogrjevna vrijednost u odnosu na lignoceluloznu biomasu što biougljenu daje potencijal kao vrijedno gorivo (Lange, 2007.).



Količina biougljena nakon pirolize biomase prikazana je na tablici 4. a najveća je bila kod marelice s 40,59 %. Za sve tri kulture preostao je značajan udio biougljena, te ga je zbog toga potrebno gledati kao produkt koji se treba iskoristiti, a ne kao nusprodukt ili otpad od pirolize.

*Tablica 4. Udio biougljena nakon pirolize biomase*

Parametri analize	Breskva	Nektarina	Marelica
<b>Udio (%)</b>	35,12	36,01	40,59

Usporedimo li dobivene količine biougljena s dobivenim rezultatima Bilandžije i sur. (2017.) za vinovu lozu od 31,45 %, smokvu od 25,28 % i maslinu od 30,88 %, možemo vidjeti da je biougljen nastao nakon pirolize breskve, nektarine i marelice vrlo visok, a naročito za breskvu, te je kao takav značajan za možebitno daljnje iskorištenje.

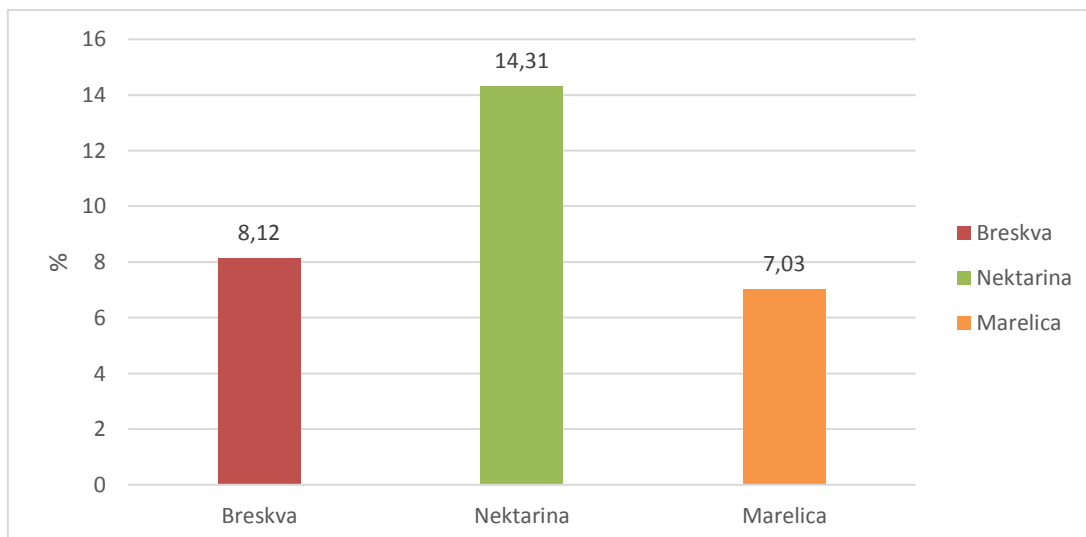
Tablica 5. prikazuje rezultate izvršenih analiza za biougljen koje su provedene kako bi se dobio uvid u energetska svojstva biougljena te njegovu potencijalnu korist kao poboljšivača tla. Osim analiza udjela pepela, fiksiranog ugljika, hlapivih tvari, gorivih tvari i koksa, analizirani su i maseni udjeli mikro i makroelemenata radi sastava biougljena.

*Tablica 5. Analiza fizikalno-kemijskih svojstava biougljena*

Parametri analize	Breskva	Nektarina	Marelica
<b>Pepeo (%)</b>	8,12	14,31	7,03
<b>Cfiksirani (%)</b>	62	53,82	52,45
<b>Hlapive tvari (%)</b>	29,88	31,87	40,52
<b>Gorive tvari (%)</b>	91,88	85,69	92,97
<b>Koks (%)</b>	70,12	68,13	59,48

#### **4.2.1. Udio pepela**

Udio pepela nakon spaljivanja biougljena kod breskve iznosio je 8,12 %, za nektarinu 14,31 % i za marelicu 7,03 %. Možemo reći da su navedeni rezultati povoljni usporedimo li ih s dobivenim podacima Bilandžije i sur. (2017.) za biougljen od rezidbenih ostataka vinove loze (9,00 %), badema (9,74 %) i smokve od čak 20,06 % pepela. Korisno je navesti i da su Orlović-Leko i sur. (2015.) za rezultate od pirolize ugljena kao goriva dobili 8,28 % pepela.



