Iskoristivost rezidbenih ostataka važnijih mediteranskih voćnih vrsta u procesu pirolize

Pavičić, Fabian

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:204:344378

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository Faculty of Agriculture University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

AGRONOMSKI FAKULTET

ISKORISTIVOST REZIDBENIH OSTATAKA VAŽNIJIH MEDITERANSKIH VOĆNIH VRSTA U PROCESU PIROLIZE

DIPLOMSKI RAD

Fabian Pavičić

Zagreb, veljača, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

AGRONOMSKI FAKULTET

Diplomski studij:

Agroekologija MS - Agroekologija

ISKORISTIVOST REZIDBENIH OSTATAKA VAŽNIJIH MEDITERANSKIH VOĆNIH VRSTA U PROCESU PIROLIZE

DIPLOMSKI RAD

Fabian Pavičić

Mentor: doc. dr. sc. Vanja Jurišić

Zagreb, veljača, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

IZJAVA STUDENTA
O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Ja, **Fabian Pavičić**, JMBAG 0178097107, rođen 08.05.1994. u Sisku, izjavljujem da sam samostalno izradila/izradio diplomski rad pod naslovom:

ISKORISTIVOST REZIDBENIH OSTATAKA VAŽNIJIH MEDITERANSKIH VOĆNIH VRSTA U PROCESU PIROLIZE

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 studenta/ice **Fabian Pavičić**, JMBAG 0178097107, naslova

ISKORISTIVOST REZIDBENIH OSTATAKA VAŽNIJIH MEDITERANSKIH VOĆNIH VRSTA U PROCESU PIROLIZE

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____ , dana _____ .

Povjerenstvo:			potpisi:
1	doc.dr.sc. Vanja Jurišić	mentor	_____
2	izv.prof.dr.sc. Martina Skendrović Babojelić	član	_____
3	doc.dr.sc. Ana Matin	član	_____

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 koja mi je ustupila svu potrebnu literaturu i pomogla svojim savjetima pri izradi diplomskog rada. Veliko hvala mag. ing. Mateji Grubor na izdvojenom vremenu i pomoći koju mi je pružila u laboratoriju prilikom provedenih istraživanja. Također hvala članovima povjerenstva doc. dr. sc. Ani Matin i izv. prof. dr. sc. Martini Skendrović Babojelić na savjetima i pomoći pri izradi diplomskog rada.

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 ... 1
1.1. Cilj istraživanja ... 2
2. Pregled literature ... 3
2.1. Obnovljivi izvori energije - definicija, prednosti i nedostaci ... 3
2.2. Obnovljivi izvori energije - osvrt na Republiku Hrvatsku i Europsku uniju ... 4
2.3. Biomasa - definicija, podjela, prednosti i nedostaci, energetski resursi biomase u Republici Hrvatskoj ... 9
2.4. Pretvorba biomase u energiju ... 12
2.5. Rezidbeni ostaci ... 14
2.5.1. Rezidbeni ostaci u Republici Hrvatskoj sa naglaskom na badem, maslinu i smokvu ... 15
2.5.2. Elektrana Fiusis - primjer dobre prakse ... 17
2.6. Badem, maslina i smokva ... 20
2.6.1. Badem ... 20
2.6.2. Maslina ... 20
2.6.3. Smokva ... 21
2.7. Proces pirolize ... 22
2.7.1. Biougljen ... 23
3. Materijali i metode ... 24
3.1. Materijali ... 24
3.1.1. Primorski ... 24
3.1.2. Oblica ... 24
3.1.3. Petrovača bijela ... 25
3.2. Metode ... 25
3.2.1. Priprema uzoraka - mljevenje i prosijavanje ... 26
3.2.2. Sadržaj vode ... 27
3.2.3. Udio pepela ... 27
3.2.4. Udio koksa ... 28
3.2.5. Udio fiksiranog ugljika ... 29
3.2.6. Hlapive tvari ... 29
3.2.7. Ukupni ugljik, dušik, vodik i sumpor ... 29
3.2.7.1. Udio kisika ... 30
3.2.8. Utvrđivanje ogrjevnih vrijednosti ... 30
3.2.8.1. Gornja ogrjevna vrijednost ... 31
3.2.8.2. Donja ogrjevna vrijednost ... 31
3.2.9. Sadržaj makroelemenata i mikroelemenata ... 31
3.2.10. Utvrđivanje lignoceluloznog sastava ... 32
3.2.11. Piroliza ... 32
4. Rezultati i rasprava ... 34
4.1. Rezultati analiza sastava biomase istraživanih voćnih vrsta ... 34
4.1.1. Sadržaj vode ... 34
4.1.2. Udio pepela ... 36

4.1.3. Udio koksa ... 37
4.1.4. Sadržaj fiksiranog ugljika ... 38
4.1.5. Sadržaj hlapivih tvari ... 39
4.1.6. Gorive tvari ... 41
4.1.6.1. Sadržaj ugljika ... 41
4.1.6.2. Sadržaj vodika ... 42
4.1.6.3. Sadržaj kisika ... 42
4.1.6.4. Sadržaj sumpora i dušika ... 43
4.1.7. Lignocelulozni sastav ... 44
4.1.8. Ogrjevna vrijednost ... 45
4.1.8.1. Gornja ogrjevna vrijednost ... 45
4.1.8.2.Donja ogrjevna vrijednost ... 46
4.1.9. Sadržaj makroelemenata ... 46
4.2. Rezultati analiza udjela produkata pirolize - biougljena i bioulja ... 48
4.3. Rezultati analiza sastava pirolizom dobivenog biougljena ... 49
4.3.1. Udio pepela ... 49
4.3.2. Udio koksa ... 50
4.3.3.Fiksirani ugljik ... 51
4.3.4.Hlapive tvari ... 52
4.3.5.Ogrjevna vrijednost ... 53
4.3.6.Makro i mikroelementi ... 54
5. Mogućnosti proizvodnje biougljena iz rezidbenih ostataka badema, masline i smokve u Republici Hrvatskoj ... 56
6. Zaključak ... 59
7. Popis literature ... 61

Sažetak

Diplomskog rada studenta **Fabiana Pavičića**, naslova

ISKORISTIVOST REZIDBENIH OSTATAKA VAŽNIJIH MEDITERANSKIH VOĆNIH VRSTA U PROCESU PIROLIZE

Posljednjih godina, istraživanja su pokazala pozitivne učinke upotrebe poljoprivrednih ostataka u svrhu proizvodnje energije. Iskorištenje rezidbenih ostataka poljoprivrednih kultura može biti od velikog značaja za energetsku održivost i očuvanje okoliša. Rezidbeni ostaci imaju potencijal u vidu proizvodnje energije i proizvoda dodane vrijednosti, kako s aspekta neposrednog izgaranja, tako i s aspekta procesa pirolize. Piroliza je termokemijski proces pretvorbe biomase i ostalih organskih materijala u toplinsku i električnu energiju te visokovrijedna tekuća i plinovita goriva.

Cilj rada je bio istražiti energetska svojstva rezidbenih ostataka važnijih mediteranskih voćnih vrsta - badem, maslina, smokva te utvrditi njihovu primjenjivost u procesima neposrednog izgaranja i pirolize.

Rezultati analiza pokazali su određene varijacije između parametara koji utječu na energetsku iskoristivost odnosno niskog sadržaja vode i pepela, visokog sadržaja koksa te visoke gornje ogrjevne vrijednosti. Za rezidbene ostatke badema dobivene su prosječne vrijednosti za sadržaj vode 33,16 %, pepela 8,62 %, koksa 17,35 % dok je gornja ogrjevna vrijednost iznosila 16,58 %. Za rezidbene ostatke masline dobivene su prosječne vrijednosti za sadržaj vode 33,56 %, pepela 5,68 %, koksa 12,96 % dok je gornja ogrjevna vrijednost iznosila 19,63 %. Za rezidbene ostatke smokve dobivene su prosječne vrijednosti za sadržaj vode 57,38 %, pepela 7,35 %, koksa 11,43 % dok je gornja ogrjevna vrijednost iznosila 16,72 %. Udio biougljena u ukupnim produktima pirolize istraživanih voćnih vrsta iznosio je 44,01 % (badem), 44,96 % (maslina) i 35,27 % (smokva).

Sukladno dobivenim rezultatima, može se zaključiti kako su važnije mediteranske voćne vrste, konkretno badem (sorta *"Primorski"*), maslina (sorta *"Oblica"*) i smokva (sorta *"Petrovača bijela"*) - pogodne sirovine za dobivanje energije putem procesa pirolize.

Ključne riječi: rezidbeni ostaci, važnije mediteranske voćne vrste, badem, maslina, smokva, neposredno izgaranje, piroliza

Summary

Of the master's thesis - student **Fabian Pavičić**, entitled

UTILIZATION OF PRUNING RESIDUES OF THE MOST IMPORTANT MEDITERRANEAN FRUIT SPECIES VIA PYROLYSIS

In recent years, studies have shown the positive effects of using agricultural residues to produce energy. The use of pruning residues can be of great importance for energy sustainability and the environment protection. Pruning residues have potential for energy and value-added products' via direct combustion and pyrolysis process. Pyrolysis is a thermochemical process that includes conversion of biomass and other organic materials into therma and electrical energy, as well as valueablee liquid and gaseous fuels.

The objective of this reasearch was to investigate the energy properties of pruning residues of the most important Mediterranean fruit species - the almond tree (*"Primorski"*), the olive tree (*"Oblica"*) and the fig tree (*"Petrovača bijela"*), and to determine their use in the processes of direct combustion and pyrolysis.

The results of the analysis showed certain variations between parameters that affect the energy utilization, in other words the low water and ash content, high coke content and the high calorific value. The pruning residues of the almond tree averaged 6,49 % for water, 8,62 % for ash and 17,35 % for coke content, while the upper calorific value was 16,58 %. For the pruning residues of the olive tree the average values were 7,29 % for the water, 5,68 % for the ash and 12,96 % for the coke content, while the upper calorific value was 19,63 %. For the fig tree pruning residues the obtained average values were 3,81 % for the water, 7,35 % for the ash and 11,43 % for the coke content, while the upper calorific value was 16,72 %. The share value of biochar in the total pyrolysis products of the researched fruit species were 44,01 % for the almond tree, 44,96 % for the olive tree and 35,27 % for the fig tree.

It was proven that the Mediterranean fruit species - almond (*"Primorski"*), olive (*"Oblica"*) and fig (*"Petrovača bijela"*) are suitable raw materials for gaining energy through the pyrolysis process.

Keywords: pruning residues, Mediteranean fruit species, almond, olive, fig, direct combustion, pyrolysis

1. Uvod

Pod pojmom neobnovljivih izvora energije podrazumijevaju se svi prirodni izvori koji nastaju uslijed dugotrajnih prirodnih procesa te nisu obnovljivi tj. njihove zalihe su ograničene i nalaze se u nedostatnim količinama u odnosu na potrebe čovjeka. Fosilna goriva zauzimaju najveći udio u neobnovljivim izvorima energije, a obuhvaćaju ugljen, naftu i prirodni plin (McKendry, 2002). Fosilna goriva su najtraženija primarna energija u svijetu, trenutno čine oko 86 % globalne potražnje, no za očekivati je porast tog udjela s vremenom (Abas i sur. 2015).

Jedan od najvećih problema današnjice, globalno zatopljenje, uzrokovano je nusproduktom neobnovljivih izvora energije, a to je stakleнički plin ugljikov dioksid ili CO_2 (Foster i sur. 2017). Korištenjem fosilnih goriva oslobađaju se emisije stakleničkih plinova koje pospješuju klimatske promjene, odnosno utječu na porast temperature, otapanje ledenjaka i podizanje razine mora (Magaš, 2014). Nekontrolirano i intenzivno korištenje fosilnih izvora energije sa naglaskom na izgaranje fosilnih energenata koje je okarakterizirano kao jedan od najznačajnijih izvora onečišćenja okoliša rezultiralo je brojnim ekološkim posljedicama (Nacionalni energetski program, 1998).

Uslijed smanjenja zaliha neobnovljivih izvora energije te konstantnom povećanju cijena fosilnih goriva, u narednim godinama se očekuje povećani rast proizvodnje i potrošnje obnovljivih izvora energije kao sigurnih, održivih i kontinuiranih na globalnoj razini (Tomić i sur. 2008; Van Dam i sur. 2007; Višković, 2009). Imajući na umu sve negativne strane neobnovljivih izvora energije, moderno društvo se sve više počinje okretati alternativnim obnovljivim izvorima energije (Vassilev i sur. 2010). Obnovljivi izvori energije predstavljaju energetske resurse koji se koriste za proizvodnju električne odnosno toplinske energije, a to su prije svega: biomasa, energija Sunca, energija vjetra, geotermalna energija i vodne snage čije zalihe su dostatne jer se obnavljaju prirodnim procesima (Herzog i sur. 2001).

Najveći udio potrošene zelene energije proizlazi iz biomase (AEBIOM, 2013). Biomasa podrazumijeva sve biorazgradive tvari biljnog i životinjskog porijekla, dobivene od ostataka drvne biomase, ostataka poljoprivredne proizvodnje, industrije i organskog otpada (Krička i sur. 2006). Uz pomoć modernih tehnologija iskorištava se za dobivanje električne i toplinske energije te tekućih i plinovitih goriva, a uz to se zbrinjava na ekološki prihvatljiv način (Jurišić i sur. 2016) Mnogo je pažnje usmjereno na prepoznavanje prikladne vrste biomase koja može pružiti zadovoljavajuće energetske rezultate (Nanda i sur. 2013).

Poljoprivredna biomasa se pokazala kao potencijalno dobra sirovina za proizvodnju energije i dobivanje goriva. Može se podijeliti na biomasu ratarske proizvodnje, biomasu voćarsko-vinogradske proizvodnje, biomasu iz prerade i dorade poljoprivrednih sirovina u prehrambenoj industriji, biomasu iz povrćarstva i ukrasne hortikulture, biomasu stočarske proizvodnje te biomasu kultura za proizvodnju energije (Bilandžija i sur. 2014.)

Rezidbeni ostaci su također poljoprivredna biomasa, ubrajaju se u biomasu voćarsko-vinogradarske proizvodnje. Ostaci dobiveni nakon poljoprivredne proizvodnje, značajan su energetski potencijal te su dostupni po razmjerno niskim cijenama. Upotreba rezidbenih ostataka za rezultat ima višebrojne pozitivne učinke poput proizvodnje toplinske i električne energije, adekvatno zbrinjavanje otpada, zaštita okoliša, primjena obnovljivih izvora energije te smanjenje uništavanja ovog oblika biomase putem spaljivanja u polju (Matin i sur. 2013). Uzgoj badema, masline i smokve kao važnijih mediteranskih voćnih vrsta u Republici Hrvatskoj posljednjih godina postaje sve unosniji, zahvaljujući odgovarajućim agroklimatskim i agrotehničkim uvjetima. Rezidbeni ostaci se javljaju kao nusproizvod u velikim količinama, što pridonosi značajnom energetskom potencijalu za proizvodnju biomase u Republici Hrvatskoj.

1.1. Cilj istraživanja

Cilj ovog rada bio je istražiti mogućnost korištenja rezidbenih ostataka važnijih mediteranskih voćnih vrsta - badema, masline i smokve procesom pirolize i to:

- Istražiti energetska svojstva rezidbenih ostataka važnijih mediteranskih voćnih vrsta - badema (*"Primorski"*), masline (*"Oblica"*) i smokve (*"Petrovača bijela"*);
- Utvrditi primjenjivost sirovina u procesima neposrednog izgaranja i pirolize;
- Usporediti i interpretirati dobivene podatke.

2. Pregled literature

2.1. Obnovljivi izvori energije - definicija, prednosti i nedostaci

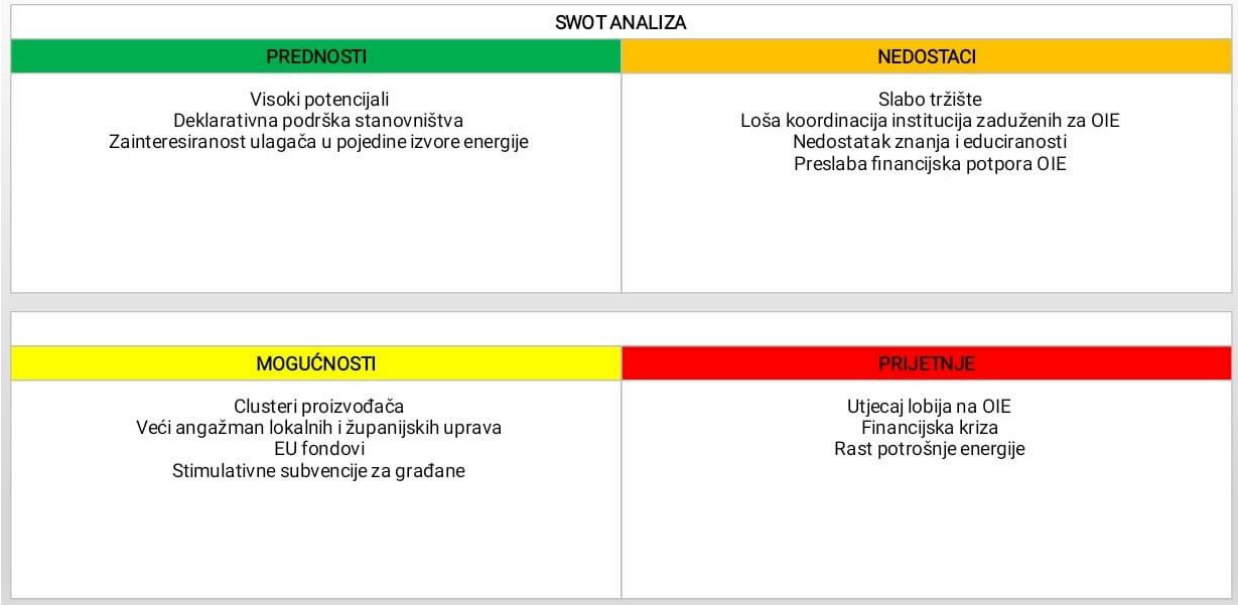
Obnovljivi izvori energije se po "Zakonu o energiji" (NN 120/12) definiraju kao: „izvori energije koji su sačuvani u prirodi i obnavljaju se u cijelosti ili djelomično".

Prednosti obnovljivih izvora energije su sljedeće: prosječni dotok se svake godine ponavlja, bez smanjenja - barem za ljudskog poimanja vremena. Obnovljivost osigurava neprekidnu opskrbu dovoljnim količinama energije i na taj način se osigurava energetska neovisnost. Samim time dolazi do smanjenja korištenja fosilnih goriva i ovisnosti o uvozu. Ne predstavljaju nikakvu opasnost po okoliš. Otvaraju mogućnost novih radnih mjesta, dolazi do razvoja novih tehnologija te unaprjeđenja gospodarstva. Shodno tome, povećava se konkurentnost na tržištu, poboljšava ekonomska stabilnost i postiže energetski održiv sustav (Čakija, 2007; Djukic i sur. 2012).

Osim prednosti, postoje i nedostaci. Obnovljivi izvori energije kao novitet u svijetu su skupa investicija. Nisu još u potpunosti dokučeni, dostupnost ili površinska distribucija nije ravnomjerno raspoređena, postojane su oscilacije u samom dotoku energije, iskorištenje i proizvodnja energije su male. Nisu na raspolaganju u korisnom obliku (Šljivac i Šimić, 2009).

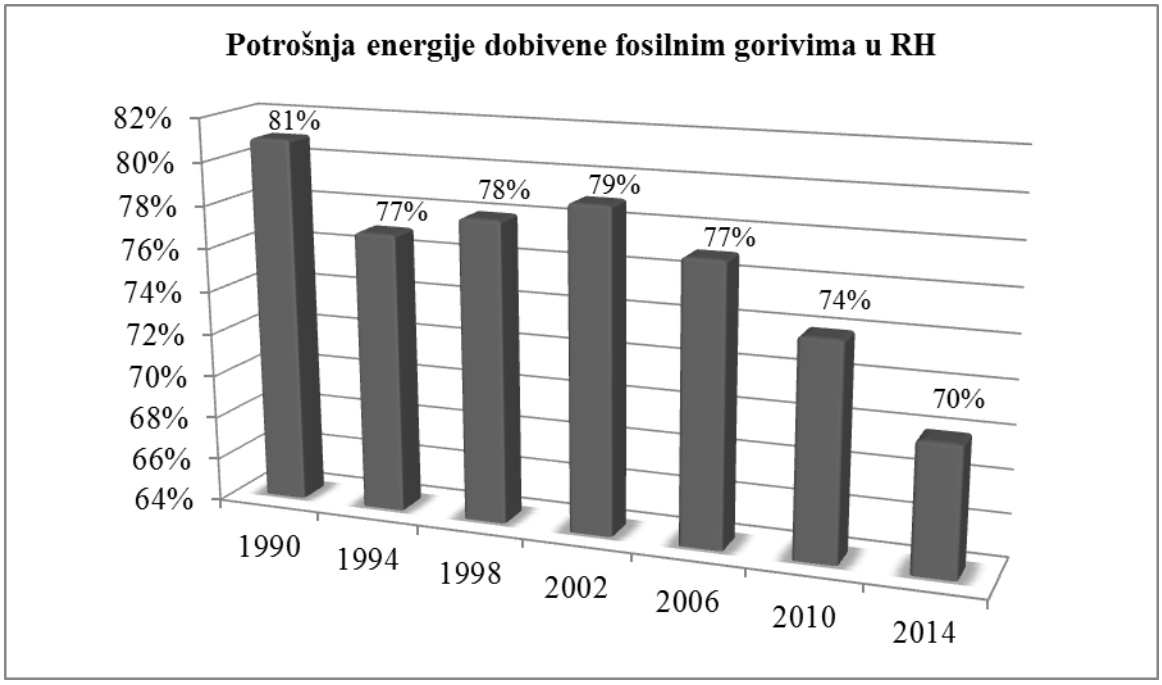
2.2. Obnovljivi izvori energije - osvrt na Republiku Hrvatsku i Europsku uniju

Republika Hrvatska zbog svoje lokacije i agroklimatoloških uvjeta ima velik potencijal za iskorištenje obnovljivih izvora energije te se kao takva odlučila za razvoj strategije energetskog razvoja s načelima održivog razvoja. Razvoj tehnologija se očituje u upotrebi sustava distribuirane proizvodnje energije malih hidroelektrana, sunčevih kogeneracija, energije vjetra u vjetroelektranama i biomase. Prema preuzetim podatcima iz Nacionalnog akcijskog plana Republike Hrvatske u razdoblju od 2009-2014. god., vidljivo je da su fosilna goriva u silaznom trendu (Graf 1). Udio sirove nafte je smanjen s 13,1 % na 10,4 %, a udio prirodnog plina je također u silaznom trendu s 36,9 % na 24,8 %. U isto vrijeme udio obnovljivih izvora energije je u uzlaznom trendu (Graf 2). Udio obnovljivih izvora energije (energija vjetra, energija sunca, geotermalna energija, bioplin i biodizel) povećan je na 4,4 %. Udio vodnih snaga je povećan s 28,6 % na 36,5 %, a udio biomase s 20,7 % na 23,7 %. Od 2013. do 2014. god. ostvareno je najveće povećanje proizvodnje za obnovljive izvore energije te je iznosilo 38,8 %. Hidrološke prilike su 2014. god. bile zadovoljavajuće pa se bilježi rast energije vodnih snaga za 4,48 % (Nacionalni akcijski plan za obnovljive izvore energije do 2020. godine, 2013). Iz navedenog je vidljivo da stanje obnovljivih izvora energije u Republici Hrvatskoj posebno zadovoljava na području vodenih snaga tj. hidroelektrana (Potočnik, 2002). No, podatak iz 2017. god. govori da je najviše električne energije (117,571.043 kWh) proizvedeno od strane vjetroelektrana (HROTE, 2016). Slika 1 prikazuje swot analizu korištenja obnovljivih izvora energije na području Republike Hrvatske.