*Graf 10. Udio pepela u biogljenu*

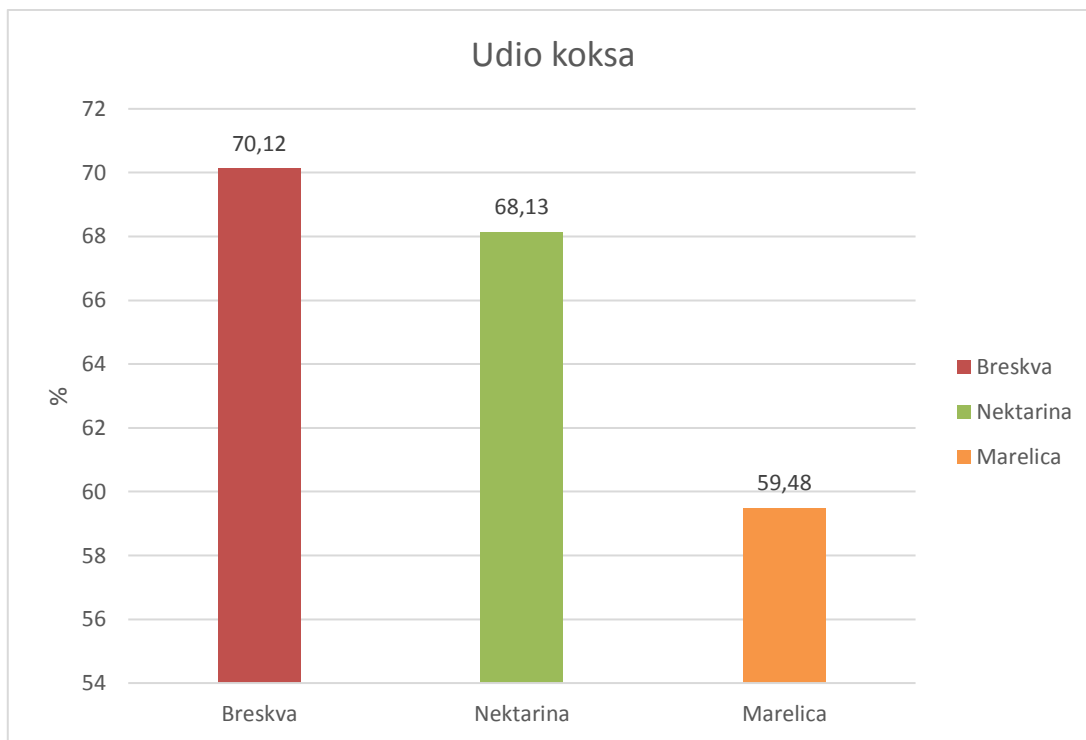
Udio pepela u biogljenu bio je veći nego kod biomase. Na grafu 10. je vidljivo da je udio pepela kod biogljena od nektarine znatno veći (14,31 %) od međusobno sličnih iznosa kod breskve i marelice od 8,12 % odnosno 7,03 %. Prema tome jedino nektarina ima nepovoljniji udio pepela.

#### **4.2.2. Sadržaj koksa u biogljenu**

Sadržaj koksa u biogljenu očekivano je znatno veći, nego u biomasi, čime se i znatno povećava njegova energetska vrijednost u odnosu na biomasu. Za biogljen od rezidbenih ostataka breskve dobiveno je 70,12 % koksa, za nektarinu 68,13 % i kod marelice 59,48 %.

Na grafu 11. su prikazani udjeli koksa u biogljenu i njihovi odnosi.

Bilandžija i sur. (2015.) su u svome istraživanju dobili rezultate od čak 91 % za biogljen vinove loze, 67,87 % za maslinu te 75,09 % za smokvu.