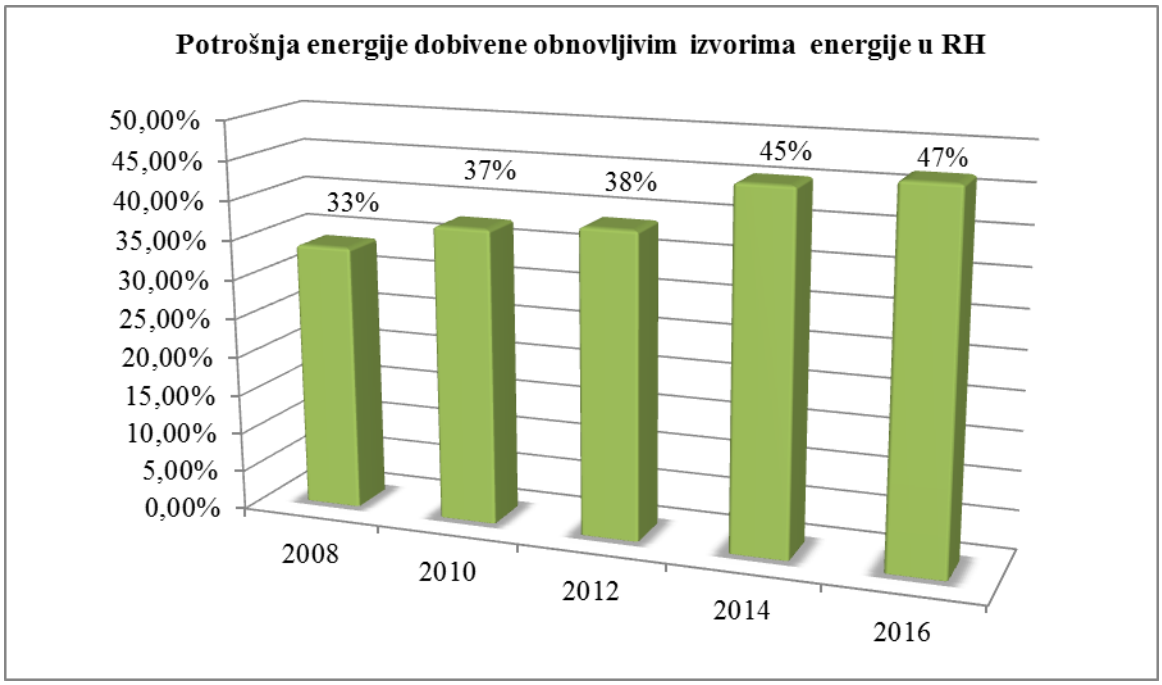
Slika 1. SWOT analiza obnovljivih izvora energije u RH

(Izvor: Šimleša i sur. 2009)



Graf 1. Prikaz potrošnje energije dobivene fosilnim gorivima u RH u razdoblju od 1990-2014. god.

(Izvor: http://www.worldbank.org/)



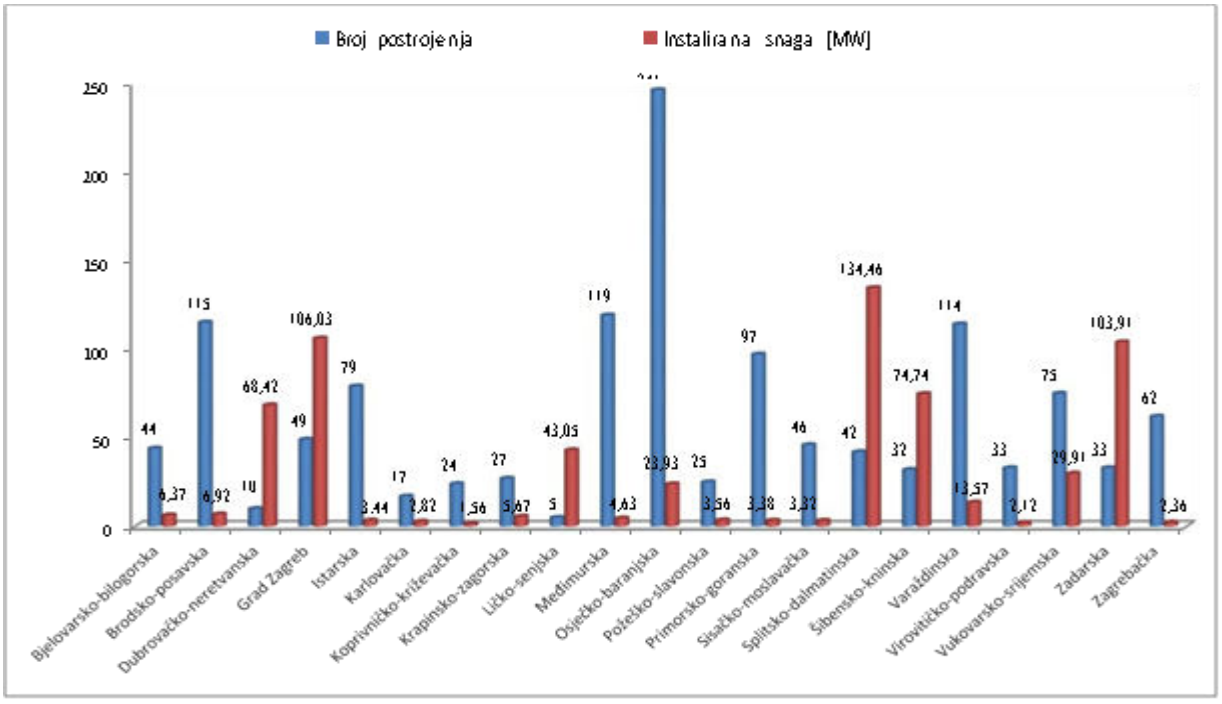
Graf 2. Prikaz potrošnje energije dobivene obnovljivim izvorima energije u RH u razdoblju od 2008-2016. god.

(Izvor: https://www.statista.com/)



Slika 2. Izgrađene elektrane na obnovljive izvore energije u RH

(Izvor: Ivanović i Glavaš, 2013.)



Graf 3**.** Broj postrojenja i instaliranih kapaciteta u sustavu poticanja obnovljivih izvora energije u RH

(Izvor: HROTE, Godišnji izvještaj za 2016. god.)

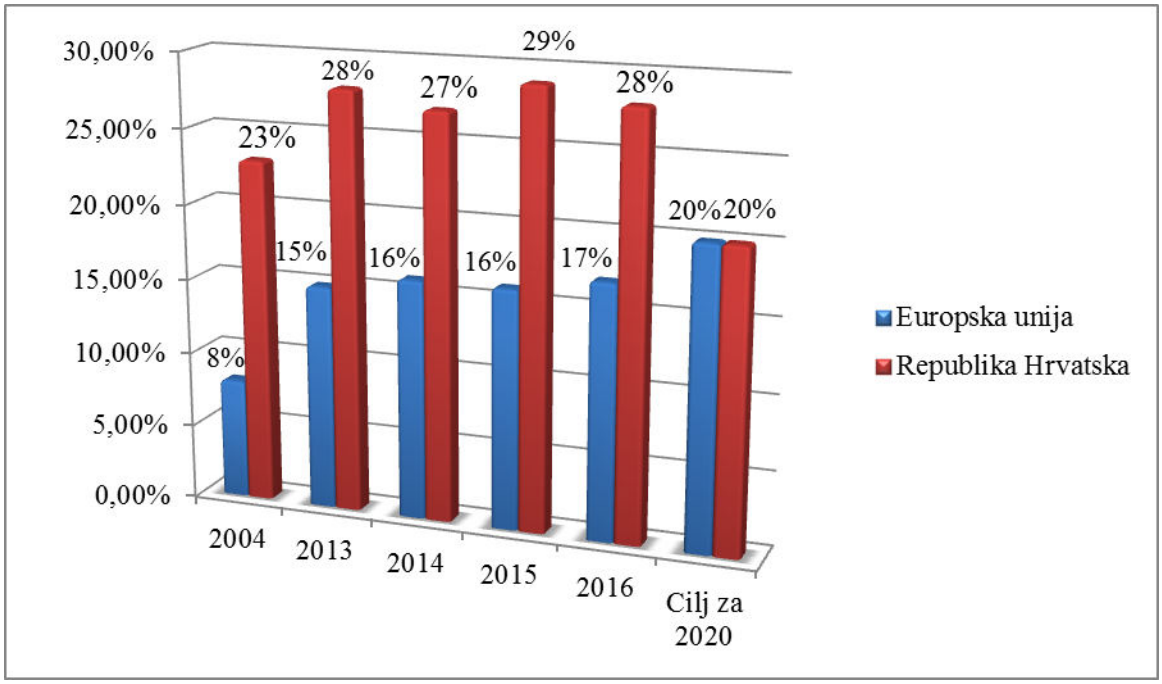
Slika 2 prikazuje 43 izgrađene elektrane na obnovljive izvore energije krajem 2013. god. na području Republike Hrvatske. Graf 3 prikazuje broj povlaštenih proizvođača i ukupne instalirane snage po županijama Republike Hrvatske. Najveći broj proizvođača se nalazi u Osječko-baranjskoj (246), Međimurskoj (119) i Brodsko-posavskoj županiji (115), dok je ukupna instalirana snaga (MW) najveća u Splitsko-dalmatinskoj (134,46 MW), Gradu Zagreb (106,03 MW) i Zadarskoj županiji (103,91 MW).

Obnovljivi izvori energije imaju značajnu ulogu u smanjenju emisija ugljičnog dioksida (CO_2) i predstavljaju značajan aspekt klimatske i energetske politike. Ulaskom u punopravno članstvo Europske unije 1. srpnja 2013. god. Republika Hrvatska je zajedno s drugim državama članicama, a temeljem Direktive 2009/28/EK o poticanju uporabe energije iz obnovljivih izvora, preuzela obvezu povećanja uporabe energije iz obnovljivih izvora pri čemu bi u 2020. god. udio energije iz obnovljivih izvora u bruto neposrednoj potrošnji trebao iznositi najmanje 20 % (MZOE, 2013).

Snažan uzlazni trend očitava se porastom udjela energije iz obnovljivih izvora u bruto konačnoj potrošnji energije u EU sa 8,5 % (2004. god) na 17 % (2016. god) (Graf 4). Prema podacima iz 2016. godine prvi izvor obnovljive energije zauzimaju drvo, biogoriva i otpad koji zajedno čine oko 49,4 % primarne proizvodnje iz obnovljivih izvora. Nadalje je zastupljena energija vodenih tokova odnosno hidroenergija s ukupnom proizvodnjom od 14,3 %. Nakon hidroenergije nam dolazi energija vjetra sa udjelom od 12,4 % proizvedene energije. Sunčeva energija ili solarna energija čini 6,3 % obnovljive energije dok geotermalna energija sa 3,2 % se nalazi na samom začelju po količini proizvedene energije (Eurostat, 2016).

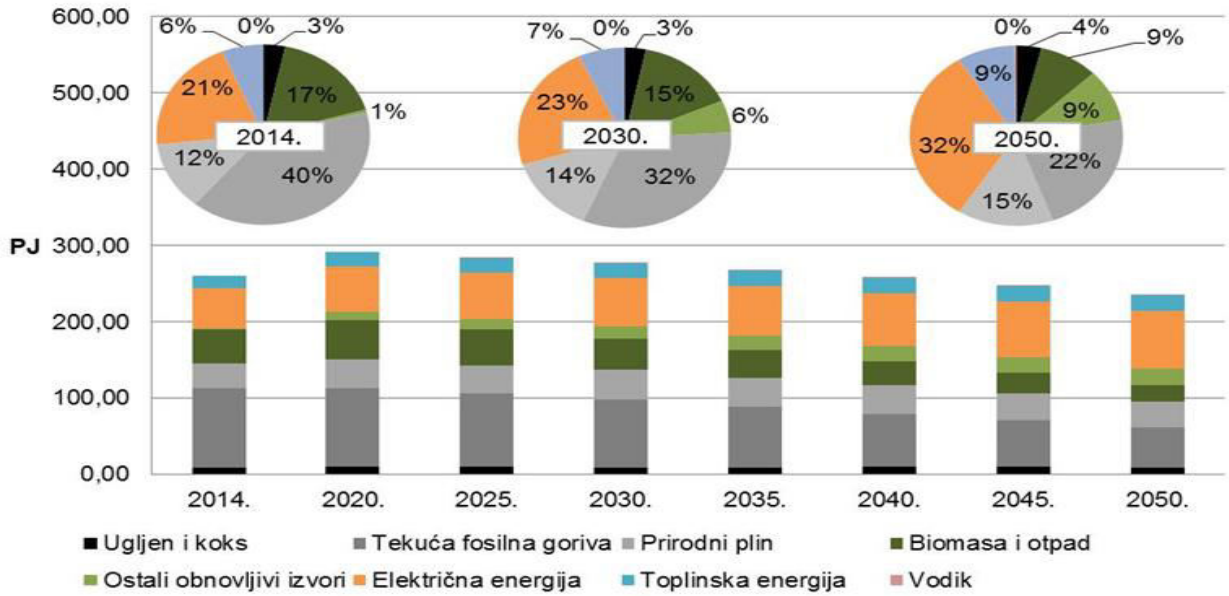
Direktiva 2009/28/EK ima za cilj do 2020. god. dosegnuti 20 % udjela obnovljivih izvora u energetskoj bilanci, smanjiti emisiju stakleničkih plinova za 20 % i osigurati 10 % biogoriva u prometu u odnosu na ukupnu potrošnju.

Klimatski okvir za 2030. god., predstavljen od strane Europske komisije, utvrđuje okvir klimatske i energetske politike EU-a u razdoblju od 2020. do 2030. god. Okvir do 2030. ima za cilj rješavanje sljedećih pitanja: smanjenje emisije stakleničkih plinova za 40 % do 2030. u usporedbi s razinama iz 1990., postizanje udjela potrošnje energije iz obnovljivih izvora od najmanje 27 %, poboljšanje energetske učinkovitosti, provedba reforme sustava EU-a za trgovanje emisijama, zamjena i modernizacija energetske infrastrukture i postizanje dogovora o cilju smanjenja emisije stakleničkih plinova za 2030 (Graf 5).



Graf 4. Zastupljenost obnovljivih izvora energije u ukupnoj potrošnji energije u Europskoj uniji i Republici Hrvatskoj

(Izvor: : http://ec.europa.eu/eurostat)



Graf 5. Neposredna potrošnja energije po gorivima
Glavni rezultati scenarija, primjer za NU1a

(Izvor: Jelavić, 2017.)

2.3. Biomasa - definicija, podjela, prednosti i nedostaci, energetski resursi biomase u Republici Hrvatskoj

Zakon o energiji, čl. 3, definira biomasu kao biorazgradivi dio proizvoda, ostataka i otpadaka od poljoprivrede, čije energetsko korištenje je dopušteno jer nije štetno po okoliš. Biomasa trenutno predstavlja četvrti najveći izbor energije nakon fosilnih goriva odnosno nafte, ugljena i plina sa udjelom od 14 % proizvodnje ukupne potrebe za energijom godišnje sa mogućnošću povećanja tog postotka u skoroj budućnosti (Garcia i sur. 2012).

Osnovna podjela biomase kako slijedi (Ivanović i Glavaš, 2013):

- Šumska biomasa (ogrjevno drvo, drvna sječka, granje i otpad iz drvne industrije),
- Ostaci iz poljoprivrede (ostaci iz ratarske, voćarske, vinogradske proizvodnje te ostaci iz stočarstva i ribarstva),
- Organski dio industrijskog i komunalnog otpada (biomasa iz parkova i vrtova s urbanih površina, organski dio trgovačkog, industrijskog i kućnog otpada).

Poljoprivredna biomasa dijeli se na (Bilandžija i sur. 2014):

- Biomasu ratarske proizvodnje (sjeno, slama, stabljike, kukuruzovina, oklasak, ljuske ratarskih kultura),
- Biomasu voćarsko-vinogradske proizvodnje (orezani ostaci trajnih nasada),
- Biomasu iz prerade i dorade poljoprivrednih sirovina u prehrambenoj industriji (komina grožđa, komina masline, komina uljarica, koštica voća, ljuske lupinastog voća),
- Biomasu iz povrćarstva i ukrasne hortikulture (ostatak iz vrtova i parkova),
- Biomasu stočarske proizvodnje (gnoj, gnojnica, klaonički otpad, otpad u ribarstvu, mesno koštano brašno),
- Poljoprivrednu biomasu kultura za proizvodnju energije na zasebno oformljenim nasadima (*Miscanthus* sp., sudanska trava).

Prednosti korištenja biomase kao energenata su višestruke (Garcia-Maraver i Perez-Jimenez, 2015) :

- Ogroman energetski potencijal,
- Obnovljiv i održiv oblik energije,
- Smanjenje ovisnosti o uvozu fosilnih goriva (energetska neovisnost),
- Mogućnost skladištenja i transportiranja,
- Redukcija emisije štetnih plinova u atmosferu (CO_2, SO_2, NOx),
- Kumulativna CO_2 neutralnost,
- Povećanje obradivih površina pod uzgojem energetskih kultura,
- Socijalno-ekonomski aspekti (otvaranje novih radnih mjesta, razvoj ruralnih zajednica i povećanje lokalne i regionalne gospodarske aktivnosti).

*kumulativna CO_2 neutralnost: u ukupnom lancu - od pridobivanja energije, izrade i montaže pogonskih uređaja, do korištenja i zbrinjavanja. Ispunjeno samo ukoliko je godišnje iskorištavanje mase jednako ili manje od godišnjeg prirasta nove mase. Tada je emisija CO_2 pri korištenju te biomase jednaka emisiji CO_2 prilikom fotosinteze te biomase (Šljivac i Šimić 2009).

Najveći nedostatak biomase kao energenta je što njena proizvodnja zahtijeva velike površine, čime se riskira konverzija prirodnih staništa u poljoprivredne površine, što bi imalo negativan utjecaj na bioraznolikost flore i faune (Krhen, 2012). Nadalje problem je i periodičnosti nastajanja određenih tipova biomase. Energetsko iskorištenje može biti narušeno nepovoljnim kemijskim sastavom prije svega prisustvom lignina koji se teško razgrađuje za razliku od celuloze i hemiceluloze. Što se tiče transporta može doći do problema kada se radi o velikim udaljenostima jer dolazi do zahtijevanja veće količine energije nego li je energetski sadržaj same biomase (Garcia i sur. 2012).

U Europskoj uniji, 2012. god. 54 % energije dolazilo je iz biomase (Medarac, 2016). Što se tiče 2013. god., potrošnja energije iz biomase iznosila je 61,2 % (AEBIOM, 2015). Najveći udio energije iz biomase u EU koristi se za proizvodnju topline (približno 60 %), a 30 % od ukupne potrošnje biomase potječe iz poljoprivrede proizvodnje (Garcia-Mraver i Perez-Jimenez, 2015).

Republika Hrvatska ima dobre potencijale za proizvodnju biomase (Slika 3). Trenutačno proizvodi oko 2,000.000 t/god. biomase sa šumskih površina, 1,300.000 t/god. biomase s poljoprivrednih površina (30 %) i 150,000 t/god. se odnosi na ostatke prehrambene industrije. Što se tiče prerade biomase, brojne su mogućnosti, no većina biomase se prerađuje u toplinsku i električnu energiju (Krička, 2014). Prema Strategiji održivog razvoja Republike Hrvatske (2009) poljoprivredna biomasa je široko i skoro sasvim ravnomjerno rasprostranjena u Republici Hrvatskoj (Slika 4).



Slika 3**.** Energetski resursi biomase u Republici Hrvatskoj
(Izvor: http://www.eniteh.hr/)

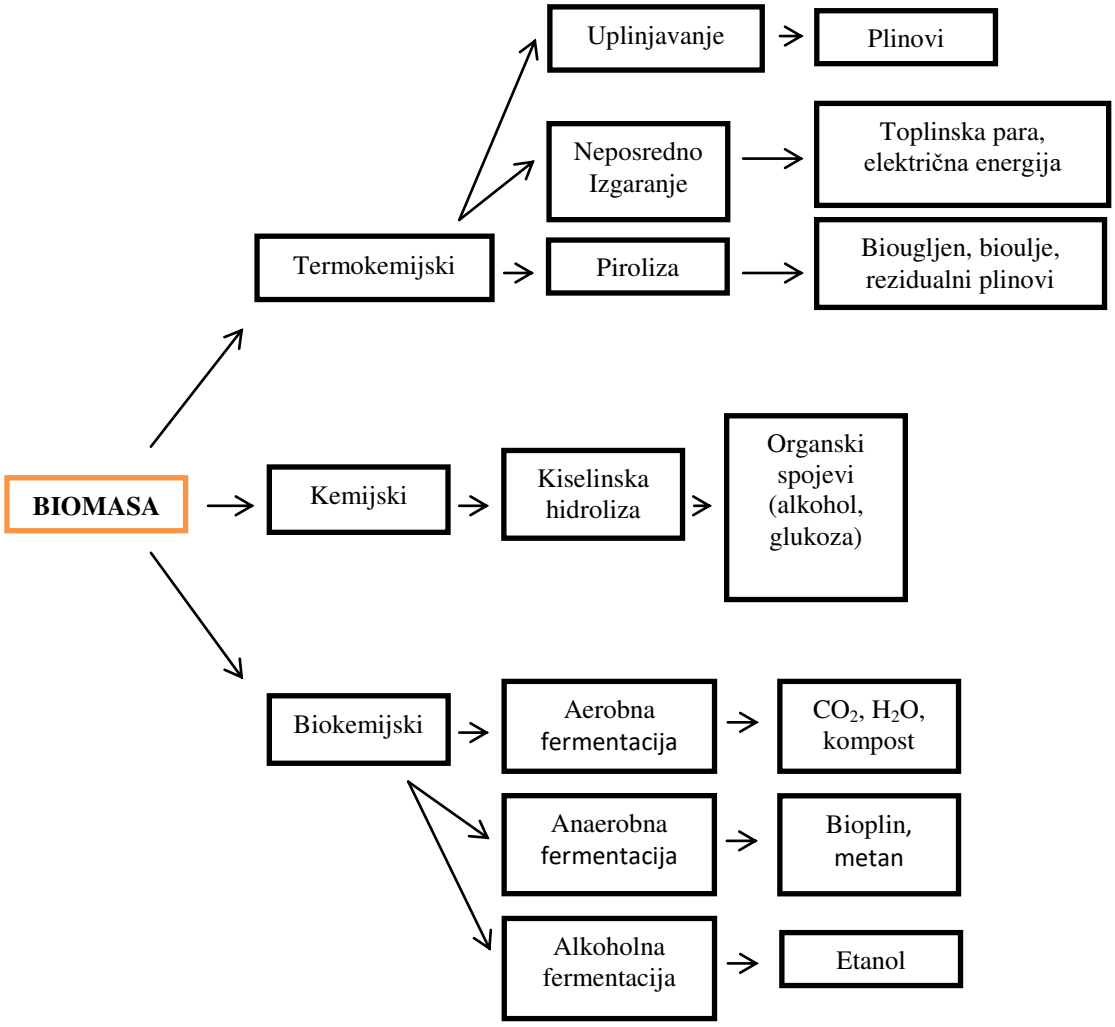


Slika 4. Planirana izgradnja elektrana na biomasu u RH do 2020. g.
(Izvor: Ivanović i Glavaš, 2013)

2.4. Pretvorba biomase u energiju

Kemijski gledano biomasa se sastoji od tri polimera, a to su: celuloza, hemiceluloza i lignin koji su sastavni dio stanične stjenke u kojima je pohranjena kemijska energija u biljaka. Omjer prethodno spomenutih polimera varira od biljke do biljke. Kako bi se utvrdilo koja biljna vrsta je prikladna za obradu kao energetski usjev, mora se uzeti u obzir jedan od glavnih parametara, a to je omjer celuloze i lignina. Lignin je najčešće najmanje zastupljen s udjelom od 20 % do 35 %, dok je celuloza najzastupljenija s udjelom od 40 % do 50 %. Jedna od glavnih karakteristika biomase kao goriva je ogrjevna vrijednost, što više ima lignina veća je ogrjevna vrijednost sirovine, dok veći udio celuloze rezultira manjom ogrjevnom vrijednošću. Ostale karakteristike biomase kao goriva su: sadržaj vlage, sadržaj pepela, fiksirani ugljik, hlapive tvari i omjer celuloze i lignina (McKendry, 2002; Gray i sur. 2006; Janušić, 2008,).

Pretvorba biomase u energiju uključuje cijeli spektar procesa, ali na kraju sve ovisi o željenom obliku energije i zahtjevima potrošača. Dva glavna proizvoda konverzije biomase su električna i toplinska energija te biogoriva. Kako bi se utvrdio energetski potencijal biomase moraju se istražiti gorive i negorive tvari. Gorive tvari su: ugljik, vodik i sumpor, a ne gorive tvari su: kisik, dušik, vlaga i pepeo. Ugljik (C) predstavlja najvažniji gorivi element koji utječe na toplinsku vrijednost. Nakon njega dolazi vodik (H) koji svojim vezanjem za ugljik sudjeluje u izgaranju oslobađajući toplinu i stvarajući vodu. Nepoželjan element je dakako sumpor (S) koji je opasan po okoliš. Kisik (O) i dušik (N) također nisu poželjni elementi u biomasi jer na sebe vežu ugljik i vodik te tako reduciraju toplinu. Vlaga smanjuje ogrjevnu vrijednost biomase dok pepeo čine negorive mineralne čestice koje također imaju negativan utjecaj (McKendry, 2002; Šilić i sur. 2012).



Shema 1. Shematski prikaz tehnologije pretvorbe biomase u energiju
(Izvor: Garcia i sur. 2012)

2.5. Rezidbeni ostaci

Produkt rezidbe su orezane grane odnosno rezidbeni ostaci koje je potrebno zbrinuti. Značajna količina poljoprivredne biomase dolazi upravo nakon rezidbe voćnjaka i maslinika. Naglim porastom broja stanovništva, povećale su se i poljoprivredne površine, a sukladno tomu i količina rezidbenih ostataka (Jelčić, 2016).

Sakupljanje rezidbenih ostataka radi se na dva načina, a to je ručno i strojno. Što se tiče ručnog sakupljanja, najčešće se obavlja pomoću ljudske radne snage ili grabljama na manjim površinama i uskim redovima te se biomasa iznosi na kraj redova. U drugom slučaju, strojnog sakupljanja, ono se obavlja uz pomoć priključnih i nošenih strojeva te se također iznosi na kraj redova. Pod strojevima podrazumijevaju se drobilice koje usitnjuju orezanu masu i ostavljaju međurednim prostorima. Osim drobilica, tu su i strojevi za baliranje orezane mase, gdje se krajnji produkt takozvane „bale“ ubacuju u peć i dobiva se toplinska energija. Najgori scenarij je zapaliti rezidbene ostatke, na taj način gubi se vrijedan izvor energije i zagađuje atmosfera te uništava mikrofloru i fauna u oraničnom sloju tla i posljedično se smanjuje udio organske tvari tla (Žunić i Matijašević, 2008).

Osobine rezidbenih ostataka su: heterogenost, značajna vlažnost, pristupačnost, odgovarajući volumen, povoljan sastav te mogućnost transporta i skladištenja. Količina rezidbenih ostataka ovisi o mnogo faktora poput: bioloških osobina, starosti nasada, agrotehničkih mjera, načina održavanja, voćnoj vrsti, bujnosti sorte i podloge te načinu rezidbe. Karakterističan kemijski sastav i fizički oblik rezidbenih ostataka kao biomase ističu njenu ekološku vrijednost (Živković i sur. 2007).

Ostaci rezidbe kao obnovljivog izvora energije ima prednost u tome što se nalaze na mjestu potrošnje ili u neposrednoj blizini (Pajić i sur. 2014).

2.5.1. Rezidbeni ostaci u Republici Hrvatskoj sa naglaskom na badem, maslinu i smokvu

Prema podacima iz 2010. god. u Republici Hrvatskoj, orezana biomasa je iznosila oko 4,5 mil/t/god., s ukupnim energetskim potencijalom od 4,21 PJ. Najveći potencijal je imala maslina s 9,08 kg orezane biomase po stablu (Bilandžija i sur. 2012).

Na području grada Zadra, Biograda na moru te na potezu između Primoštena i Trogira 2016. god. je količina rezidbenih ostataka u maslinicima, starosti nasada ≈ 10 god., iznosila 1-3 t/ha, odnosno godišnje ostaje 36,368 t rezidbene biomase iz nasada maslina što predstavlja ogroman potencijal za proizvodnju energije. Istraživanja su pokazala velik potencijal ostataka nakon rezidbe u nasadima masline. Velik broj poljoprivrednih proizvođača pokazuje interes vezano uz korištenje ostataka. Glavna barijera je nedostataka znanja (Projekt uP_running, 2016-2019).

U tablici 1 prikazana je najveća moguća količina orezane biomase sa intenzivnih poljoprivrednih površina u Republici Hrvatskoj

Tablica 1. Raspoloživi rezidbeni ostatci po voćnim vrstama (Bilandžija i sur. 2012)

Kultura	Razmak sadnje (m)	Broj voćaka (ha)	Prosječni prinos biomase (kg)	Ukupna količina biomase (kg/ha^{-1})
Badem	6,5 x 5,5	280	5,81	1, 626. 8
Maslina	6 x 6	278	9,08	2, 524. 2
Smokva	6,5 x 6,5	280	4,58	1, 282. 4

Na temelju podataka prikazanih u tablici 2 dolazi se do zaključka da je potencijal rezidbenih ostataka važnijih mediteranskih voćnih vrsta značajan. Količina ukupne biomase badema iznosi 1, 626. 8 kg/ha^{-1}, dok je prosječni prinos biomase badema 5,81 kg. Količina ukupne biomase maslina iznosi 2, 524. 2 kg/ha^{-1}, dok je prosječni prinos biomase masline 9,08 kg. Količina ukupne biomase smokve iznosi 1, 282. 4 kg/ha^{-1}, dok je prosječni prinos biomase smokve 4,58 kg.

U tablici 2 prikazan je teoretski energetski potencijal istraživanih mediteranskih voćnih vrsta u Republici Hrvatskoj.

Tablica 2**.** Teoretski potencijal rezidbenih ostataka energije u Republici Hrvatskoj (Izvor: Bilandžija i sur. 2012)

Kultura	MJ ha^{-1}	Površine u RH (ha)	Potencijal kulture (TJ)
Badem	28, 678. 72	455	13,04
Maslina	42, 672. 16	14,97	638,84
Smokva	20, 006. 28	394	7,88

Prema tablici 2 od količine rezidbenih ostataka badema moguće je dobiti 28, 678. 72 MJ ha^{-1}. Nadalje od količine rezidbenih ostataka maslina moguće je dobiti 42, 672. 16 MJ ha^{-1}. Te od količine rezidbenih ostataka smokve moguće je dobiti 20, 006. 28 MJ ha^{-1}.

2.5.2. Elektrana Fiusis - primjer dobre prakse

Primjer dobre prakse dolazi iz talijanskog gradića Calimere. Tamo se nalazi prva elektrana na ostatke iz rezidbe maslina, Fiusis, pokrenuta 2010. god (Slika 5). Ukupna ulaganja su iznosila osam milijuna eura. Radijus prikupljanja rezidbenih ostataka je deset kilometara. Oko 60 % odnosno 1,200 lokalnih poljoprivrednika uključeno je u ovu shemu. Poljoprivrednici predaju rezidbene ostatke te ne zagađuju zrak njihovim spaljivanjem (Slika 6-8). U elektrani Fiusis je zaposleno šest osoba uz 10 stalnih i 5 sezonskih poslova za logistički lanac. Proizvodnja biomase iznosi ~ 10 t/ha, rezidbeni ostaci ostavljeni su na tlu 10 do 25 dana. Kapacitet obrade rezidbenih ostataka na dan je 20 do 25 t. Ostaci se skladište privremeno na terenu,a nakon preuzimanja se ostavljaju ispod nadstrešnice u blizini nasada. Konačni udio pepela se kreće od 3 % do 5 % suhe tvari. Uspjehu elektrane Fiusis su doprinijeli čimbenici poput: velike gustoće lokalnih proizvođača maslina što smanjuje transport i štedi energiju, pozitivna alternativa odnosno odgovarajuće gospodarenje rezidbenim ostacima, učinkovito razvijen logistički sustav (strojevi, udruženja) i visok energetski potencijal biomase (Projekt uP_running, 2016-2019).



Slika 5. Elektrana Fiusis
(Izvor: http://fiusis.com/)



Slika 6. Rezidbeni ostaci masline korišteni u elektrani Fiusis
(Izvor: http://fiusis.com/)



Slika 7. Stroj za prikupljanje orezane biomase
(Izvor: http://fiusis.com/)



Slika 8. Unutrašnjost pogona elektrane Fiusis
(Izvor: http://fiusis.com/)

2.6. Badem, maslina i smokva

2.6.1. Badem

Badem (lat. *Prunus amygdalus*) je okarakteriziran kao cijenjeno i veoma hranjivo te kaloričnо voće. Prema procjenama, danas je u svijetu pod bademom 1,100.000 ha, a više od polovice se nalazi u Sredozemlju. U SAD-u, glavnom proizvođaču badema u svijetu, proizvodnja badema je u stalnom porastu. Najveći svjetski proizvođač badema je američka savezna država Kalifornija. U većoj mjeri badem se još uzgaja u Italiji, Španjolskoj, Maroku i Iranu (Albisu, 2002; Fao, 2011). Prema podacima Svjetske organizacije za hranu ukupna proizvodnja badema u Republici Hrvatskoj 2005. god. iznosila je 777 t, u 2006. 568 t, u 2007. 536 t, u 2008. 651 t i u 2009. 1,493 t. Prema podacima Državnog zavoda za statistiku u Republici Hrvatskoj 2012. god. prinos badema iznosio je 1,493 t.

2.6.2. Maslina

Maslina (lat. *Olea europaea*) je dobila ime po latinskoj riječi *olea* što znači ulje. Što se tiče mediteranskih zemalja, najviše stabala masline ima Španjolska (200 mil) i Italija (185 mil). Nakon navedenih, znatni broj stabala maslina nalazi se u zemljama poput Grčke (100 mil), Tunisa (60 mil) i Portugala (50 mil) (Miljković, 1991). Početak uzgoja maslina na hrvatskom priobalju datira još od dolaska Grka u četvrtom stoljeću prije Krista (Defilippis, 2001). Prema podacima struke za razdoblje od 1998. do 2003. god., u Republici Hrvatskoj uzgajalo se između 4,5 i 5 mil stabala maslina, pod maslinama je bilo oko 25,000 do 30,000 ha (Šimunović, 2005). Maslinarstvo predstavlja perspektivnu granu poljoprivredne proizvodnje te je jedna od rijetkih mediteranskih voćnih vrsta koja bilježi povećanje proizvodnih površina i porast proizvodnje (Gugić, 2006). Prema podacima Državnog zavoda za statistiku u Republici Hrvatskoj 2014. god. prirod maslina iznosio je 8,840 t, u 2015. 28,267 t, u 2016. 31,183 t i u 2017. 28,947 t. U 2016. god. 18,184 ha poljoprivrednih površina bilo je pod maslinama, dok je 2017. pod maslinama bilo 18,683 ha.

2.6.3. Smokva

Smokva (lat. *Ficus carica* L) slovi za jednu od najstarijih voćnih vrsta na svijetu. Godišnja proizvodnja smokve iznosi oko 1,000.000 t, a od toga, više od 80 % proizvodi Sredozemlje. Turska je najveći svjetski proizvođač, godišnje proizvede 265,000 t smokve. Španjolska je najveći europski proizvođač (Mujić i sur. 2014). Proizvodnja smokava u Republici Hrvatskoj je u kontinuiranom padu, 2002. god. je iznosila 3,695 t, a 2013. god. se bilježi rekordno niskih 908 t. Sukladno tomu, došlo je i do opadanja površina pod smokvom, 2002. god. ta brojka je iznosila 280 ha. Vidljiv pad je zabilježen 2013. god., kada je površina pod smokvama iznosila 237 ha. Kada se govori o prirodu, s 13,2 t/ha iz 2002. god., pao je na 3,8 t/ha u 2013. god. Prema podacima Državnog zavoda za statistiku u Republici Hrvatskoj 2014. god. prirod smokava iznosio je 725 t, u 2015. 699 t, u 2016. 611 t i u 2017. 692 t.

2.7. Proces pirolize

Piroliza je termokemijski proces razgradnje odnosno pretvorbe organske tvari bez prisustva kisika (Krička i sur. 2017). Proces je vrlo kompleksan te se sastoji od različitih simultanih i sukcesivnih reakcija za vrijeme zagrijavanja organske tvari u reaktivno neutralnom okruženju. Termalna razgradnja organske tvari biomase započinje na temperaturi od 350 °C do 550 °C i tako se odvija sve dok ne dosegne maksimalnu temperaturu koja se kreće u rasponu od 700 °C do 800 °C i sve to se odvija u anaerobnim uvjetima (Fischer i sur. 2002). Za to vrijeme se dugi lanci ugljika, kisika i vodika u organskoj tvari biomase rascijepaju na manje molekule poprimajući oblike kondenzirajućih para (ulja) i ugljena (Jahirul i sur. 2012). Biomasa niske energetske vrijednosti se prilikom pirolize pretvara u više energetske vrijednosti u obliku biougljena (~18 MJ/kg) i bioulja (~17 MJ/kg) (Laird i sur. 2009). Glavni produkti pirolize su biougljen i bioulje (Basu, 2010). Konačna količina glavnih produkata piroloze, biougljena i bioulja, ovisi o temperaturi samog procesa i veličini čestica u materijalu (Jurišić i sur. 2017).

Ovisno o uvjetima upotrebe, piroliza se klasificira na sporu (konvencionalnu), brzu i *flash*. Osnovne razlike između prethodno navedenih piroliza se očitavaju u veličini čestice biomase, temperaturi izgaranja, brzini izgaranja i vremenu zadržavanja krutine.

Spora odnosno konvencionalna piroliza, tradicionalno se koristila za proizvodnju drvenog ugljena (Yaman, 2004). Provodi se već tisućama godina kroz duži vremenski period (5-30 min) i za produkt ima primarno biougljen. Tokom procesa dolazi do dužeg vremenskog zadržavanja para što rezultira obostranom reakcijom komponenta u sustavu. Krajnji rezultat je kruti ugljen uz kojeg još nastaju male količine lošije kvalitete bioulja (Jahirul i sur. 2002).

U tablici 3 prikazane su navedene klasifikacije s pridruženim karakteristikama i njihovim vrijednostima.

Tablica 3. Uobičajeni pirolitički parametri i produkti (Izvor: Jahirul i sur. 2012)

Proces pirolize	Vrijeme potrebno za izgaranje (s)	Brzina Zagrijavanja (K/s)	Veličina čestica (mm)	Temperatura (K)	Ulje (%)	Ugljen (%)
Spora	450-550	0,1-1	5-50	550-950	30	35
Brza	0,5-10	10-200	<1	850-1250	50	20
Flash	<0,5	>1000	<0,2	1050-1300	75	12

2.7.1. Biougljen

Biougljen je heterogena tvar bogata aromatičnim ugljikom i mineralima. Procesom pirolize moguće je dobiti 12-35 % biougljena, ovisno o temperaturi i vrsti biomase, koje izravno utječu na fizikalne i kemijske karakteristike (Jindo i sur. 2014). Fizikalne i kemijske karakteristike biougljena uveliko ovise o karakteristikama same sirovine na kojoj se provodi proces pirolize. Krajnji produkt varira u nekoliko segmenata: udio pepela, gustoća, poroznost, adsorpcijski kapacitet za vodu i ione, pH, površina čestica, fizička struktura i drugo (Larid i sur. 2011). Isto tako, bitno je napomenuti kako je udio biougljena dobiven pirolizom proporcionalan udjelu lignina i hemiceluloze u biomasi. Termičkom obradom lignina i hemiceluloze dolazi do manje tvorbe bioulja i nastanka veće količine biougljena (Jahirul i sur. 2012).

Osim mogućnosti energetskog iskorištenja, postoji potencijal upotrebe biougljena u svrhu čuvanja ugljika na duži periodu radi reduciranja stakleničkih plinova (Granastein i sur. 2009). Primjena biougljena na tlo može smanjiti koncentraciju CO_2 (Lee i sur. 2013).

Uz mogućnost opcije uklanjanja ugljika, biougljen u tlu smanjuje emisije stakleničkih plinova, primarno N_2O i CH_4 (van Zweiten i sur. 2009). Također, biougljen je visokovrijedna sirovina u smislu poboljšivača tla i energenata za spaljivanje u elektranama (Verheijen i sur. 2010; Anderson i sur. 2013). Što se tiče povećanja produktivnosti tla, i tu biougljen ima svoj značaj, jer služi mikroorganizmima kao površina za kataliziranje procesa smanjenja gubitaka dušika u tlu i povećanja pristupačnosti hranjiva. Osim toga, smanjuje kiselost i toksično djelovanje aluminija na biljno korijenje i mikrofaunu (Winsley, 2007).