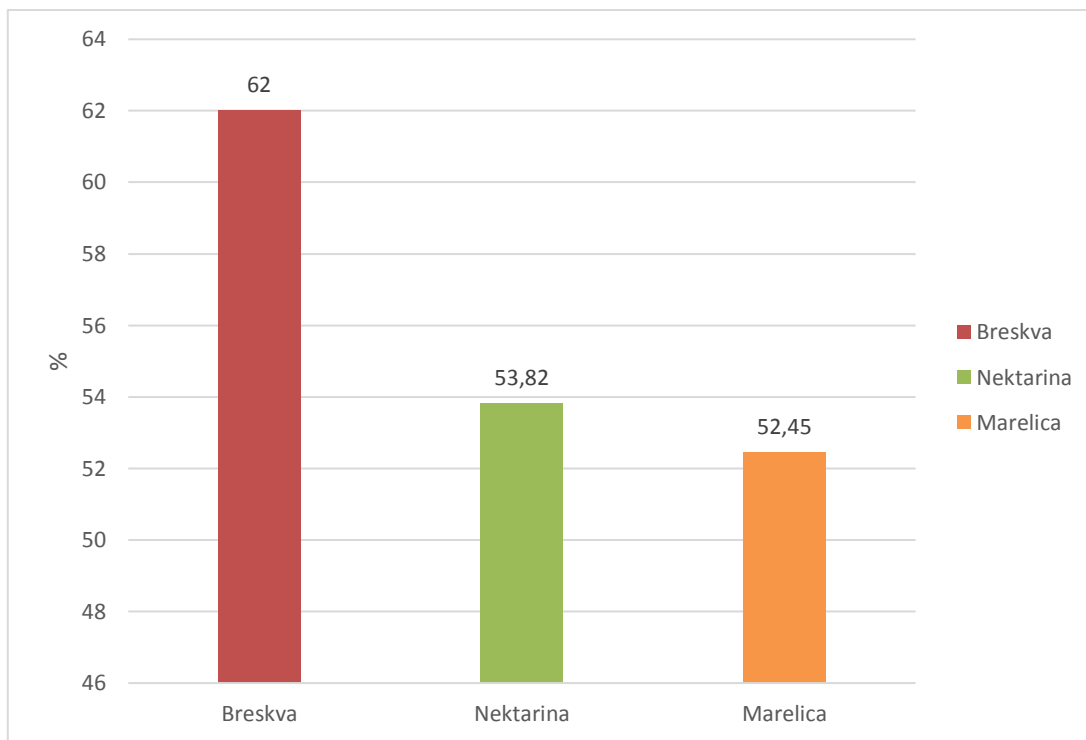


Graf 11. Udio koksa u biougljenu

#### 4.2.3. Udio fiksiranog ugljika u biougljenu

Na grafu 12. prikazane su dobivene vrijednosti za udjele fiksiranog ugljika u biougljenu, a one su iznosile za breskvu 62 %, za nektarinu 53,82 % te za marelicu 52,45 %. Usporedimo li isti parametar za biomasu, možemo vidjeti da su rezultati višestruko veći kod biougljena.

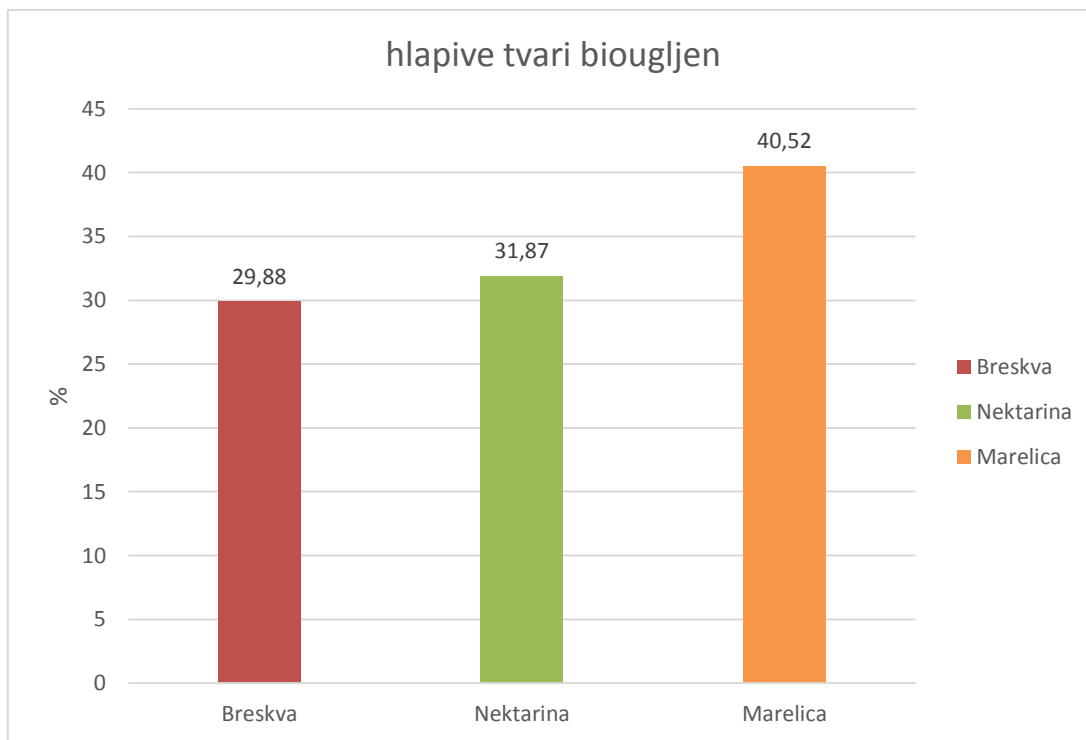
Rezultati su vrlo dobri, s energetskog aspekta, za biougljen, naročito za breskvu. Bilandžija i sur. (2015.) su za biougljen rezidbenih ostataka vinove loze dobili 64,56 % fiksiranog ugljika, te za smokvu 55,03 %. Prema literaturnim usporedbama ugljen sadrži 51,18 % fiksiranog ugljika u biougljenu (Orlović-Leko i sur., 2015.), dok ljuske lješnjaka 65,16 %, a koštice marelice 71,7 % (Ozcimen i Mericboyu, 2010.).