3. Materijali i metode

3.1. Materijali

U istraživanju su korišteni rezidbeni ostatci sljedećih važnijih mediteranskih voćnih vrsta:

- Badem (lat. *Prunus amygdalus*) - sorta '*Primorski* '
- Maslina (lat. *Olea europaea*) - sorta '*Oblica* '
- Smokva (lat. *Ficus carica* L.) - sorta '*Petrovača bijela* '

Uzorci su uzeti s jedne lokacije u Šibensko-kninskoj županiji.

3.1.1. Primorski

Primorski ili Primorskij je ruska sorta, koja je u proizvodnju drugih zemalja uvedena davne 1956. god. Stabla su umjereno bujna s okruglim krošnjama. Plod je srednje veličine, prosječne mase od 2,6 do 2,8 g. Ljuska je polutvrda, svijetlokestenjaste boje, hrapava te tanka sa malim brazdama dok su šavovi srasli. Randman jezgre se kreće od 48,59 % do 56 %, s količinom ulja od 63,07 %. Kakvoća jezgre je osrednja, težine 1,5 g. Cvate srednje kasno, krajem rujna. Rodnost je zadovoljavajuća i redovita. Sorta je autosterilna te otporna na mrazeve i bolesti (Gizdić, 1997).

3.1.2. Oblica

Oblica se uzgaja na cijelom uzgojnom području Republike Hrvatske što je čini vodećom i najrasprostranjenijom sortom masline u Hrvatskoj. Za uspješan rast i razvoj zahtjeva mediteransku klimu (priobalni pojas Sredozemnog mora) sa maksimalnom temperaturom od 40 °C i minimalnom temperaturom od -7 °C. Uspješno se uzgaja na škrtim i plitkim tlima koja se nalaze na blagim padinama nad morem koja bivaju prozračna. Najvažniji čimbenik je svjetlost koja direktno utječe na lišće koje stvara hranu što rezultira zadovoljavajućom rodnošću (Mimica, 1991). Karakteristična je po relativno krupnom plodu težine 6 g, čiji radman ulja iznosi oko 21 %. Dobro podnosi sušu, otporna je na niske temperature i rak masline te joj je stablo otporno na vjetar. Osjetljiva je na maslinovu muhu.

Glavni nedostatak je neredovita rodnost koja je posljedica niske mogućnosti samooplodnje i više od 40 % funkcionalnih muških cvjetova u cvatu (Benčić i sur. 2010).

3.1.3. Petrovača bijela

Poznata je još i pod nazivima Petrovka bijela i Dvoljetka, ovisno o području uzgoja. Dvorotka je bijelih plodova i rasprostranjena je cijelim uzgojnim područjem smokve. Prvi rod je redovit i dozrijeva do 25. lipnja. Plod cvjetnice je okrugloga oblika, lagano izdužen prema kratkim peteljkama. Kožica je tanka i zelene boje. Težina se kreće od 50 g do 100 g. Što se tiče drugog roda, dozrijeva od 1. kolovoza do 15. listopada. Ljetno-jesenski plod je sitniji sa težinom od 40 g do 50 g. Sortu karakterizira redovita rodnost i visoka kvaliteta plodova. Razlog tomu je oprašivač osica *Blastofaga grosorum* koja obitava u plodovima stabla divlje smokve. Zbog svojih dobrih osobina, bilo bi poželjno da je više raširena u proizvodnji (Prgomet, 2014).

3.2. Metode

Istraživanje je provedeno u svibnju 2018. godine. Sve analize, izuzev utvrđivanja lignoceluloznog sastava su provedene u laboratoriju Zavoda za poljoprivrednu tehnologiju, skladištenje i transport Sveučilišta u Zagrebu Agronomskog fakulteta. Lignocelulozni sastav uzoraka je utvrđen na Sveučilištu u Zagrebu Šumarskom fakultetu.

3.2.1. Priprema uzoraka - mljevenje i prosijavanje

Nakon što su uzorci zaprimljeni u laboratorij, prirodnim putem su osušeni na sobnoj temperaturi, te je započela njihova priprema za mljevenje i usitnjavanje. Prvo su uzorci usitnjeni u laboratorijskom mlinu (IKA Analysentechnik Gmb H, Njemačka) do željene veličine. Nakon što su uzorci usitnjeni, bili su podvrgnuti prosijavanju kroz sito tresilice (EN 15149-2:2010) standardnih dimenzija (2 mm, 1,25 mm, 630 µm, 300 µm i 160 µm) kako bi dobili konačne količine uzoraka za daljnje analize. Čestice rezidbenih ostataka dimenzija 630 µm su korištene u procesu pirolize zbog svoje optimalne veličine čestica, a preostali dio je korišten za potrebe kemijskih analiza.



Slika 9. Laboratorijski mlin



Slika 10. Sito tresilica

3.2.2. Sadržaj vode

Sadržaj vode određuje se u laboratorijskoj sušnici (INKO, Hrvatska) sukladno HRN EN 18134-2:2015 metodi.

Prije određivanja sadržaja vode, uzorci su osušeni do konstantne mase na temperaturi od 105 °C u periodu od 4 h. Sadržaj vode u uzorcima određen je utvrđivanjem razlike u masi uzorka prije i nakon sušenja.



Slika 11. Laboratorijska sušnica

3.2.3. Udio pepela

Određivanje sadržaja pepela provelo se u mufolnoj peći (Naberthern, SAD), sukladno standardnoj metodi HRN EN ISO 18122:2015.

Prije određivanja sadržaja pepela, uzorci su podvrgnuti izgaranju na temperaturi od 550 °C u periodu od 4 h. Sadržaj pepela u uzorcima određen je vaganjem prije i nakon izgaranja.



Slika 12. Mufolna peć

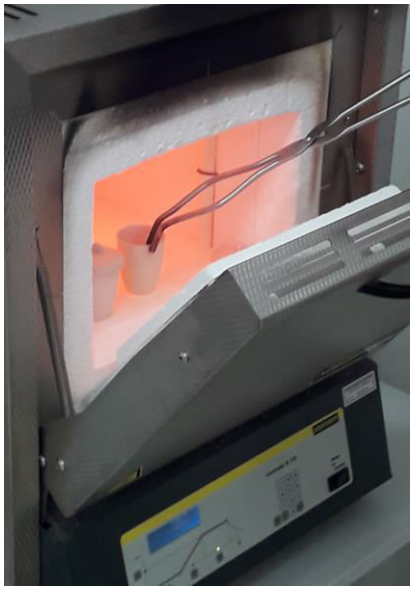


Slika 13. Pepeo u porculanskim lončićima nakon izgaranja

3.2.4. Udio koksa

Sadržaj koksa određuje se u mufolnoj peći (Nabertherm, SAD) prema metodi za određivanje koksa CEN/TS 15148:2009.

Uzorci su podvrgnuti temperaturi od 900 °C u periodu od 5 min. Udio koksa u uzorcima određen je vaganjem prije i nakon izgaranja.



Slika 14. Prikaz rada mufolne peći



Slika 15. Koks u porculanskim lončićima

3.2.5. Udio fiksiranog ugljika

Sadržaj fiksiranog 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.

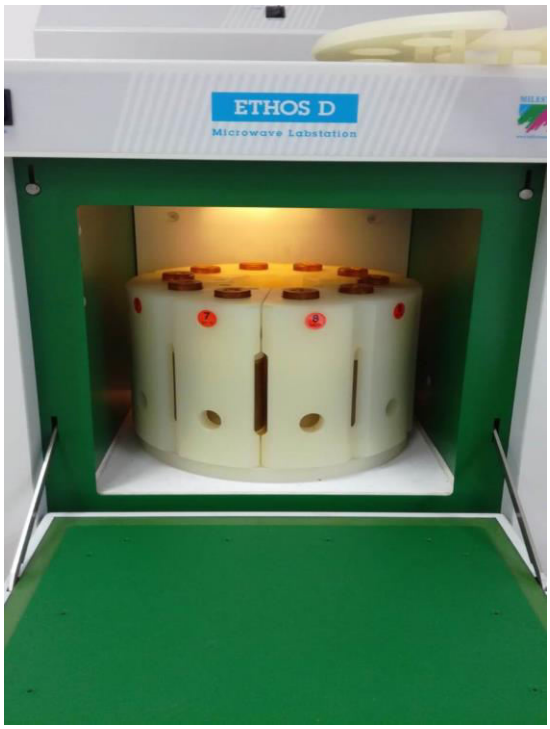
Sagorive tvari (%) = 100 - Sadržaj pepela (%) - Sadržaj vode (%)
Hlapive tvari (%) = Sagorive tvari (%) - Fiksirani ugljik (%)

3.2.7. Ukupni ugljik, dušik, vodik i sumpor

Određivanje sadržaja ukupnog ugljika, vodika i sumpora provelo se metodom suhog spaljivanja na CHNS analizatoru (Elementar, Njemačka) prema protokolu HRN EN ISO 16948:2015 za ugljik i vodik te HRN EN ISO 16994:2015 za sumpor.

Određivanje sadržaja dušika provodi se 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 1500 ˚C uz prisutnost volfram (VI) oksida kao katalizatora. Prilikom spaljivanja oslobađaju se plinovi CO_2, NO_X, H_2O i SO_3. U redukcijskoj koloni, koja je zagrijana na 850 °C, uz pomoć bakra kao redukcijskog sredstva, NO_X plinovi se reduciraju do N_2, a SO_3 plinovi se reduciraju do SO_2. Novonastale N_2 plinove, helij (plin nosioc) nosi direktno na detektor TCD (termo-vodljivi detektor). Dok ostali plinovi CO_2, H_2O i SO_2 prije dolaska na detektor prolaze kroz adsorpcijske kolone za CO_2, H_2O i SO_2.



Slika 16. CHNS analizator



Slika 17. Reakcija kiseline i uzorka

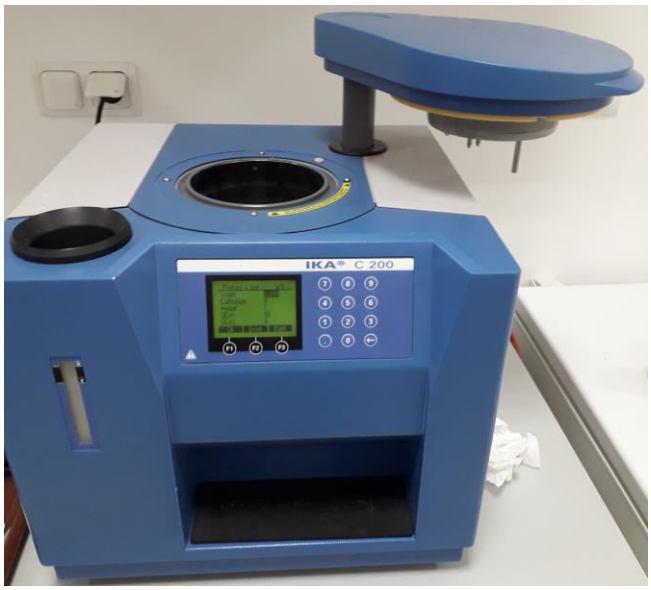
3.2.7.1. Udio kisika

Sadržaj kisika izračunava se računski:
Kisik (%) = 100 - Ugljik (%) - Vodik (%) - Dušik (%) - Sumpor (%)

3.2.8. Utvrđivanje ogrjevnih vrijednosti

Kalorimetrija je postupak određivanja gornje ogrjevne vrijednost (engl. *higher heating value*, HHV). Princip rada kalorimetra se zasniva na oslobađanju toplinske energije prilikom izgaranja uzorka unutar kalorimetrijske bombe koja se zatim troši na povećanje temperature kalorimetrijske vode i kalorimetrijske bombe. Princip rada je adijabatski, što bi značilo da je kalorimetrijski sustav uronjen u vanjsku vodenu kupelj, a izmijenjena toplina je ekvivalentna je ΔU jer je volumen kalorimetrijske bombe konstantan. Optimalna temperatura se kreće u intervalu od 21 °C do 25 °C za vrijeme spaljivanja uzorka.

U kvarcnu posudicu potrebno je odvagati 0,5-2 g uzorka, koji se spaljuje u kalorimetru pri kontroliranim uvjetima.



Slika 18. Adijabatski kalorimetar



Slika 19. Uzorak za kalorimetriju

3.2.8.1. Gornja ogrjevna vrijednost

Gornja ogrjevna vrijednost određena je korištenjem standardne EN 14918:2010 metode u adijabatskom kalorimetru (IKA C200 Analysentechnik GmbH, Njemačka). Gornja ogrjevna vrijednost (H_g) utvrđena je korištenjem IKA C200 programskog paketa.

3.2.8.2. Donja ogrjevna vrijednost

Donja ogrjevna vrijednost (H_d) se dobiva računski:
H_d (J kg^{-1}) = H_g (J kg^{-1}) - {2441.80* (J kg^{-1}) [8.936** x H (%)]} / 100

Pri čemu je:
*Energija potrebna za isparavanje vode
**Odnos molekularne mase između H_20 i H_2

3.2.9. Sadržaj makroelemenata i mikroelemenata

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).





Slika 20. Atomski apsorpcijski spektrometar Slika 21. Prikaz rada AAS-a

3.2.10. Utvrđivanje lignoceluloznog sastava

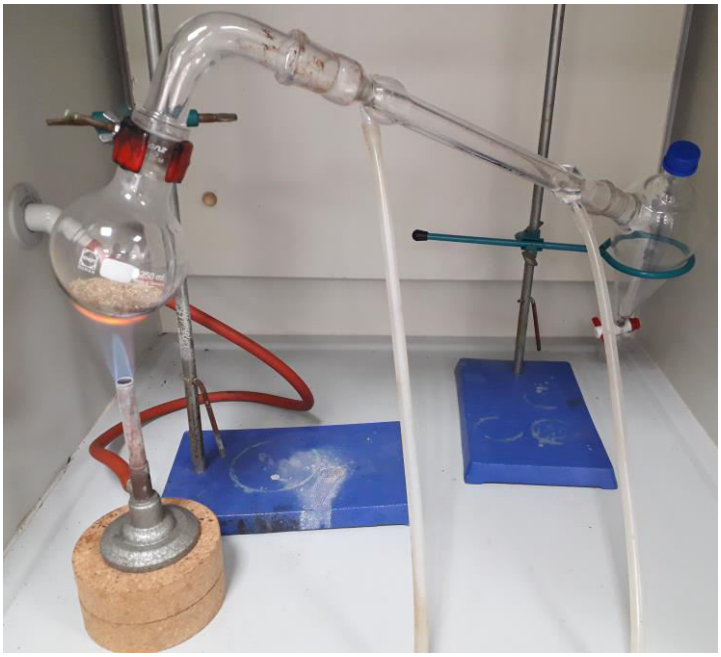
Određivanje udjela celuloze, hemiceluloze i lignina provedeno je modificiranom standardnom metodom ISO 5351-1:2002.

3.2.11. Piroliza

Proces pirolize se odvijao na temperaturi od 300 °C - 500 °C do prestanka izgaranja organske tvari. Za provedbu procesa pirolize korištena je osnovna laboratorijska oprema: Bunsenov plinski plamenik, Leibigovo hladilo, lijevak za odjeljivanje i kiveta sa uzorkom.

Svi spojevi staklenog posuđa su prethodno premazani silikonskom masti kako bi se spriječio ulazak zraka i izlaz plinova iz zatvorenog sustava. Nakon prestanka izgaranja organske tvari i hlađenja cijelog sustava, računski je utvrđen udio proizvedenog biougljena i bioulja. Dobiveni biougljen je zatim podvrgnut daljnjim analizama u vidu određivanja udjela pepela, koksa, fiksiranog dušika, hlapivih tvari te gornje i donje ogrjevne vrijednosti.

Za proces pirolize korišteno je 10 g uzorka veličine čestica 630 µm.



Slika 22. Laboratorijska aparatura



Slika 23. Proces pirolize

4. Rezultati i rasprava

U ovom istraživanju korišteni su rezidbeni ostatci važnijih mediteranskih voćnih vrsta - badema, maslina i smokve uzetih sa područja Šibensko-kninske županije.

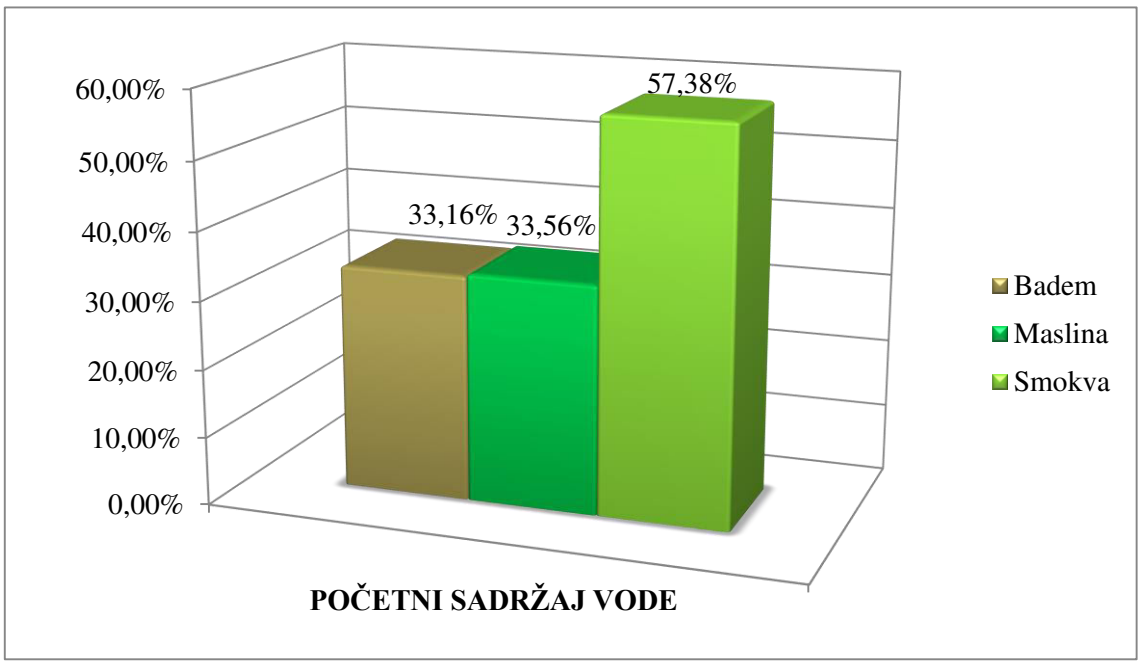
Različitim analizama utvrđen je sadržaj gorivih i negorivih komponenti koje predstavljaju parametre za procjenu energetske iskoristivosti istraživane biomase.

Kvalitetna energetska sirovina mora zadovoljavati sljedeće parametre:nizak sadržaj vode, nizak sadržaj pepela, visok sadržaj koksa, visok sadržaj fiksiranog ugljika, visoka gornja ogrjevna vrijednost (Jurišić i sur. 2017).

4.1. Rezultati analiza sastava biomase istraživanih voćnih vrsta

4.1.1. Sadržaj vode

Voda u gorivu je nepoželjni, nesagorivi sastojak koji ima direktan utjecaj na ogrjevnu vrijednost biomase zbog količine topline koja se troši na njeno isparavanje (Francescato i sur., 2008). Sadržaj vode predstavlja jedan od najvažnijih parametara kada su u pitanju goriva svojstva, jer upravo o ovom parametru ovisi izbor metode za istraživanu biomasu u procesu dobivanja energije. Optimalan sadržaj vode u poljoprivrednoj biomasi za sve oblike termokemijske konverzije biomase u gorivo se kreće u rasponu od 10 % do 15 % (Ross, 2008). Očekivane vrijednosti vlage za sušenu biomasu iznose 10 %, a za svježu biomasu iznose i do visokih 50 % (Yao i sur., 2005). Poljoprivredna biomasa s niskim sadržajem vode se koristi za termokemijske procese pretvorbe - piroliza, dok se poljoprivredna biomasa s većim sadržajem vode koristi za biokemijske procese pretvorbe (Permchart i Kouprianov, 2004). Sadržaj vode može imati utjecaj na smanjenje brzine prilikom procesa neposrednog izgaranja, a sukladno povećanju sadržaja vode povećava se i volumen goriva, što zahtjeva pribavljanje većih i skupljih kotlova i podiže samu cijenu transporta (Patel i Gami, 2012).