*Graf 12. Udio fiksiranog ugljika u biougljenu*

#### **4.2.4. Udio hlapivih tvari u biougljenu**

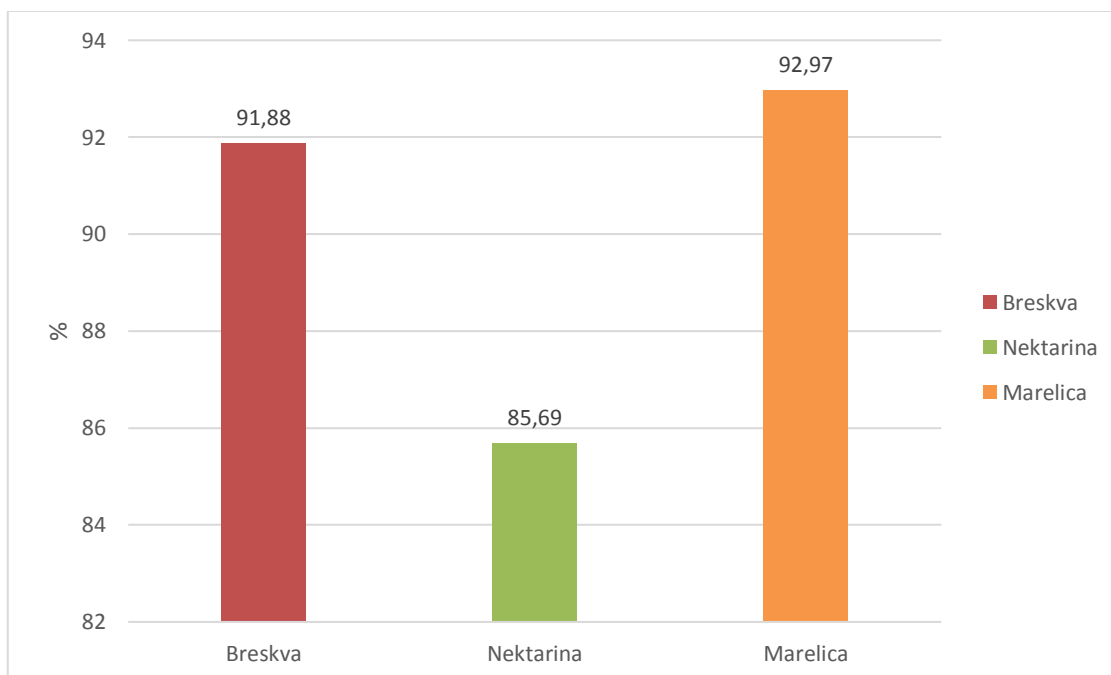
Graf 13. prikazuje rezultate udjela hlapivih tvari u biougljenu. Biougljen breskve je imao 29,88 %, nektarine 31,87 % i marelice 40,52 %. Biougljen ima očekivano znatno manji udio hlapivih tvari od biomase, a dobiveni podaci su usporedivi s literaturnim vrijednostima koje su dobili Bilandžija i suradnici (2017.) za vinovu lozu (26,44 %), maslinu (32,13 %) i smokvu (24,91 %). Biougljen rezidbenih ostataka marelice ima nešto viši udio u odnosu na breskvu i nektarinu. Biougljen nastao pirolizom ugljena ima 38,51 % hlapivih tvari što je manje od marelice.



*Graf 13. Udio hlapivih tvari u biougljenu*

#### 4.2.5. Udio gorivih tvari u biougljenu

Graf 14. prikazuje udjele gorivih tvari u biougljenu rezidbenih ostataka, a oni su iznosili 91,88 % kod breskve, 85,69 % kod nektarine i 92,97 % kod marelice.



*Graf 14. Udio gorivih tvari u biougljenu*

Usporedimo li rezultate s rezultatima za biomasu možemo vidjeti da su vrlo slične vrijednosti za sve tri kulture te povoljan udio gorivih tvari u biougljenu.

#### 4.2.6. Udio natrija, magnezija, kalija i kalcija u biougljenu

U tablici 6. te na grafu 15. prikazan je maseni sadržaj elemenata natrija, magnezija, kalija i kalcija u biougljenu.

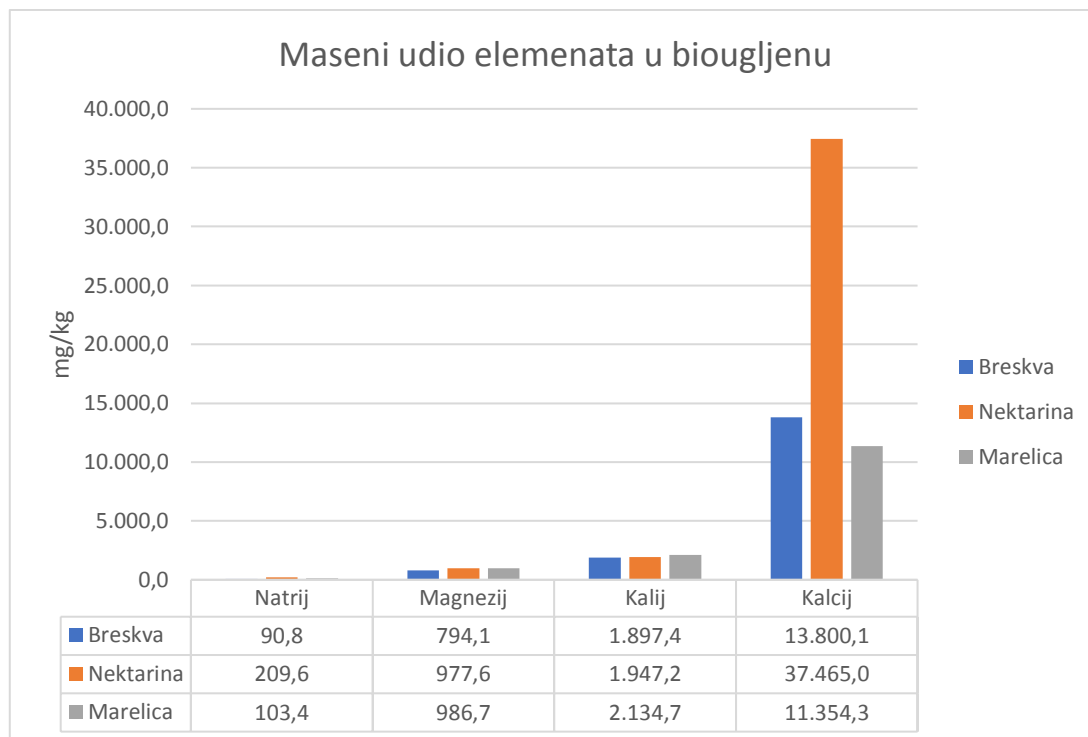
Tablica 6. Sadržaj elemenata natrija, magnezija, kalija i kalcija u biougljenu (mg/kg)

Element	Breskva	Nektarina	Marelica
Natrij	90,8	209,6	103,4
Magnezij	794,1	977,6	986,7
Kalij	1897,4	1947,2	2134,7
Kalcij	13800,1	37465	11354,3

Udjeli mikro i makro elemenata u biougljenu analizirani su kako bi se dobio uvid u elementarni sastav biougljena te njegova iskoristivost s obzirom na sastav i udjele elemenata, ali i utjecaj pojedinog elementa na ložišta tijekom spaljivanja.