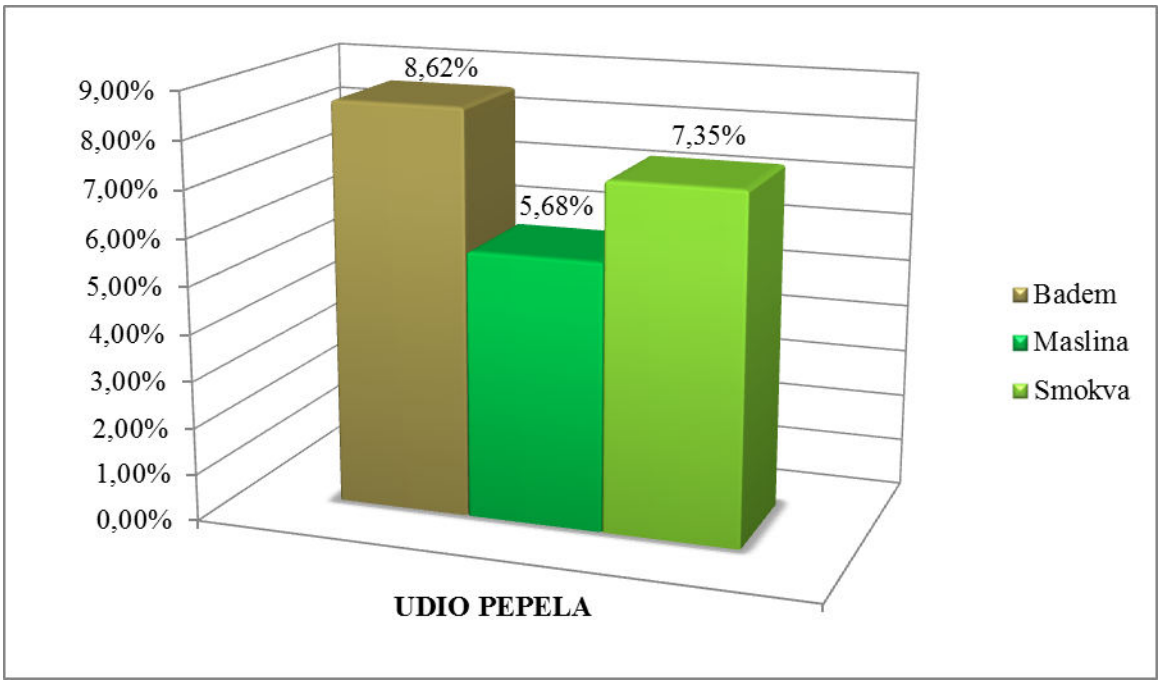
Graf 7. Početni sadržaj vode (%) u istraživanim voćnim vrstama

Na grafu 7 prikazana je srednja vrijednost početnog sadržaja vode u istraživanim voćnim vrstama. Početni sadržaj vode u istraživanim voćnim vrstama iznosio je u prosjeku 33,16 % za badem 'Primorski', 33,56 % za maslinu 'Oblica' i 57,38 % za smokvu 'Petrovača bijela'. Usporedno, u istraživanju Bilandžije i sur. (2012) dobivaju se rezultati za sadržaj vode od 6,68 % za badem, 6,37 % za maslinu i 8,83 % za smokvu. Nadalje, u radu Jurišić i sur. (2016) navode se vrijednosti od 9,02 % za višnju i 17 % za trešnju. Matin i sur. (2013) u svojim analizama utvrđuju podatke od 12,69 % za orah i 16,75 % za lješnjak. Lendler (2018) zaključuje rad s sadržajem vode od 10,02 % za šljivu, 7,91 % za marelicu i 6,67 % za breskvu. U ispitivanju Ucara i sur. (2009) sadržaj vode je 5,38 % za nar. Kovačević (2018) za posliježetvene ostatke prikazuje vrijednosti od 8,16 % za ječam, 7,38 % za raž i 8,19 % za zob, dok nešto niže vrijednosti posliježetvenih ostataka od 4,56 % za kukuruz i 8,83 % za pšenicu prikazuje Kramar (2018). Kontek (2016) za energetske usjeve iznosi sadržaj vode od 9,56 % za *Miscanthus x giganteus* i 6,51 % za *Sidu hermaphroditu*. Početni sadržaj vode badema, masline i smokve se nalazi izvan odgovarajućih vrijednosti, u usporedbi s vrijednostima drugih kultura u istraživanjima drugih autora vidljivo je da istraživane voćne vrste imaju znatno više vrijednosti što ih čini lošim sirovinama za proizvodnju energije. Do razlike u vrijednostima je došlo zbog različitih metoda i vremena sušenja, te razlika u veličini frakcija analizirane biomase. Treba napomenuti da područje na kojima su preuzeti uzorci je karakteristično po obilnim padalinama što se i vidi na primjeru visokih vrijednosti sadržaja vode u spomenutim voćnim vrstama.

4.1.2. Udio pepela

Poželjno je da udio pepela u sirovini nije visok, iz razloga što se povećanjem količine pepela u sirovini smanjuje količina gorivih tvari,a samim time i kvaliteta biomase (Sluiter i sur., 2005). Taljenjem pepela za vrijeme termičke razgradnje dolazi do taloženja u ložištima što uzrokuje smanjenje ogrjevne vrijednosti i prijenosa topline, a sukladno tomu i smanjenje učinkovitosti samog procesa (Hodgson i sur., 2010).

Količina pepela u poljoprivrednoj biomasi se kreće od 2 % do 25 % (Jurišić i sur., 2016). Parametri o kojima ovisi sadržaj pepela su: vrsta biljke, dio biljke (stabiljka, list), sorta, dostupnost hranjiva, kvaliteta tla, gnojidba, obrada tla i vremenske prilike (Abreu-Naranjo, 2012; Bakker i sur., 2002; Saidur i sur., 2011).



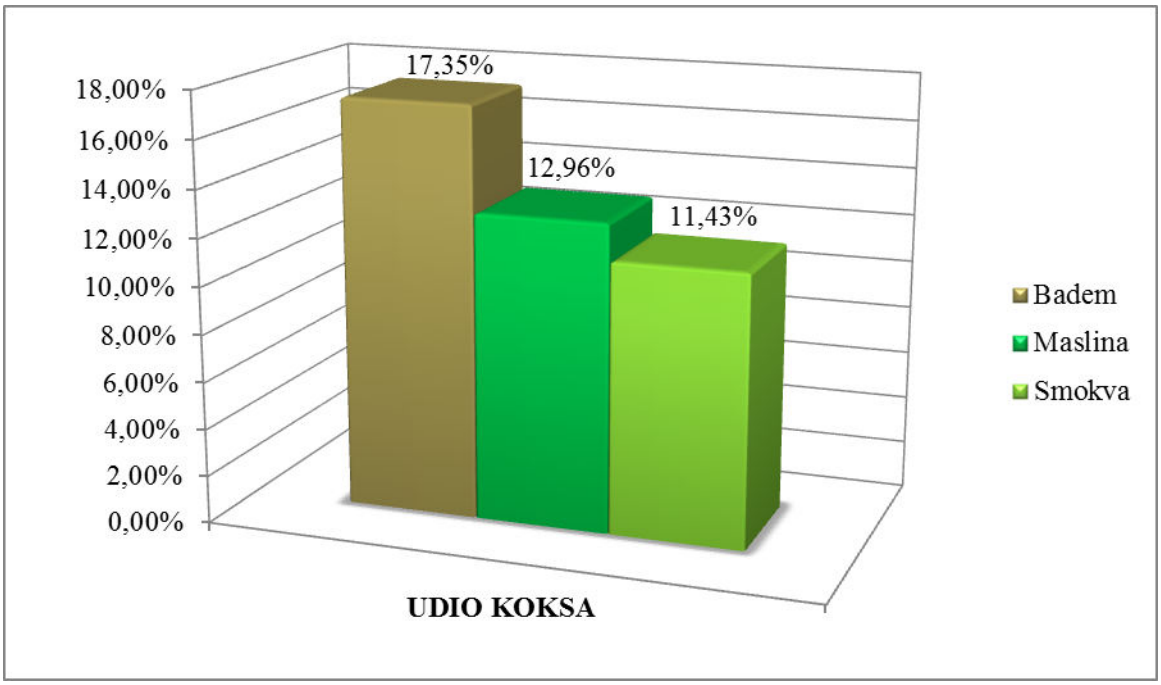
Graf 8. Udio pepela (%) u istraživanim voćnim vrstama

U grafu 8 prikazane su srednje vrijednosti udjela pepela u istraživanim voćnim vrstama. Udio pepela u istraživanim voćnim vrstama iznosio je u prosjeku 8,62 % za badem 'Primorski', 5,68 % za maslinu 'Oblica' i 7,35 % za smokvu 'Petrovača bijela'. Usporedno, u istraživanju Bilandžije i sur. (2017) dobivaju se rezultati od 5,11 % za badem, 2,74 % za maslinu i 7,85 % za smokvu, dok Krička i sur. (2008) za iste voćne vrste dobivaju različiti udio pepela od 3,38 % za badem, 4,44 % za maslinu i 5,19 % za smokvu. Nadalje, u radu Jurišić i sur. (2016) navode se vrijednosti od 1,10 % za višnju i 0,88 % za trešnju. Matin i sur. (2013) u svojim analizama utvrđuju podatke od 1,11 % za orah i 1,01 % za lješnjak. Lendler (2018) zaključuje rad s udjelom pepela od 1,68 % za šljivu, 2,19 % za marelicu i 1,48 % za breskvu.

U ispitivanju Ucara i sur. (2009) udio pepela je 1,83 % za nar. Kovačević (2018) za posliježetvene ostatke prikazuje vrijednosti od 7,74 % za ječam, 4,36 % za raž i 10,67 % za zob, dok nešto niže vrijednosti posliježetevnih ostataka od 4 % za kukuruz i 3,3 % za pšenicu prikazuje Kramar (2018). Kontek (2016) za energetske usjeve iznosi udio pepela od 1,33 % za *Miscanthus x giganteus* i 4,52 % za *Sidu hermaphroditu*. Vrijednosti istraživanih voćnih vrsta, badema, masline i smokve su unutar optimalnog raspona, no u usporedbi s vrijednostima ostalih kultura spomenutih istraživanja vidljivo je da udio pepela badema, masline i smokve nešto viši što govori da kulture u istraživanjima drugih autora su pogodnije sirovine, pošto veće količine pepela stvaraju čađu i koroziju u sustavima za izgaranje.

4.1.3. Udio koksa

Koks predstavlja poželjno svojstvo sirovine (Boboulos, 2010). To je ostatak suhe destilacije, što veći udio koksa, to je kvalitetnije gorivo (Matin i sur., 2013). Koks se definira kao sekundarni ugljen koji je nastao kao rezultat izgaranja na visokim temperaturama (Mohan i sur., 2006).



Graf 9. Udio koksa (%) u istraživanim voćnim vrstama

U grafu 9 prikazana je srednja vrijednost udjela koksa u istraživanim voćnim vrstama. Udio koksa u istraživanim voćnim vrstama iznosio je u prosjeku 17,35 % za badem 'Primorski', 12,96 % za maslinu 'Oblica' i 11,43 % za smokvu 'Petrovača bijela'. Usporedno, u istraživanju Bilandžije i sur. (2017) dobivaju se rezultati od 16,32 % za badem, 9,54 % za maslinu i 16,38 % za smokvu, dok Krička i sur. (2008) za iste voćne vrste dobivaju nešto više udjele koksa od 20,55

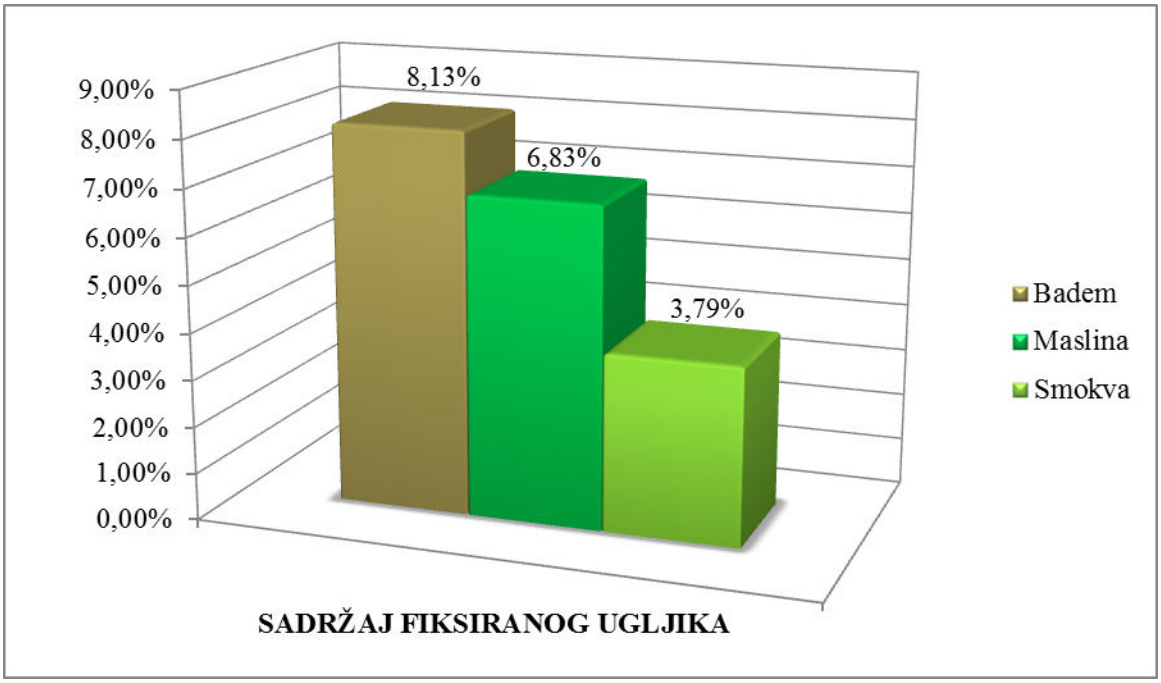
% za badem, 16,72 % za maslinu i 21,79 % za smokvu. Nadalje, u radu Jurišić i sur. (2016) navode se vrijednosti od 1,10 % za višnju i 0,88 % za trešnju. Matin i sur. (2013) u svojim analizama utvrđuju podatke od 1,11 % za orah i 1,01 % za lješnjak. Lendler (2018) zaključuje rad s udjelom koksa od 13,09 % za šljivu, 12,97 % za marelicu i 17,58 % za breskvu. Kovačević (2018) za posliježetvene ostatke prikazuje vrijednosti od 17,87 % za ječam, 18,74 % za raž i 21,10 % za zob, dok nešto niže vrijednosti posliježetvenih ostataka od 12,93 % za kukuruz i 14,96 % za pšenicu prikazuje Kramar (2018). Usporedbom istraživanih voćnih vrsta badema, masline i smokve te ostalih kultura u istraživanjima drugih autora može se utvrditi da imaju sličan udio koksa te po tom aspektu čine pogodnu sirovinu za proizvodnju energije.

4.1.4. Sadržaj fiksiranog ugljika

Pojam fiksirani ugljik odnosi se na krutu frakciju koja ostaje u uzorku nakon isparavanja hlapivih komponenti. Uglavnom se sastoji od ugljika, ali i određene količine vodika, kisika, sumpora i dušika.

Fiksirani ugljik je jedan od najvažnijih dijelova goriva te predstavlja kruti ostatak koji nastaje nakon procesa izgaranja (Klass, 1998). Vrijednosti za sadržaj fiksiranog ugljika u biomasi se kreću u intervalu od 15 % do 25 % (Vanloo i Koppejan, 2002).

Povećanjem sadržaja fiksiranog ugljika dolazi do povećanja ogrjevne vrijednosti, čime se poboljšava kvaliteta biomase (McKendry, 2002).



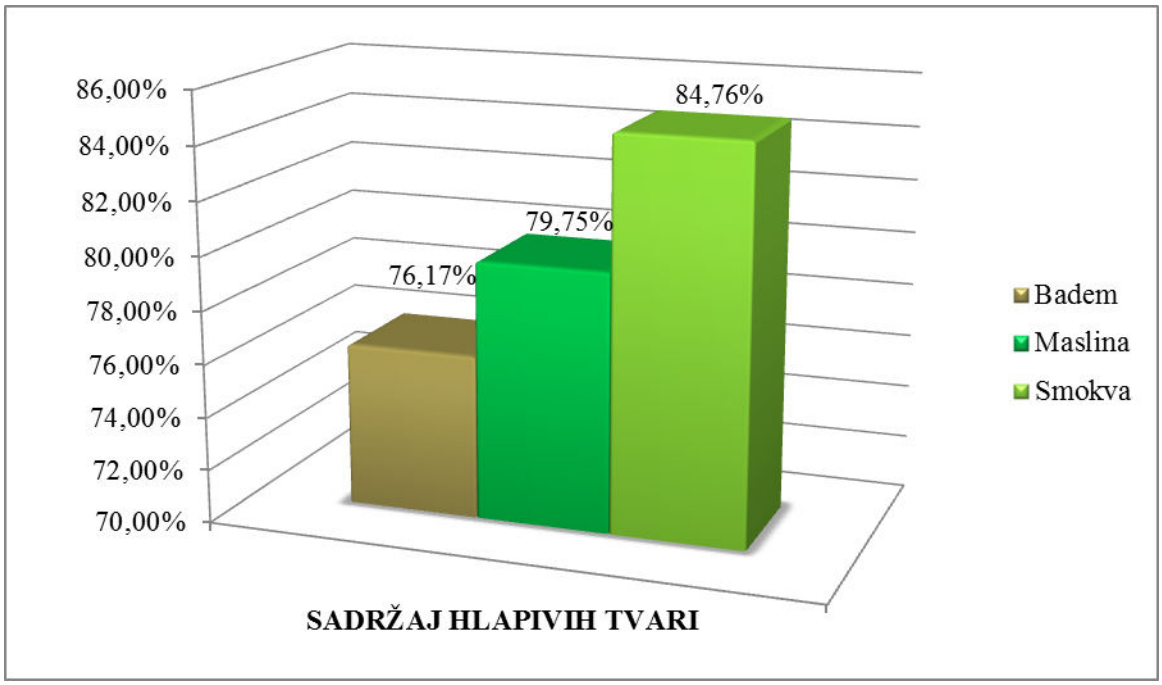
Graf 10. Prosječan sadržaj fiksiranog ugljika (%) u istraživanim voćnim vrstama

Na grafu 10 je srednja vrijednost sadržaja fiksiranog ugljika u istraživanim voćnim vrstama. Prosječan sadržaj fiksiranog ugljika u istraživanim voćnim vrstama iznosio je u prosjeku 8,13 % za badem 'Primorski', 6,83 % za maslinu 'Oblica' i 3,79 % za smokvu 'Petrovača bijela'. Usporedno, u istraživanju Bilandžije i sur. (2017) dobivaju se rezultati od 9,95 % za badem, 5,94 % za maslinu i 7,15 % za smokvu, dok Krička i sur. (2008) za iste voćne vrste dobivaju nešto veće sadržaje fiksiranog ugljika od 13,87 % za badem, 12,30 % za maslinu i 16,60 % za smokvu. Nadalje, u radu Jurišić i sur. (2016) navode se vrijednosti od 15,63 % za višnju i 14,67 % za trešnju. Matin i sur. (2013) u svojim analizama utvrđuju podatke od 19,11 % za orah i 17,68 % za lješnjak. Lendler (2018) zaključuje rad s sadržajem fiksiranog ugljika od 11,41 % za šljivu, 10,78 % za marelicu i 16,01 % za breskvu. U ispitivanju Ucara i sur. (2009)sadržaj fiksiranog ugljika je 14,08 % za nar. Kovačević (2018) za posliježetvene ostatke prikazuje vrijednosti od 10,40 % za ječam, 14,37 % za raž i 10,43 % za zob, dok nešto više vrijednosti posliježetvenih ostataka od 13 % za kukuruz i 15 % za pšenicu prikazuje Kramar (2018). Dobiveni rezultati badema, masline i smokve u ovom istraživanju nisu unutar optimalnog raspona. Dobivene vrijednosti su znatno niže naspram vrijednosti istraživanja drugih autora te s aspekta fiksiranog ugljika nisu pogodne za proizvodnju energije.

4.1.5. Sadržaj hlapivih tvari

Pojam hlapive tvari odnosi se na komponente goriva koje se oslobađaju kada se gorivo zagrijava na visokim temperaturama, ne isključujući vodenu paru. Hlapiva tvar sadrži zapaljive (CO, H_2 i CxHy) i nezapaljive plinove (CO_2, SO_2 i NO_x). Biomasa sadrži vrlo visok postotak hlapivih tvari (75%), sa tendencijom rasta, ovisno o uzorku (90%) (Khan i sur., 2009).

Hlapive tvari su komponente koje se oslobađaju tokom zagrijavanja goriva na visokim temperaturama. Čine ih zapaljivi ugljikovodici, nezapaljiv ugljikov i sumporov dioksid, ugljikov monoksid ili vodik i dušikov oksid. Njihov postotak u biomasi je poprilično visok, a varira od 75 % do 90 %, ovisno o sirovini (Khan i sur., 2009). Visok sadržaj hlapivih tvari u biomasi je nepoželjno svojstvo jer dolazi do naglog oslobađanja energije pri niskim temperaturama što rezultira manjom energetskom vrijednošću (Quaak i sur., 1999).



Graf 11. Sadržaj hlapivih tvari (%) u istraživanim voćnim vrstama

Na grafu 11 prikazane su srednje vrijednosti sadržaja hlapivih tvari u istraživanim voćnim vrstama. One su iznosile u prosjeku 76,17 % za badem 'Primorski', 79,75 % za maslinu 'Oblica' i 84,76 % za smokvu 'Petrovača bijela'. Usporedno, u istraživanju Bilandžije i sur. (2017) dobivaju se rezultati od 77,19 % za badem, 82,26 % za maslinu i 76,58 % za smokvu, dok Krička i sur. (2008) za iste voćne vrste dobivaju nešto niže sadržaje hlapivih tvari od 76,07 % za badem, 76,07 % za maslinu i 69,38 % za smokvu. Nadalje, u radu Jurišić i sur. (2016) navode se vrijednosti od 74,25 % za višnju i 67,47 % za trešnju. Matin i sur. (2013) u svojim analizama utvrđuju podatke od 67,03 % za orah i 64,44 % za lješnjak. Lendler (2018) zaključuje rad s sadržajem hlapivih tvari od 76,89 % za šljivu, 79,12 % za marelicu i 75,75 % za breskvu. U ispitivanju Ucara i sur. (2009) sadržaj hlapivih tvari je 78,71 % za nar. Kovačević (2018) za posliježetvene ostatke prikazuje vrijednosti od 73,96 % za ječam, 73,85 % za raž i 70,71 % za zob, dok nešto više vrijednosti posliježetvenih ostataka od 87 % za kukuruz i 85 % za pšenicu prikazuje Kramar (2018). Vrijednosti istraživanih voćnih vrsta, badema, masline i smokve su unutar optimalnog raspona. Usporedbom istraživanih voćnih vrsta badema, masline i smokve te ostalih kultura u istraživanjima drugih autora može se utvrditi da oboje nizak sadržaj hlapivih tvari što je pogodno za proizvodnju energiju jer spomenuto svojstvo direktno utječe na energetsku vrijednost.

4.1.6. Gorive tvari

Sadržaj gorivih tvari predstavlja sadržaj svih tvari koje kada su dovedene do temperature zapaljenja, započinju lančanu oksidacijsku reakciju pri čemu nastaje oslobađanje energije (Glassman, 2008).