Poželjno je da je udio natrija manji jer tijekom izgaranja može tvoriti sulfate (Khan i sur., 2009.). Rezultati za breskvu (90,8 mg/kg), nektarinu (209,6 mg/kg) i marelicu (103,4 mg/kg) su poprilično različiti te za marelicu malo povišeni dok za nektarinu vrlo visoki.

Možemo primijetiti vrlo visok sadržaj kalcija kod nektarine (37465 mg/kg), ali i visoki udjeli kalcija kod breskve i marelice, kao i kod analize biomase, te očiti utjecaj istih čimbenika na povećanu količinu kalcija u biougljenu kao i u biomasi. Pozitivna strana velike količine kalcija u biougljenu je ta što bi ga mogli gledati kao potencijal za gnojdbu tla s nedostatkom kalcija.



*Graf 15. Maseni udio elemenata u biogljenju*

Analizirani su i udjeli teških metala u biogljenju kako bi se moglo znati postoji li opasnost od negativnog utjecaja na okoliš od teških metala.

Bitno je da su maseni udjeli teških i toksičnih metala vrlo niski, u tragovima ili nisu detektirani kod nekih kultura što je zadovoljavajuća činjenica s obzirom na njihovu toksičnost i nepoželjna svojstva.

## 5. Zaključak

U okviru ovoga diplomskog rada provedeno je laboratorijsko istraživanje pirolize rezidbenih ostataka breskve, nektarine i marelice kao i nastaloga produkta – biougljena. Analizirane su karakteristike ulazne sirovine i karakteristike produkata pirolize.

Analiza ulazne sirovine pokazala je da razmatrane sirovine imaju različita svojstva važna za izgaranje. U konačnici najveću donju ogrjevnu vrijednost pokazala je sirovina breskve u iznosu od 16,86 MJ/kg, zatim slijedi nektarina s donjom ogrjevnom vrijednosti od 16,48 MJ/kg te marelica s donjom ogrjevnom vrijednosti od 16,32 MJ/kg. Ovi rezultati ukazuju kako ove sirovine imaju donje ogrjevne vrijednosti u rangu sličnih voćnih kultura kao što su kruška i jabuka, te ne zaostaju mnogo za energetskim kulturama kao što je *Miscanthus x giganteus*.

Rezultati produkata pirolize – biougljena ukazuju na vrlo kvalitetna fizikalno-kemijska i energetska svojstva biougljena koji svakako ima potencijal za iskorištavanje u poljoprivrednim i energetskim sustavima.

S obzirom na zasađene površine ovim kulturama u Republici Hrvatskoj, rezultati potiču na daljnje istraživanje načina kako iskoristiti ostatke na ekonomski i ekološki prihvatljive načine.



## 6. Popis literature

1. Antonović A., Krička T., Matin A., Jurišić V., Bilandžija N., Voća N., Stanešić J. (2016.): Biochar quantification and its properties in relation to the raw material. Proceedings . 51st Croatian and 11th International Symposium on Agriculture. Opatija. Croatia (445-449)
2. Bardestani S., Kaliaguine, S. (2018): Steam activation and mild air oxidation of vacuum pyrolysis biochar. *Biomass and Bioenergy* 108:101-112
3. Bilandžija N., Jurišić V., Matin A., Krička T., Grubor M., Antonović A., Voća N., Slipčević D. (2017): Proliza orezanih ostataka važnijih mediteranskih voćnih kultura - energetska karakterizacija biougljena. 52nd Croatian and 12th International Symposium on Agriculture. Dubrovnik. 632-636
4. Bilandžija N., Voća N., Jelčić B., Jurišić V., Matin A., Grubor M., & Krička T. (2018): Evaluation of Croatian agricultural solid biomass energy potential. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 93, 225–230. doi:10.1016/j.rser.2018.05.040
5. Bilandžija N., Jurišić V., Voća N., Leto J., Matin A., Sito S., Krička T. (2016.): Combustion properties of *Miscanthus x giganteus* biomass – optimization of harvest time, *Journal of the Energy Institute* (2016), doi: 10.1016/j.joei.2016.05.009.
6. 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*, 292-298
7. Cuthbertson D., Berardi, U., Briens C., Berruti F. (2019.): Biochar from residual biomass as a concrete filler for improved thermal and acoustic properties. *Biomass and Bioenergy* 120 (2019) 77–83
8. Gaber M., Handlos, M., Metschina C. (2014.): Priručnik o biomasi. <http://www.biomassstradecentreii.eu/Biomass-Trade-Centrell/>
9. Garcia R., Pizarro C., Lavin A. G., Bueno J. L. (2012): Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. *Bioresource Technology* Volume 103, Issue 1, January 2012, Pages 249-258
10. Glassman I. (2008.): *Combustion*. Elsevier Inc. San Diego. USA.
11. Hamedani R. S., Colantoni A., Gallucci F., Salerno M., Silvestri C., Villarini, M.: Comparative energy and environmental analysis of agro-pellet production from orchard woody biomass. *Biomass and bioenergy* 129 (2019)
12. Hameed S., Sharma A., Pareek V., Wu H., Yu Y. (2019.): A review on biomass pyrolysis models: Kinetic, network and mechanistic models. *Biomass and Bioenergy*, Volume 123, April 2019
13. Hodgson E. M., Fahmi R., Yates N., Barraclough T., Shield I., Allison G., Bridgwater A. V., Donnison I. S. (2010). *Miscanthus* as a feedstock for fast-pyrolysis: Does agronomic treatment affect quality? *Bioresource Tehnology*, 101: 6185-6191.