U tablici 4. prikazani su udjeli kemijskih elemenata dobivenih elementarnom analizom od kojih su ugljik, vodik, sumpor i kisik gorive tvari, a dušik je negorivi element.

Tablica 4. Udio ugljika, vodika, dušika, sumpora, i kisika u istraživanim voćnim vrstama

Istraživana svojstva	**Badem**	**Maslina**	**Smokva**
Udio ugljika (%)	45,42	46,98	44,19
Udio vodika (%)	5,05	5,39	5,51
Udio dušika (%)	1,09	1,28	1,36
Udio sumpora (%)	0,41	0,39	0,26
Udio kisika (%)	48,03	45,98	48,69

4.1.6.1. Sadržaj ugljika

Ugljik je jedan od osnovnih elemenata i glavni pokazatelj kvalitete goriva. Što veći sadržaj ugljika u gorivu, to je bolja ogrjevna vrijednost. Sadržaj ugljika u biomasi je poželjno svojstvo jer povećava energetsku kvalitetu biomase. Ugljik je unutra biomase inkorporiran u složene spojeve te se prilikom izgaranja oksidira i oslobađa energiju (Brown, 2011).

Udio ugljika u istraživanim voćnim vrstama iznosio je u prosjeku 45,42 % za badem 'Primorski', 46,98 % za maslinu 'Oblica' i 44,19 % za smokvu 'Petrovača bijela'. Usporedno, u istraživanju Kričke i sur. (2008) dobivaju se rezultati od 49,28 % za badem, 46,54 % za maslinu i 45,55 % za smokvu. Matin i sur. (2013) u svojim analizama utvrđuju podatke od 56,08 % za orah i 57,55 % za lješnjak. Lendler (2018) zaključuje rad s sadržajem ugljika od 48,82 % za šljivu, 48,32 % za marelicu i 68,67 % za breskvu. Kovačević (2018) za posliježetvene ostatke prikazuje vrijednosti od 42,68 % za ječam, 44,22 % za raž i 40,67 % za zob, dok nešto više vrijednosti posliježetvenih ostataka od 53,03 % za kukuruz i 42,02 % za pšenicu prikazuje Kramar (2018). Dobivene vrijednosti badema, masline i smokve u ovome istraživanju su nešto veće od kultura u istraživanjima drugih autora te su pogodne sirovine za proizvodnju energije pošto veći sadržaj ugljik poboljšava ogrjevnu vrijednost te pridonosi kvaliteti goriva.

4.1.6.2. Sadržaj vodika

Vodik kao gorivi element je po važnosti odmah iza ugljika. Također, prisutnošću vodika dolazi do boljeg zapaljenja te izgaranja i rasta ogrjevne vrijednosti (Ali i Basit, 1993). Udio vodika u biomasi je otprilike 6 % (Jenkis, 1998).

Udio vodika u istraživanim voćnim vrstama iznosio je u prosjeku 5,05 % za badem 'Primorski', 5,39 % za maslinu 'Oblica' i 5,51 % za smokvu 'Petrovača bijela'. Usporedno, u istraživanju Kričke i sur. (2008) dobivaju se rezultati od 6,51 % za badem, 6,45 % za maslinu i 6,35 % za smokvu. Matin i sur. (2013) u svojim analizama utvrđuju podatke od 6,55 % za orah i 7,11 % za lješnjak. Lendler (2018) zaključuje rad s sadržajem vodika od 6,12 % za šljivu, 5,95 % za marelicu i 6,10 % za breskvu. Kovačević (2018) za posliježetvene ostatke prikazuje vrijednosti od 6,06 % za ječam, 6,12 % za raž i 5,95 % za zob, dok slične vrijednosti posliježetvenih ostataka od 5,81 % za kukuruz i 6,36 % za pšenicu prikazuje Kramar (2018). Dobivene vrijednosti badema, masline i smokve u ovome istraživanju su unutar optimalnog raspona i manje su od vrijednosti u istraživanjima drugih autora.

4.1.6.3. Sadržaj kisika

Kisik kao element je nepoželjan u gorivu, iz razloga što reducira toplinu prilikom sagorijevanja biomase na način da na sebe veže ugljik (Parmar, 2017). Povećanjem koncentracije kisika, smanjuje se ogrjevna vrijednost i samim time dolazi do pada energetske vrijednosti (Hodgson i sur., 2010).

Udio kisika u istraživanim voćnim vrstama iznosio je u prosjeku 48,03 % za badem 'Primorski', 45,97 % za maslinu 'Oblica' i 48,69 % za smokvu 'Petrovača bijela'. Usporedno, u istraživanju Kričke i sur. (2008) dobivaju se rezultati od 43,34 % za badem, 46,04 % za maslinu i 46,86 % za smokvu. Matin i sur. (2013) u svojim analizama utvrđuju vrijednosti od 31,33 % za orah i 34,76 % za lješnjak. Kovačević (2018) za posliježetvene ostatke prikazuje vrijednosti od 49,69 % za ječam, 48,30 % za raž i 51,47 % za zob, dok slične vrijednosti posliježetvenih ostataka od 40,09 % za kukuruz i 50,05 % za pšenicu prikazuje Kramar (2018). Dobivene vrijednosti badema, masline i smokve u ovome istraživanju su nešto veće od kultura istraživanja drugih autora te nisu pogodne za proizvodnju energije pošto veći sadržaj kisika smanjuje ogrjevnu vrijednost, a samim time i energetsku iskoristivost.

4.1.6.4. Sadržaj sumpora i dušika

Sumpor je od prethodno navedenih elemenata, najmanje zastupljen element i u sastavu biomase se nalazi jedino u tragovima (Matin i sur., 2013). Količine sumpora u biomasi su najčešće manje od 0,2 % ali u nekim slučajevima ga može biti od 0,5 % do 0,7 % (Demirbas, 2004).
U slučaju povišenog sadržaja sumpora u biomasi, predstavljao bi vrlo nepoželjan element sa aspekta zagađenja okoliša, jer prilikom izgaranja, oslobađa emisije štetnih plinova (Fernandez i sur. 2012; Slepetys i sur., 2012).

Uz sumpor, vrijedi još spomenuti i dušik, kao nepoželjan element. Negoriv je i ima negativan utjecaj na ostale elemente te pridonosi smanjenju ogrjevne vrijednosti goriva (Matin i sur., 2013).

Udio sumpora u istraživanim voćnim vrstama iznosio je u prosjeku 0,41 % za badem 'Primorski', 0,39 % za maslinu 'Oblica' i 0,26 % za smokvu 'Petrovača bijela'. Usporedno, u istraživanju Kričke i sur. (2008) dobivaju se rezultati od 0,20 % za badem, 0,20 % za maslinu i 0,19 % za smokvu. Matin i sur. (2013) u svojim analizama utvrđuju podatke od 0,04 % za orah i 0,07 % za lješnjak. Lendler (2018) zaključuje rad s sadržajem sumpora od 0,22 % za šljivu, 0,26 % za marelicu i 0,31 % za breskvu. Kovačević (2018) za posliježetvene ostatke prikazuje vrijednosti od 0,29 % za ječam, 0,28 % za raž i 0,36 % za zob, dok nešto niže vrijednosti posliježetvenih ostataka od 0,18 % za kukuruz i 0,25 % za pšenicu prikazuje Kramar (2018). Dobivene vrijednosti badema, masline i smokve u ovome istraživanju su nešto veće od optimalnog raspona kao i od kultura u istraživanjima drugih autora te nisu pogodne za proizvodnju energije.

Udio dušika u istraživanim voćnim vrstama iznosio je u prosjeku 1,09 % za badem 'Primorski', 1,28 % za maslinu 'Oblica' i 1,36 % za smokvu 'Petrovača bijela'. Usporedno, u istraživanju Kričke i sur. (2008) dobivaju se rezultati od 0,67 % za badem, 0,77 % za maslinu i 1,05 % za smokvu. Matin i sur. (2013) u svojim analizama utvrđuju podatke od 0,36 % za orah i 0,36 % za lješnjak. Lendler (2018) zaključuje rad s sadržajem dušika od 0,28 % za šljivu, 0,21 % za marelicu i 0,83 % za breskvu. Kovačević (2018) za posliježetvene ostatke prikazuje vrijednosti u od 1,29 % za ječam, 1,08 % za raž i 1,56 % za zob, dok slične vrijednosti posliježetvenih ostataka od 0,90 % za kukuruz i 1,33 % za pšenicu prikazuje Kramar (2018). Dobivene vrijednosti badema, masline i smokve u ovome istraživanju su nešto veće od kultura u istraživanjima drugih autora te nisu pogodne za proizvodnju energije pošto veći sadržaj dušika smanjuje ogrjevnu vrijednost.

4.1.7. Lignocelulozni sastav

Sastav lignocelulozne biomase čine lignin, hemiceluloza i celuloza. Udio navedenih komponenti u biomasi se razlikuje ovisno o sirovini (Janušić i sur., 2008). Što se tiče točnog udjela pojedinih komponenti poljoprivredne lignocelulozne biomase, on se kreće od 10 % do 25 % lignina, 20 % do 30 % hemiceluloze i 40 % do 50 % celuloze (Iqbal i sur.,2011; Kumar i sur., 2009; Malherbe i sur., 2002).

Tablica 5. Udio celuloze, hemiceluloze i lignina u istraživanim voćnim vrstama

Istraživana svojstva	**Badem**	**Maslina**	**Smokva**
Celuloza (%)	34,53	26,99	30,15
Hemiceluloza (%)	14,82	25,94	32,67
Lignin (%)	33,62	27,04	24,67

U tablici 5 su prikazane vrijednosti udjela celuloze, hemiceluloze i lignina. Udio celuloze u istraživanim voćnim vrstama iznosio je u prosjeku 34,53 % za badem 'Primorski', 26,99 % za maslinu 'Oblica' i 30,15 % za smokvu 'Petrovača bijela'. Udio hemiceluloze u istraživanim voćnim vrstama iznosio je u prosjeku 14,82 % za badem 'Primorski', 25,94 % za maslinu 'Oblica' i 32,67 % za smokvu 'Petrovača bijela'. Udio lignina u istraživanim voćnim vrstama iznosio je u prosjeku 33,62 % za badem 'Primorski', 27,04 % za maslinu 'Oblica' i 24,67 % za smokvu 'Petrovača bijela'. Zečić (2018) u svom ispitivanju iznosi podatke od 26,49 % udjela celuloze za višnju i 34,51 % za trešnju, 26,92 % udjela hemiceluloze za višnju i 15,31 % za trešnju, 28,33 % udjela lignina za višnju i 47,81 % za trešnju. Lendler (2018) zaključuje rad s 29,56 % udjela celuloze za šljivu, 30,57 % za marelicu i 29,95 % za breskvu, 3,95 % udjela hemiceluloze za šljivu, 1,75 % za marelicu i 21,84 % za breskvu, 53,30 % udjela lignina za šljivu, 51,22 % za marelicu i 45,51 % za breskvu. Kovačević (2018) za posliježetvene ostatke prikazuje vrijednosti od 45,38 % udjela celuloze za ječam, 51,97 % za raž i 32,13 % za zob, 29,71 % udjela hemiceluloze za ječam, 31,88 % za raž i 30,91 % za zob, 13,57 % udjela lignina za ječam, 8,24 % za raž i 13,62 % za zob. Dobivene vrijednosti badema, masline i smokve u ovome istraživanju su unutar optimalnog raspona po pitanju lignina i hemiceluloze za razliku od celuloze gdje su vrijednosti ispod optimalnog raspona. Usporedbom rezultata ovog istraživanja sa istraživanjima drugih autora proizlazi da su posliježetveni ostaci, u ovom slučaju ječam, raž i zob najpogodnije kulture s aspekta lignoceluloznog sastava iz razloga što imaju najmanju vrijednost lignina koji je teško razgradiv te su poželjne manje količine.

4.1.8. Ogrjevna vrijednost

Ogrjevna vrijednost je najvažniji parametar kvalitete za određivanje pogodnosti pojedine vrste biomase za proizvodnju energije. Predstavlja količinu energije koju je moguće dobiti pri potpunom izgaranju određene količine biomase. Sadržaj vode i udio pepela su najčešći razlozi variranja u ogrjevnoj vrijednosti biomase (Lewandowski i sur., 2003).

U tablici 6 prikazana je srednja vrijednost za gornju i donju ogrjevnu vrijednost istraživanih voćnih vrsta.

Tablica 6. Srednja gornja i donja ogrjevna vrijednost istraživanih voćnih vrsta

Istraživana svojstva	**Badem**	**Maslina**	**Smokva**
HHV (MJ/kg)	16,98	19,63	16,72
LHV (MJ/kg)	10,58	12,31	15,52

*HHV - Gornja ogrjevna vrijednost. Odnosi se na najveći postotak energije koji se može dobiti pri izgaranju nekog goriva, uz uvjet da je toplina kondenzacije iskorištena (Hodgson i sur. 2010).
LHV - Donja ogrjevna vrijednost. Razlikuje se u odnosu na gornju ogrjevnu vrijednost (HHV) u sadržaju energije određenog goriva bez kondenzacijske topline, koja se nalazi u sastavu vodene pare u ispušnim plinovima tokom izgaranja (Holtz, 2006).

4.1.8.1. Gornja ogrjevna vrijednost

Gornja ogrjevna vrijednost (HHV) se odnosi na najveći postotak energije koji se može dobiti pri izgaranju nekog goriva, uz uvjet da je toplina kondenzacije iskorištena. Faktori o kojima ovisi su: sadržaj vode, udio pepela i sastav biomase (Hodgson i sur. 2010).

Iz tablice 6 vidljivo je da je Gornja ogrjevna vrijednost (HHV) u istraživanim voćnim vrstama iznosila u prosjeku 16,98 MJ/kg za badem 'Primorski', 19,63 MJ/kg za maslinu 'Oblica' i 16,72 MJ/kg za smokvu 'Petrovača bijela'. Usporedno, u istraživanju Bilandžije i sur. (2017) dobivaju se rezultati od 18,22 MJ/kg za badem, 16,38 MJ/kg za maslinu i 16,79 MJ/kg za smokvu. Nadalje, u radu Jurišić i sur. (2016) navode se vrijednosti od 21,70 MJ/kg za višnju i 20,67 MJ/kg za trešnju. Matin i sur. (2013) u svojim analizama utvrđuju podatke od 19,61 MJ/kg za orah i 20,65 MJ/kg za lješnjak.. Lendler (2018) zaključuje rad s gornjom ogrjevnom vrijednosti od 21,83 MJ/kg za šljivu, 22,97 MJ/kg za marelicu i 19,00 MJ/kg za breskvu. U ispitivanju Ucara i sur. (2009) gornja ogrjevna vrijednost je 20,98 MJ/kg za nar.

Kovačević (2018) za posliježetvene ostatke prikazuje vrijednosti od 15,96 MJ/kg za ječam, 17,18 MJ/kg za raž i 15,89 MJ/kg za zob, dok nešto slične vrijednosti posliježetvenih ostataka od 16,16 MJ/kg za kukuruz i 16,36 MJ/kg za pšenicu prikazuje Kramar (2018). Dobivene vrijednosti badema, masline i smokve u ovome istraživanju su nešto manje od kultura u istraživanjima drugih autora te nisu pogodne za proizvodnju energije pošto manji sadržaj ogrjevne vrijednosti znači manju proizvodnju energije određene biomase.

4.1.8.2.Donja ogrjevna vrijednost

Donja ogrjevna vrijednost (LHV) se razlikuje u odnosu na gornju ogrjevnu vrijednost (HHV) u sadržaju energije određenog goriva bez kondenzacijske topline, koja se nalazi u sastavu vodene pare u ispušnim plinovima tokom izgaranja.

Također je parametar za određivanje pogodnosti pojedine vrste biomase za proizvodnju energije. Uvijek je manja od gornje ogrjevne vrijednosti (HHV) (Holtz, 2006).

Iz tablice 6 vidljivo je da je Donja ogrjevna vrijednost (LHV) u istraživanim voćnim vrstama iznosila u prosjeku 10,58 MJ/kg za badem 'Primorski', 12,31 MJ/kg za maslinu 'Oblica' i 15,52 MJ/kg za smokvu 'Petrovača bijela'. Usporedno, u istraživanju Kričke i sur. (2008) dobivaju se rezultati od 17,63 MJ/kg za badem, 16,91 MJ/kg za maslinu i 15,60 MJ/kg za smokvu. Matin i sur. (2013) u svojim analizama utvrđuju vrijednosti od 18,74 MJ/kg za orah i 19,10 MJ/kg za lješnjak. Zečić (2018) u svom ispitivanju iznosi podatke od 19,94 MJ/kg za višnju i 20,06 MJ/kg za trešnju. Lendler (2018) zaključuje rad s donjom ogrjevnom vrijednosti od 20,56 MJ/kg za šljivu, 21,64 MJ/kg za marelicu i 18,08 MJ/kg za breskvu. Kovačević (2018) za posliježetvene ostatke prikazuje vrijednosti od 14,63 MJ/kg za ječam, 15,84 MJ/kg za raž i 14,60 MJ/kg za zob, dok slične vrijednosti posliježetvenih kultura od 14,90 MJ/kg za kukuruz i 14,94 MJ/kg za pšenicu prikazuje Kramar (2018). Dobivene vrijednosti badema, masline i smokve u ovome istraživanju su nešto manje od kultura u istraživanjima navedenih autora.

4.1.9. Sadržaj makroelemenata

Pojava, sadržaj, podrijetlo i povezivanje anorganskih tvari određenih klasa minerala direktno utječu na pojavu raznih tehnoloških i ekoloških problema prilikom prerade istraživane biomase. Pojedini minerali mogu uzrokovati nisku učinkovitost izgaranja prilikom prerade biomase. Biomasa koja je onečišćena mineralima u svojim uzorcima imati će visoki udio pepela (Vassilev i sur., 2012).

U ovom istraživanju analiziran je sadržaj makroelemenata - kalcija, kalija, magnezija i natrija u bademu 'Primorski', maslini 'Oblica' i smokvi 'Petrovača bijela'.

U tablici 8 su prikazani sadržaji srednje vrijednosti makroelemenata kalcija, kalija, magnezija i natrija u rezidbenim ostacima istraživanih voćnih vrsta.

Tablica 8. Sadržaj makroelemenata u istraživanim voćnim vrstama

Istraživana svojstva	**Badem**	**Maslina**	**Smokva**
Kalcij (mg/kg)	7,65	7,19	7,14
Kalij (mg/kg)	783,65	907,35	2,44
Magnezij (mg/kg)	307,10	406,25	468,30
Natrij (mg/kg)	53,23	58,11	25,02

Iz tablice 8 vidljivo je da je sadržaj makroelemenata u istraživanim voćnim vrstama sljedeći: 'Primorski' badem sadrži 7,65 mg/kg kalcija, 783,65 mg/kg kalija, 307,10 mg magnezija i 53,23 mg/kg natrija. 'Oblica' sadrži 7,19 mg/kg kalcija, 907,35 mg/kg kalija, 406,25 mg/kg magnezija i 58,11 mg/kg natrija. 'Petrovača bijela' sadrži 7,14 mg/kg kalcija, 2,44 mg/kg kalija, 468,30 mg/kg magnezija i 25,02 mg/kg natrija. Peter (2017) u svom istraživanju navodi rezultate za koru nara od 3,18 mg/kg kalcija, 3,53 mg/kg kalija, 658,69 mg/kg magnezija i 64,98 mg/kg natrija. Iz navedenog se zaključuje kako su rezultati makroelemenata kalcija i kalija ovom istraživanju znatno viši nego u istraživanju Peter (2017), dok su rezultati makroelemenata magnezija i natrija dobivenih u ovom istraživanju znatno niži od onih dobivenih u istraživanju Peter (2017). Što su vrijednosti makroelemenata više to će udio pepela biti veći što nije poželjno svojstvo te dolazi to narušavanja energetskog potencijala.

4.2. Rezultati analiza udjela produkata pirolize - biougljena i bioulja

Proces pirolize je proveden u tri ponavljanja za svaku istraživanu kulturu. U istraživanju su korišteni uzorci optimalne frakcije veličine 630 μm. Čestice veće od 630 μm smanjuju stupanj zagrijavanja i povećavaju količinu proizvedenog biougljena. Čestice manje od 630 μm pogoduju razgradnji ugljikovodika s tendencijom povećanja sadržaja vodika, zbog duljeg zadržavanja hlapivih tvari u reaktoru (Zanzi, 2001).

Iz navedenog se može utvrditi da veličina čestica predstavlja vrlo važan faktor u dobivanju većeg prinosa biougljena i bioulja (Onay i Kockar, 2003). Po završetku procesa pirolize utvrđen je maseni udio produkata (Tablica 9).