14. Jurišić V., Voća N., Bilandžija N., Krička T., Antonović A., Grubor M., Matin A., Kontek M. (2017). Pirolitička svojstva važnijih energetske kulture u RH. 52st Croatian and 12th International Symposium on Agriculture, Dubrovnik, 651-655.
15. Khan A. A., de Jong W., Jansens P. J., Spliethoff H. (2009). Biomass Combustion in Fluidized Bed Boilers: Potential Problems and Remedies. *Fuel Process. Technol.*, 90: 21-50.
16. Klason T., Bai X.S. (2007.): Computational study of the combustion process and NO formation in a small-scale wood pellet furnace. *Fuel* 86 (2007) 1465–1474
17. Kontek M. (2016). Pirolitička svojstva važnijih poljoprivrednih energetske kulture. Diplomski rad. Agronomski fakultet Zagreb.
18. Laird D. A., Brown R. C., Amonette J. E., Lehmann J. (2009.): Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar.
19. Lange J. P. (2007): Lignocellulose conversion: an introduction to chemistry, process and economics, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 1:39-48
20. Matin A., Krička T., Jurišić V., Bilandžija N., Voća N., Mrkšić J. (2013). Energetska iskoristivost ljuške oraha i lješnjaka. 48th Croatian and 8th International Symposium on 37 Agriculture, Dubrovnik, 836-840.
21. McKendry P. (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology* 83, 37-46
22. McKendry P. (2002). Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource Technology* 83, 47-54
23. Mechler M. A. A., Jiang R. W., Silverthorn T.K., Oelbermann M.(2018): Impact of biochar on soil characteristics and temporal greenhouse gas emissions: A field study from southern Canada. *Biomass and Bioenergy* 118 (2018) 154-162
24. Muscat A., de Olde E.M., de Boer I.J.M., Ripoll-Bosch R. (2019.): The battle for biomass: A systematic review of food-feed-fuel competition. *Global Food Security* 100330
25. Nunes L.J.R., Causer T.P., Giolkosz D.(2020.): Biomass for energy: A review on supply chain management models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 120 (2020) 109658
26. Obernberger I., Thek G. (2004.): Physical characterization and chemical composition of densities biomass fuels with regard to their combustion behavior. *Biomass Bioenerg* 27: 653-669.
27. Orlović-Leko P., Trkmić M., Galić I, Bakija A. (2015): Emisijski faktori CO2 ugljena. *Kem. Ind.* 64(3-4): 143–149
28. Ozcimen D. i Mericboyu E.A. (2010). Characterization of biochar and bio-oil samples obtained from carbonization of various biomass materials. *Renewable Energy*. 35: 1319–1324.
29. Poore J., Nemecek, T. (2018.): Reducing food's environmental impacts through producers and consumers. *Science* 360, 987–992.
30. Saidura R., Abdelaziza E. A., Demirbasb A., Hossaina M.S., Mekhilefc S. (2010): A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 2262–2289

31. Regea (2008.): Priručnik o gorivima iz drvne biomase. Regionalna energetska agencija Sjeverozapadne Hrvatske.
32. Sušnik H., Benković Z. (2007): Energetska strategija republike Hrvatske u kontekstu održivog razvitka šumarstva i poljoprivrede. „Obnovljivi izvori energije u republici Hrvatskoj“ – Zbirka radova
33. Vanloo S., Koppejan J. (2002). Handbook of biomass combustion and co-firing. Twente University Press. Netherlands
34. Vassilev S. V., Baxter D., Andersen L. K., Vassileva C. G. (2013.): An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. Fuel 105 (2013) 40–76
35. Zakon o obnovljivim izvorima energije i visokoučinkovitoj kogeneraciji: NN 100/15, 123/16, 131/17, 111/18 na snazi od 20.12.2018.