Tablica 9. Udio biougljena i bioulja u istraživanim voćnim vrstama nakon pirolize

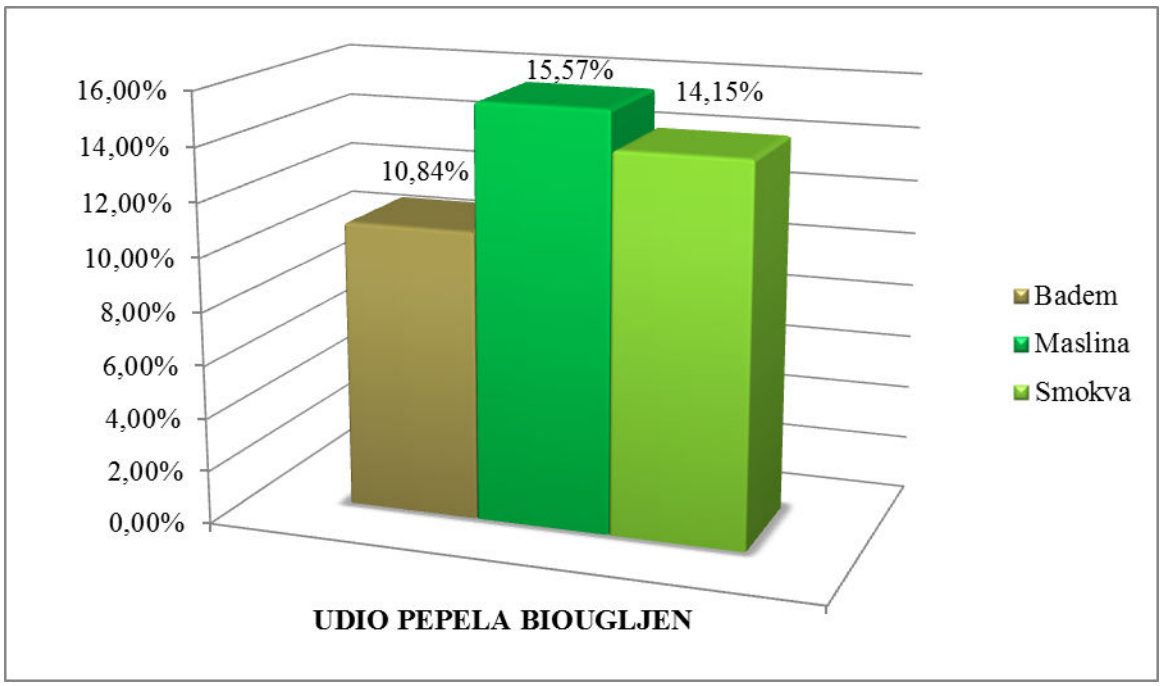
Istraživana svojstva	**Biougljen (%)**	**Bioulje (%)**
Badem	44,01	27,87
Maslina	44,96	49,61
Smokva	35,27	43,26

Iz tablice 9 vidljivo je da je udio biougljena nakon procesa pirolize u istraživanim voćnim vrstama iznosio u prosjeku 44,01 % za badem 'Primorski', 44,96 % za maslinu 'Oblica' i 35,27 % za smokvu 'Petrovača bijela'. Usporedno, u istraživanju Bilandžije i sur. (2017) dobivaju se rezultati od 26,87 % za badem, 30,88 % za maslinu i 25,28 % za smokvu. Nadalje, u radu Jurišić i sur. (2016) navode se vrijednosti od 64,89 % za višnju i 61,11 % za trešnju. Lendler (2018) zaključuje rad s udjelom biougljena od 25,10 % za šljivu, 25,13 % za marelicu i 35,19 % za breskvu. Kovačević (2018) za posliježetvene ostatke prikazuje vrijednosti od 44,86% za ječam, 36,44 % za raž i 36,12 % za zob. Rezultati dobiveni u ovom istraživanju su nešto veći od kultura istraživanja navedenih autora, osim po pitanju višnje i trešnje čije vrijednosti su znatno više te stoga predstavljaju najpogodniju sirovinu za dobivanje biougljena.

Iz tablice 9 vidljivo je da je udio bioulja nakon provedbe procesa pirolize u istraživanim voćnim vrstama iznosio u prosjeku 27,87 % za badem 'Primorski', 49,61 % za maslinu 'Oblica' i 43,26 % za smokvu 'Petrovača bijela'. U radu Jurišić i sur. (2016) navode se vrijednosti od 29,90 % za višnju i 29,38 % za trešnju. Lendler (2018) zaključuje rad s udjelom bioulja od 58,72 % šljivu, 55,47 % za marelicu i 51,69 % za breskvu. Kovačević (2018) za posliježetvene ostatke prikazuje vrijednosti od 38,12% za ječam, 34,62 % za raž i 29,72 % za zob. Rezultati dobiveni u ovom istraživanju su nešto veći od kultura istraživanja drugih autora, osim po pitanju šljive, marelice i breskve čije vrijednosti su znatno više te stoga predstavljaju najpogodniju sirovinu za dobivanje bioulja.

4.3. Rezultati analiza sastava pirolizom dobivenog biougljena

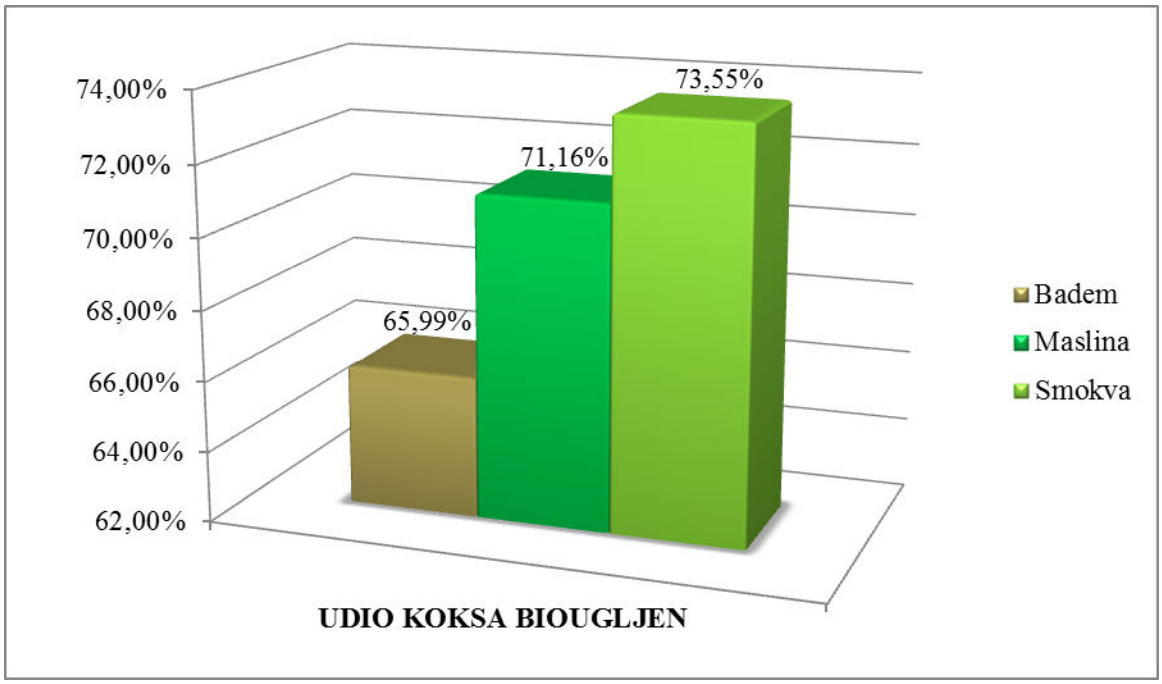
4.3.1. Udio pepela



Graf 12. Udio pepela (%) u sastavu biougljena istraživanih voćnih vrsta nakon pirolize

U grafu 12 prikazane su srednje vrijednosti udjela pepela dobivenog biougljena u istraživanim voćnim vrstama. Udio pepela dobivenog biougljena u istraživanim voćnim vrstama iznosio je u prosjeku 10,84 % za badem 'Primorski', 15,57 % za maslinu 'Oblica' i 14,15 % za smokvu 'Petrovača bijela'. Usporedno, u istraživanju Bilandžije i sur. (2017) dobivaju se rezultati od 9,74 % za badem, 7,48 % za maslinu i 20,06 % za smokvu. U radu Kričke i sur. (2016) navode se vrijednosti od 3,67 % za višnju, 2,79 % za trešnju, 2,13 % za šljivu, 2,28 % za marelicu, 2,63 % za breskvu, 1,65 % za nektarinu, 2,05 % za orah i 1,82 % za lješnjak. Kovačević (2018) za posliježetvene ostatke prikazuje vrijednosti od 13,06 % za ječam, 9,86 % za raž i 17,89 % za zob, dok nešto niže vrijednosti posliježetvenih ostataka od 8,93 % za kukuruz, 8,93 % i 10,83 % za pšenicu prikazuje Kramar (2018). Kontek (2016) za energetske usjeve iznosi udjele pepela biougljena od 3,20 % za *Miscanthus x giganteus* i 4,50 % za *Sidu hermaphroditu*. Dobivene vrijednosti u ovom istraživanju su unutar optimalnog, a istraživane voćne vrste, badem, maslina i smokva imaju veće vrijednosti udjela pepela u dobivenom biougljenu od vrijednosti kultura u istraživanjima drugih autora što ih čini manje energetski iskoristivim.

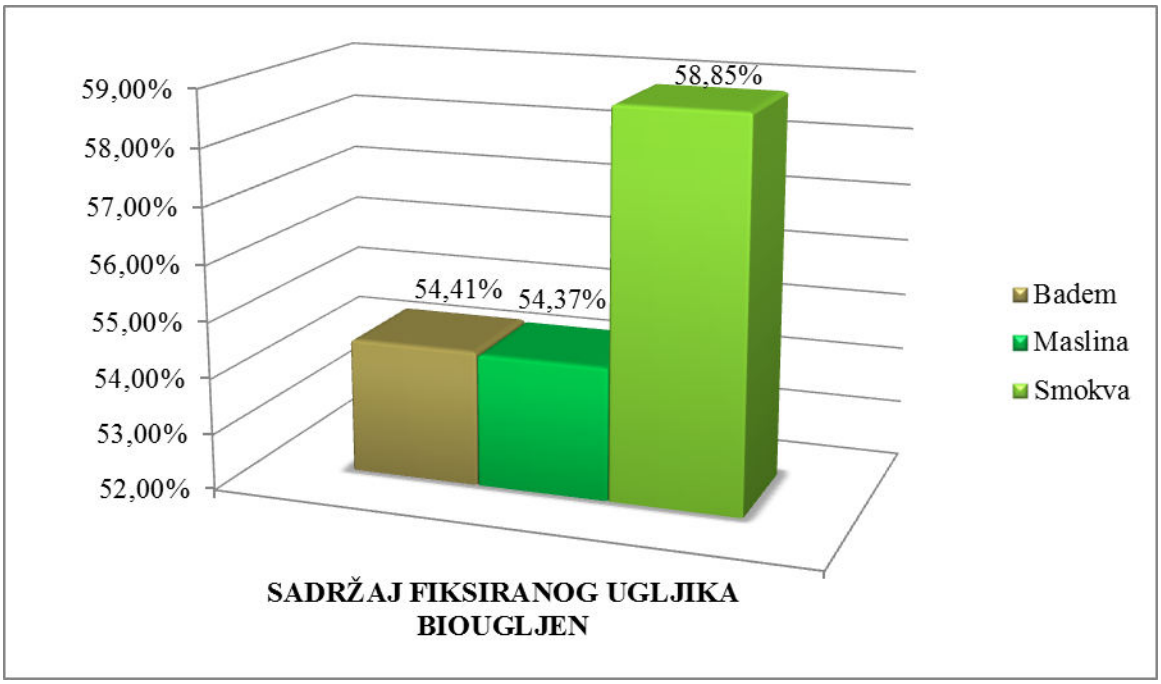
4.3.2. Udio koksa



Graf 13. Udio koksa (%) u sastavu biougljena istraživanih voćnih vrsta nakon pirolize

U grafu 13 prikazane su srednje vrijednosti udjela koksa dobivenog biougljena u istraživanim voćnim vrstama. Udio koksa dobivenog biougljena u istraživanim voćnim vrstama iznosio je u prosjeku 65, 99 % za badem 'Primorski', 71,16 % za maslinu 'Oblica' i 73,55 % za smokvu 'Petrovača bijela'. Usporedno, u istraživanju Bilandžije i sur. (2017) dobivaju se rezultati od 74,32 % za badem, 67,87 % za maslinu i 75,09 % za smokvu. U radu Kričke i sur. (2016) navode se vrijednosti od 60,13 % za višnju, 52,91 % za trešnju, 53,07 % za šljivu, 56,18 % za marelicu, 60,30 % za breskvu, 60,55 % za nektarinu, 46,44 % za orah i 48,11 % za lješnjak. Kovačević (2018) za posliježetvene ostatke prikazuje vrijednosti od 58,03 % za ječam, 68,39 % za raž i 75,44 % za zob, dok nešto niže vrijednosti posliježetvenih ostataka od 42,33 % za kukuruz i 62,60 % za pšenicu prikazuje Kramar (2018). Istraživane voćne vrste, badem, maslina i smokva imaju veće vrijednosti udjela koksa u dobivenom biougljenu od vrijednosti kultura u istraživanjima navedenih autora što ih čini pogodnim sirovinama po pitanju ovog svojstva.

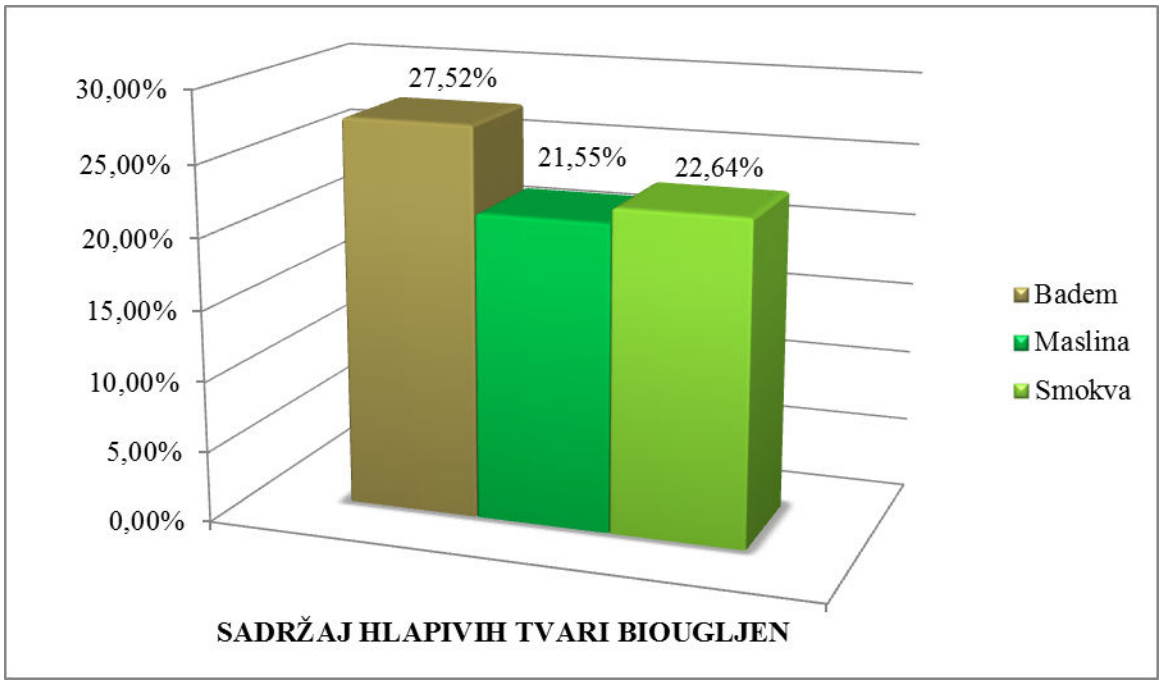
4.3.3.Fiksirani ugljik



Graf 14. Sadržaj fiksiranog ugljika (%) u sastavu biougljena istraživanih voćnih vrsta nakon pirolize

U grafu 14 prikazane su srednje vrijednosti sadržaja fiksiranog ugljika dobivenog biougljena u istraživanim voćnim vrstama. Sadržaj fiksiranog ugljika dobivenog biougljena u istraživanim voćnim vrstama iznosio je u prosjeku 54,41 % za badem 'Primorski', 54,37 % za maslinu 'Oblica' i 58,85 % za smokvu 'Petrovača bijela'. Usporedno, u istraživanju Bilandžije i sur. (2017) dobivaju se rezultati od 64,57 % za badem, 60,39 % za maslinu i 55,03 % za smokvu. U radu Kričke i sur. (2016) navode se vrijednosti od 56,46 % za višnju, 50,12 % za trešnju, 50,94 % za šljivu, 53,90 % za marelicu, 57,67 % za breskvu, 58,90 % za nektarinu, 44,39 % za orah i 46,29 % za lješnjak. Kovačević (2018) za posliježetvene ostatke prikazuje vrijednosti od 44,73 % za ječam, 58,33 % za raž i 57,30 % za zob, dok nešto niže vrijednosti posliježetvenih ostataka Kramar (2018) od 42,33 % za kukuruz i 62,60 % za pšenicu prikazuje Kramar (2018). Vrijednosti dobivene u ovom istraživanju za badem, maslinu i smokvu su sukladne sa vrijednostima kultura u istraživanjima navedenih autora što ih čini pogodnima sirovinama za ovaj aspekt.

4.3.4.Hlapive tvari



Graf 15. Sadržaj hlapivih tvari (%) u sastavu biougljena istraživanih voćnih vrsta nakon pirolize

U grafu 15 su prikazane srednje vrijednosti sadržaja hlapivih tvari dobivenog biougljena u istraživanim voćnim vrstama. Sadržaj hlapivih tvari dobivenog biougljena u istraživanim voćnim vrstama iznosio je u prosjeku 27,52 % za badem 'Primorski', 21,55 % za maslinu 'Oblica' i 22,64 % za smokvu 'Petrovača bijela'. Usporedno, u istraživanju Bilandžije i sur. (2017) dobivaju se rezultati od 25,68 % za badem, 32,13 % za maslinu i 24,91 % za smokvu. U radu Kričke i sur. (2016) navode se vrijednosti od 39,87 % za višnju, 47,09 % za trešnju, 46,93 % za šljivu, 43,82 % za marelicu, 39,70 % za breskvu, 39,45 % za nektarinu, 53,56 % za orah i 51,89 % za lješnjak. Kovačević (2018) za posliježetvene ostatke prikazuje vrijednosti od 41,64 % za ječam, 30,85 % za raž i 24,88 % za zob. Istraživane voćne vrste, badem, maslina i smokva imaju niske vrijednosti u odnosu na kulture u istraživanjima drugih autora te su pogodne sirovine iz razloga što visoke vrijednosti hlapivih tvari rezultiraju manjom energetskom vrijednošću.

4.3.5.Ogrjevna vrijednost

U tablici 10 prikazana je srednja vrijednost gornje i donje ogrjevne vrijednosti istraživanih voćnih vrsta.

Tablica 10. Gornja i donja ogrjevna vrijednost biougljena istraživanih voćnih vrsta nakon pirolize

Istraživana svojstva	**Badem**	**Maslina**	**Smokva**
HHV (MJ/kg)	21,08	23,13	24,38
LHV (MJ/kg)	19,98	21,95	23,18

Gornja ogrjevna vrijednost (HHV) biougljena u istraživanih voćnih vrsta iznosila je u prosjeku 21,08 MJ/kg za badem 'Primorski', 23,13 MJ/kg za maslinu 'Oblica' i 24,38 MJ/kg za smokvu 'Petrovača bijela'. Usporedno, u istraživanju Bilandžije i sur. (2017) dobivaju se rezultati od 26,91 MJ/kg za badem, 25,15 MJ/kg za maslinu i 25,67 MJ/kg za smokvu. U radu Kričke i sur. (2016) navode se vrijednosti od 25,21 MJ/kg za višnju i 25,68 MJ/kg za trešnju. Lendler (2018) zaključuje rad s gornjom ogrjevnom vrijednosti biougljena od 31,12 MJ/kg za šljivu, 31,90 MJ/kg za marelicu i 32,34 MJ/kg za breskvu. Kovačević (2018) za posliježetvene ostatke prikazuje vrijednosti od 25,21 MJ/kg za ječam, 28,18 MJ/kg za raž i 25,65 MJ/kg za zob, dok slične vrijednosti posliježetvenih ostataka od 24,98 MJ/kg za kukuruz i 26,63 MJ/kg za pšenicu prikazuje Kramar (2018). Donja ogrjevna vrijednost biougljena istraživanih kultura iznosila je u prosjeku 19,98 MJ/kg za badem sorte 'Primorski' badem, 21,95 MJ/kg za maslinu sorte 'Oblica' i 23,18 MJ/kg za smokvu sorte 'Petrovača bijela'. Lendler (2018) zaključuje rad s donjom ogrjevnom vrijednosti od 30,19 MJ/kg za šljivu, 30,64 MJ/kg za marelicu i 31,01 MJ/kg za breskvu. Kovačević (2018) za posliježetvene ostatke prikazuje vrijednosti od 23,90 MJ/kg za ječam, 26,87 MJ/kg za raž i 24,34 MJ/kg za zob, dok slične vrijednosti posliježetvenih ostataka od 22,84 MJ/kg za kukuruz i 24,51 MJ/kg za pšenicu prikazuje Kramar (2018).
Vrijednosti dobivene u ovome istraživanju za voćne vrste badem, maslina i smokva s aspekta gornje i donje ogrjevne vrijednosti su niže od kultura u istraživanjima drugih autora te nisu pogodne sirovine za ovo svojstvo

4.3.6.Makro i mikroelementi

U tablici 11 su prikazani sadržaji srednje vrijednosti makroelemenata kalcija, kalija, magnezija i natrija u biougljenu rezidbenih ostataka istraživanih voćnih vrsta.