Direktive:

1. Direktiva (EU) 2018/2001 europskog parlamenta i vijeća od 11. prosinca 2018. o promicanju uporabe energije iz obnovljivih izvora (preinaka)

## **7. Korištene internetske stranice**

1. <https://www.zakon.hr/z/827/Zakon-o-obnovljivim-izvorima-energije-i-visokou%C4%8Dinkovitoj-kogeneraciji>
2. <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=61790> (19.5.2020.)

## Prilog – popis slika, tablica i grafova

### Popis slika

Slika 1. Usitnjena biomasa rezidbenih ostataka nektarine prosijana kroz sita.....	3
Slika 2. Laboratorijski mlin korišten za usitnjavanje rezidbenih ostataka .....	5
Slika 3. Laboratorijsko sito korišteno za odvajanje frakcija određenih veličina .....	6
Slika 4. Sušnica za sušenje uzoraka .....	6
Slika 5. i 6. Mufolna peć za određivanje sadržaja pepela i koksa .....	7
Slika 7. CHNS analizator .....	8
Slika 8. Adijabatski kalorimetar .....	10
Slika 9. Atomski apsorpcijski spektrometar.....	10
Slika 10. Laboratorijska aparatura za proces pirolize .....	11

### Popis tablica

Tablica 1. Udjeli celuloze, hemiceluloze i lignina u biomasi analiziranih kultura.....	20
Tablica 2. Gornje i donje ogrjevne vrijednosti rezidbenih ostataka za breskvu, nektarinu i marelicu (MJ/kg) .....	21
Tablica 3. Maseni udjeli elemenata natrija, magnezija, kalija i kalcija u biomasi .....	22
Tablica 4. Udio biougljena nakon pirolize biomase .....	23
Tablica 5. Analiza fizikalno-kemijskih svojstava biougljena.....	23
Tablica 6. Sadržaj elemenata natrija, magnezija, kalija i kalcija u biougljenu (mg/kg) .....	28

### Popis grafova

Graf 1. Udio vlage u biomasi breskve, nektarine i marelice .....	13
Graf 2. Udio pepela nakon spaljivanja biomase.....	14
Graf 3. Udio koksa u biomasi .....	15
Graf 4. Udio fiksiranog ugljika u sastavu biomase rezidbenih ostataka breskve, nektarine i marelice .....	16
Graf 5. Udio hlapivih tvari u sastavu biomase rezidbenih ostataka breskve, nektarine i marelice .....	17
Graf 6. Sadržaj gorivih tvari u biomasi analiziranih voćnih vrsta .....	18
Graf 7. Maseni udio ugljika, vodika, dušika i sumpora u biomasi rezidbenih ostataka .....	18
Graf 8. Udio strukturalnih komponenti, celuloze, hemiceluloza i lignina u sastavu rezidbenih ostataka breskve, nektarine i marelice .....	20
Graf 9. Maseni udio elemenata natrija, magnezija, kalija i kalcija u biomasi .....	22
Graf 10. Udio pepela u biougljenu .....	24
Graf 11. Udio koksa u biougljenu .....	25
Graf 12. Udio fiksiranog ugljika u biougljenu .....	26
Graf 13. Udio hlapivih tvari u biougljenu .....	27

Graf 14. Udio gorivih tvari u biougljenu.....	27
Graf 15. Maseni udio elemenata u biougljenu .....	29

## **Životopis**

Tin Herenčić je rođen u Zagrebu 25. srpnja 1991. godine. Završio je srednju školu Prirodoslovnu školu Vladimira Preloga u Zagrebu 2010. godine. 2016. godine završava preddiplomski sveučilišni studij Sveučilišta u Zagrebu na Agronomskom fakultetu.

Od stranih jezika zna engleski u govoru i pismu na razini C2.

U slobodno vrijeme rekreativno se bavi tenisom, malim nogometom i izletima u prirodu.