Tablica 11. Sadržaj makroelemenata u sastavu biougljena istraživanih voćnih vrsta nakon pirolize

Istraživana svojstva	Badem	Maslina	Smokva
Kalcij (mg/kg)	15,37	14,82	15,29
Kalij (mg/kg)	1471,50	4318	4895
Magnezij (mg/kg)	348,60	956	943,60
Natrij (mg/kg)	160,90	163,60	121,60

Sadržaj kalcija u istraživanim voćnim vrstama je iznosio u prosjeku 15,37 mg/kg u bademu 'Primorski', 14,82 mg/kg u maslini 'Oblica' i 15,29 mg/kg u smokvi 'Petrovača bijela'. Sadržaj kalija u istraživanim voćnim vrstama je iznosio u prosjeku 1471,50 mg/kg u bademu 'Primorski', 4318 mg/kg u maslini 'Oblica' i 4895 mg/kg u smokvi 'Petrovača bijela'. Sadržaj magnezija u istraživanim voćnim vrstama je iznosio u prosjeku 348,60 mg/kg u bademu 'Primorski', 956 mg/kg u maslini 'Oblica' i 943,60 mg/kg u smokvi 'Petrovača bijela'. Sadržaj natrija u istraživanim voćnim vrstama je iznosio u prosjeku 160,90 mg/kg u bademu 'Primorski', 163,60 mg/kg u maslini 'Oblica' i 121,60 mg/kg u smokvi 'Petrovača bijela'. Saletnik i sur., (2018) u svom istraživanju navode rezultate za biougljen Miscanthusa od 18,52 mg/kg za kalcij. Rezultati za sadržaj kalcija u ovom istraživanju su nešto niži od onih dobivenih u istraživanju Saletnika i sur. (2018) što je i poželjno, pošto više vrijednosti makroelemenata sadrže veći udio pepela što nije poželjno svojstvo te dolazi to narušavanja energetskog potencijala.

U tablici 12 prikazani su sadržaji srednjih vrijednosti mikroelemenata bakra, cinka, olova, mangana, nikala, željeza, kadmija, kobalta i kroma u biougljenu rezidbenih ostataka istraživanih voćnih vrsta.

Tablica 12. Sadržaj mikroelemenata u sastavu biougljena istraživanih voćnih vrsta nakon pirolize

Istraživana svojstva	**Badem**	**Maslina**	**Smokva**
Bakar (mg/kg)	11,83	15,60	4,94
Cink (mg/kg)	5,53	8,53	7,88
Olovo (mg/kg)	31,82	27,15	39,49
Mangan (mg/kg)	25,53	136,90	14,45
Nikal (mg/kg)	16	12,27	17,30
Željezo (mg/kg)	Nije detektiran	Nije detektiran	Nije detektiran
Kadmij (mg/kg)	3,45	0,78	Nije detektiran
Kobalt (mg/kg)	Nije detektiran	0,53	Nije detektiran
Krom /mg/kg)	Nije detektiran	Nije detektiran	Nije detektiran

Sadržaj bakra u istraživanim voćnim vrstama je iznosio u prosjeku 11,83 mg/kg u bademu 'Primorski', 15,60 mg/kg u maslini 'Oblica' i 4,94 mg/kg u smokvi 'Petrovača bijela'. Sadržaj cinka u istraživanim voćnim vrstama je iznosio u prosjeku 5,53 mg/kg u bademu 'Primorski', 8,53 mg/kg u maslini 'Oblica' i 7,88 mg/kg u smokvi 'Petrovača bijela'. Sadržaj olova u istraživanim voćnim vrstama je iznosio u prosjeku 31,82 mg/kg u bademu 'Primorski', 27,15 mg/kg u maslini 'Oblica' i 39,49 mg/kg u smokvi 'Petrovača bijela'. Sadržaj mangana u istraživanim voćnim vrstama je iznosio u prosjeku 25,53 mg/kg u bademu 'Primorski', 136,90 mg/kg u maslini 'Oblica' i 14,45 mg/kg u smokvi 'Petrovača bijela'. Sadržaj nikala u istraživanim voćnim vrstama je iznosio u prosjeku 16 mg/kg u bademu 'Primorski', 12,27 mg/kg u maslini 'Oblica' i 17,30 mg/kg u smokvi 'Petrovača bijela'. Sadržaj kadmija u istraživanim voćnim vrstama je iznosio u prosjeku 3,45 mg/kg u bademu 'Primorski', 0,78 mg/kg u maslini 'Oblica' i nije detektiran u smokvi 'Petrovača bijela'. Sadržaj kobalta u istraživanim voćnim vrstama nije detektiran u bademu 'Primorski', 0,53 mg/kg u maslini 'Oblica' i nije detektiran u smokvi 'Petrovača bijela'. Sadržaj kroma i željeza nije detektiran u istraživanim voćnim vrstama, bademu 'Primorski', maslini 'Oblica' i smokvi 'Petrovača bijela'. Saletnik i sur. (2018) u svom istraživanju navode rezultate za biougljen Miscanthusa od 10 mg/kg za bakar, 240 mg/kg za mangan, 0,01 mg/kg za kadmija i 0,01 mg/kg za krom. Rezultati za sadržaj bakra u ovom istraživanju su po pitanju badema sukladni, po pitanju masline nešto viši te po pitanju smokve znatno niži od onih dobivenih u istraživanju Saletnika i sur. (2018). Rezultati za sadržaj mangana u ovom istraživanju su znatno niži od onih dobiveni u istraživanju Saltenika i sur. (2018). Rezultati za kadmij u ovom istraživanju nešto viši od onih dobivenih u istraživanju Saletnika i sur. (2018). Rezultati dobiveni u ovom istraživanju su unutar očekivanih vrijednosti odnosno sadržaj mikroelemenata je znatno nizak, što je poželjno iz razloga što veći sadržaj mikroelemenata sadrži veći udio pepela što nije poželjno svojstvo te dolazi to narušavanja energetskog potencijala.

5. Mogućnosti proizvodnje biougljena iz rezidbenih ostataka badema, masline i smokve u Republici Hrvatskoj

Prema podacima Državnog zavoda za statistiku u Republici Hrvatskoj je 2012. god. prirod badema iznosio 1,493 t, dok je 2017. god. prirod maslina iznosio 28,947 t, a prirod smokve 692 t. Zbog nedostataka podataka o prinosu badema, masline i smokve u prethodnim godinama, preuzeti su podaci iz 2012. god. i 2017. god. U svrhu dobivanja predodžbe o mogućnosti dobivanja biougljena i energije iz rezidbenih ostataka triju istraživanih sorti, napravljen je izračun za tri moguća scenarija, u prvom scenariju zastupljenost istraživane sorte u ukupnom prinosu je 10 %, u drugom 20 %, a u trećem 30 % (Tablica 13-15).

Na temelju podataka Državnog zavoda za statistiku, navedenih scenarija, kao i masenih udjela pojedinih produkata pirolize te donjih ogrjevnih vrijednosti dobivenih u analizama provedenim u sklopu ovog istraživanja izračunat je maseni udio i sama masa rezidbenih ostataka u prinosu pojedine sorte unutar ukupnog prinosa, potom masa suhe tvari rezidbenih ostataka te na kraju potencijalan prinos biougljena i njegova energetska vrijednost.

Maseni udio rezidbenih ostataka u prosječnom prinosu biomase badema sorte *Primorski* dobiven je na temelju podataka navedenih u radu Bilandžije i sur. (2012), prema kojima prosječni prinos biomase u kg/voćki iznosi 5,81 kg. Podatak o prosječnom prinosu plodova po stablu dobiven je od strane proizvođača te kulture te je iznosio 25 kg po stablu. Iz toga proizlazi da je maseni udio rezidbenih ostataka badema sorte *Primorski* iznosi 18,86 %. Oduzimanjem sadržaja vode (dobivenog analizom u ovom istraživanja) od ukupne mase rezidbenih ostataka dobivena je masa suhe tvari rezidbenih ostataka. Potencijalni prinos biougljena procesom pirolize i njegova energetska vrijednost izračunati su na temelju podataka o masenom udjelu biougljena kao produkta pirolize i podataka o donjoj ogrjevnoj vrijednosti.

Izračun za rezidbene ostatke masline sorte *Oblica* i smokve sorte *Petrovača bijela* napravljen je istovjetno kao i onaj za rezidbene ostatke badema.

Tablica 13. Prikaz mogućnosti dobivanja biougljena i energije putem rezidbenih ostataka badema sorte *Primorski* putem procesa pirolize u RH 2012. god.

Udio sorte *Primorski* u ukupnom prinosu badema (1,493 t)	**Maseni udio rezidbenih ostataka u prinosu**	**Masa suhe tvari rezidbenih ostataka**	**Potencijalan prinos biougljena**	**Energetska vrijednost dobivenog biougljena**
10% (149,3 t)	18,86% (28,16 t)	26,33 t	11,59 t	231,568 MJ
20% (298,6 t)	18,86% (56,32 t)	52,66 t	23,18 t	463,136 MJ
30% (447,9 t)	18,86% (84,47 t)	78,99 t	34,76 t	694,505 MJ

Tablica 14. Prikaz mogućnosti dobivanja biougljena i energije putem rezidbenih ostataka masline sorte *Oblica* putem procesa pirolize u RH 2017. god.

Udio sorte *Oblica* u ukupnom prinosu maslina (28,947 t)	**Maseni udio rezidbenih ostataka u prinosu**	**Masa suhe tvari rezidbenih ostataka**	**Potencijalan prinos biougljena**	**Energetska vrijednost dobivenog biougljena**
10% (2894,7 t)	31,22% (903,73 t)	837,85 t	376,70 t	8 268,565 MJ
20% (5789,4 t)	31,22% (1807,45 t)	1675,69 t	753,39 t	16 536,911 MJ
30% (8684,1 t)	31,22% (2711,18 t)	2551,54 t	1147,17 t	25 180,382 MJ

Tablica 15. Prikaz mogućnosti dobivanja biougljena i energije putem rezidbenih ostataka smokve sorte *Petrovača bijela* putem procesa pirolize u RH 2017. god.

Udio sorte *Petrovača bijela* u ukupnom prinosu smokve (692 t)	**Maseni udio rezidbenih ostataka u prinosu**	**Masa suhe tvari rezidbenih ostataka**	**Potencijalan prinos biougljena**	**Energetska vrijednost dobivenog biougljena**
10% **(69,2 t)**	31,41% (21,74 t)	20,91 t	7,37 t	170,837 MJ
20% **(138,4 t)**	31,41% (43,47 t)	41,81 t	14,75 t	341,168 MJ
30% **(207,6 t)**	31,41% (65,21 t)	62,73 t	22,12 t	512,742 MJ

6. Zaključak

Na temelju provedenih vlastitih istraživanja rezidbenih ostataka važnijih mediteranskih voćnih vrsta, badema, sorta *Primorski*, masline, sorta *Oblica* i smokve, sorta *Petrovača bijela* uzetih na području Šibensko-kninske županije može se zaključiti sljedeće:

- Analizom kemijskog sastava rezidbenih ostataka badema, masline i smokve utvrđene su određene različitosti u sadržaju vode, pepela, koksa, fiksiranog ugljika, hlapivih tvari, u sadržaju ugljika, vodika, dušika, sumpora i kisika, u sadržaju makro i mikro elemenata, lignoceluloznom sastavu, ogrjevnoj vrijednosti, udjelu dobivenog biougljena i bioulja
- Dobivene vrijednosti za rezidbene ostatke badema, masline i smokve se u većini analiza podudaraju bez velikih oscilacija
- Za rezidbene ostatke badema, sorte *Primorski* dobivene su prosječne vrijednosti za sadržaj vode od 6,49 %, za udio pepela od 8,62 %, koksa 17,35 %, za sadržaj fiksiranog ugljika 8,13 %, hlapivih tvari 76,17 %, sadržaj ukupnog ugljika 45,42 %, vodika 5,05 %, dušika 1,09 %, sumpora 0,41 %, kisika 48,03 %
- Za rezidbene ostatke masline, sorte *Oblica* dobivene su prosječne vrijednosti za sadržaj vode od 7,29 %, za udio pepela od 5,68 %, koksa 12,96 %, za sadržaj fiksiranog ugljika 6,83 %, hlapivih tvari 79,75 %, sadržaj ukupnog ugljika 46,98 %, vodika 5,39 %, dušika 1,28 %, sumpora 0,39 %, kisika 45,98 %
- Za rezidbene ostatke smokve, sorte *Petrovača bijela* dobivene su prosječne vrijednosti za sadržaj vode od 3,81 %, za udio pepela od 7,35 %, koksa 11,43 %, za sadržaj fiksiranog ugljika 3,79 %, hlapivih tvari 84,76 %, sadržaj ukupnog ugljika 44,19 %, vodika 5,51 %, dušika 1,36 %, sumpora 0,26 %, kisika 48,69 %
- Utvrđeno je da najveću ogrjevnu vrijednost imaju rezidbeni ostatci masline, sorte *Oblica* (19,63 MJ/kg), zatim rezidbeni ostatci badema, sorte *Primorski* (16,98 MJ/kg), a najmanju rezidbeni ostatci smokve, sorte *Petrovača bijela* (16,72 MJ/kg)
- Pirolizom rezidbenih ostataka masline, sorte *Oblica*, dobiven je najveći udio biougljena (44,96 %), zatim pirolizom rezidbenih ostataka badema, sorte *Primorski* (44,01 %), a najmanji udio dobivenog biougljena je postignut pirolizom rezidbenih ostataka smokve, sorte *Petrovača bijela* (35,27 %)
- Analizom kemijskog sastava biougljena rezidbenih ostataka badema, sorte *Primorski*, utvrđene su prosječne vrijednosti sadržaja pepela od 10,84 %, sadržaja koksa od 65,99 %, sadržaja fiksiranog ugljika od 54,4 %, sadržaja hlapivih tvari od 27,52 %
- Analizom kemijskog sastava biougljena rezidbenih ostataka masline, sorte *Oblica*, utvrđene su prosječne vrijednosti sadržaja pepela od 15,57 %, sadržaja koksa od 71,16 %, sadržaja fiksiranog ugljika od 54,37 %, sadržaja hlapivih tvari od 21,55 %

- Analizom kemijskog sastava biougljena rezidbenih ostataka smokve, sorte *Petrovača bijela*, utvrđene su prosječne vrijednosti sadržaja pepela od 14,15 %, sadržaja koksa od 73,55 %, sadržaja fiksiranog ugljika od 58,85 %, sadržaja hlapivih tvari od 22,64 %
- Utvrđeno je da najveću ogrjevnu vrijednost ima sastav biougljena rezidbenih ostataka smokve, sorte *Petrovača bijela* (24,38 MJ/kg), zatim sastav biougljena rezidbenih ostataka masline, sorte *Oblica* (23,13 MJ/kg), a najmanju ogrjevnu vrijednost ima sastav biougljena rezidbenih ostataka badema, sorte *Primorski* (21,08 MJ/kg)
- Potencijalan prinos biougljena dobiven računskim putem za rezidbene ostatke badema, sorte *Primorski*, iznosi 11,59 t u ukupnom prinosu od 10%, 23,18 t u ukupnom prinosu od 20% i 34,76 t u ukupnom prinosu od 30%
- Potencijalan prinos biougljena dobiven računskim putem za rezidbene ostatke masline, sorte *Oblica*, iznosi 405,79 t u ukupnom prinosu od 10%, 827,98 t u ukupnom prinosu od 20% i 1217,38 t u ukupnom prinosu od 30%
- Potencijalan prinos biougljena dobiven računskim putem za rezidbene ostatke smokve, sorte *Petrovača bijela*, iznosi 6,51 t u ukupnom prinosu od 10%, 13,02 t u ukupnom prinosu od 20% i 19,53 t u ukupnom prinosu od 30%
- Dobivenim rezultatima analiza potvrđeno je da su rezidbeni ostaci važnijih mediteranskih voćnih vrsta pogodne sirovine za proizvodnju energije, kako procesom neposrednog izgaranja, tako i procesom pirolize.

7. Popis literature

1. Abas N., Kalair A., Khan N. (2015). Review of Fossil Fuels and Future Energy Technologies. Futures. 69: 31-49.
2. Abreu-Naranjo R. (2012). Utilizacion energetica de la biomasa ligno-celulosica obtenida del Dichrostachys cinerea mediante procesos de termodescomposicion. Dipartimento di Scienze Agrarie, Alimentari e Ambientali, Universita Politecnica delle Marche, Marche, Italy.
3. AEBIOM. (2013). European biomass association , European bioenergy outlook.
4. AEBIOM. (2015). Statistical report-European Bioenergy Outlook (2015). European Biomass Association.
5. Albisu L. M., Gracia, A. (2002). Almonds and pistachios in the world market. Acta Hort. (ISHS) 591: 139-145.
6. Ali I., Basit, M. A. (1993). Significance of hydrogen content in fuel combustion. Int. J. Hydrogen Energy. 18(12): 1009-1011.
7. Anderson N. J., Greg Jones J. G., Page-Dumroese D., McCollum D., Baker S., Loeffler D., Chung W. (2013). A Comparison of Producer Gas, Biochar, and Activated Carbon from Two Distributed Scale Thermochemical Conversion Systems Used to Process Forest Biomass. Energies. 6: 164-183.
8. Bakker R. R., Elbersen H. W. (2002). Managing Ash Content And Quality in Herbaceous Biomass: an Analysis from Plant to Product. Institute Agrotechnology and Food Innovations-Biobased Products. Netherlands.
9. Basu P. (2010). Biomass gasifiction and Pyrolysis, Practical Desingand theory, Academic Press, Eleviser Inc.
10. Benčić Đ., Čoga L., Krapac M., Moslavac T. (2009). Utjecaj lokacije maslinika na masno- kislinski sastav ekstra djevičanskih maslinovih ulja sorti Buža i *Leccino* u Istri, Glasnik zaštite bilja.
11. Bilandžija N., Voća N., Krička T., Matin A., Jurišić V. (2012). Energy potential of fruit tree pruned biomass in Croatia. Spanish Journal of Agriculture Research 10(2), ISSN: 1695-971-X, pp. 292-298.
12. Bilandžija N., Krička T., Voća N., Jurišić V., Matin A., Leto J., Kuže J. (2014). Biomasa trave *Miscanthus x giganteus* kao CO_2 neutralni energent u procesu suspaljivanja; Zbornik radova - Zaštita okoliša i održivo gospodarenje resursima, 177-187.
13. 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. 52st Croatian and 12th International Symposium on Agriculture. Dubrovnik. 632-636.
14. Boboulos M. (2010). Biomass Properties and Fire Prediction Tools. Book Boon.

15. Brown R. C. (2011). Thermocemichal Processing of Biomass: Conversion Into Fuels, Chemicals and Power. Faculty of Bioscience Engineering, Ghent University, Ghent, Belgium.
16. Čakija A. (2007). Značaj poljoprivrede u korištenju obnovljivih izvora energije. Zbornik radova, Obnovljivi izvori energije u Republici Hrvatskoj, Osijek, Republika Hrvatska.
17. Defilippis J. (2001). Dalmatinska poljoprivreda u prošlosti. Split, Književni krug Split.
18. Demirbas A. (2004). Combustion characteristics of different biomass fuels. Progress in energy and combustion science, 30(2), 219-230.
19. Direktiva 2009/28/EC o promicanju uporabe energije iz obnovljivih izvora.
20. Djukić S., Horvat I., Maras H., Borić M., Ugrin M. (2012). Informativna brošura za promicanje obnovljivih izvora energije namijenjena građanima, malom i srednjem poduzetništvu i obrtništvu. Zagreb, 3-23.
21. Eurostat. (2016). Energy from renewable sources.
22. Fernández R. G., García C. P., Lavín A. G., Bueno de las Heras J. L. (2012). Study of main combustion characteristics for biomass fuels used in boilers. Fuel Processing Technology. 103: 16-26.
23. Fisher T., Hajaligol M., Waymack B., Kellogg D. (2002). Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. Journal of analytical and applied pyrolysis, 62(2), 331-349.
24. Foster E., Contestabile M., Blazquez J., Manzano B., Workman M., Shah N. (2017). The unstudied barriers to widespread renewable energy deployment: Fossil fuel price responses. Energy Policy 103, 258-264.
25. Francescato V., Antonini E., Bergomi L. Z. (2008). Priručnik o gorivima iz drvne biomase. Regionalna energetska agencija Sjeverozapadne Hrvatske. Fuel price responses. Energy Policy 103, 258-264.
26. García R., Pizarro C., Lavín A. G., Bueno J. L. (2012). Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. Bioresource technology, 103(1), 249-258.
27. Garcia-Maraver A., Perez-Jimenez J. A. (2015). Biomass Pelletization : Standars and Production (pp. 1-15). Southampton, Boston: WIT Press.
28. Gizdić Š. (1997). Bajam (badem, mendula). Mediteranska poljoprivredna biblioteka, sv. 1. Zadruženi savez Dalmacije, Split.
29. Glassman I. (2008). Combustion. Elsevier Inc. San Diego. USA.
30. Granatstein D., Kruger C., Collins H., Garcia-Perez M., Yoder J. (2009). Use of biochar from the pyrolysis of waste organic material as a soil amendment. Center for Sustaining Agric. Nat. Res. Washington State University, Wenatchee, WA. WSDA Interagency Agreement. C, 800248.
31. Gray K. A., Zhao L., Emptage M. (2006). Bioethanol. Current opinion in chemical biology 10(2), 141-146.
32. Gugić J. (2006). Proizvodno-ekonomska obilježja maslinarstva na obiteljskim poljoprivrednim gospodarstvima. Pomologia Croatica, 12, 2, 135-15.
33. Herzog A. V., Lipman T. E., Kammen D. M. (2001). Renewable energy sources. U: Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS). Forerunner Volume-Perspectives and

Overview of Life Support Systems and Sustainable Development (EOLSS Publishers Co. Ltd.).
34. 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? Bioresurce Tehnology, 101: 6185-6191.
35. Holtz T. (2006). Holzpellet-Heizungen. Ökobuch. Freiburg, Deutshland.
36. Hrvatski operator tržišta energije (HROTE). (2016). Godišnji izvještaj o sustavu poticanja proizvodnje električne energije iz obnovljivih izvora energije i kogeneracije u Republici Hrvatskoj.
37. Iqbal H. M. N., Ahmed I., Zia M. A., Irfan M. (2011a). "Purification and characterization of the kinetic parameters of cellulase produced from wheat straw by *Trichoderma viride* under SSF and its detergent compatibility," Adv. Biosci. Biotechnol. 2(3), 149-56.
38. Iqbal H. M. N., Asgher M., Bhatti H. N. (2011b). "Optimization of physical and nutritional factors for synthesis of lignin degrading enzymes by a novel strain of *Trametes versicolor*," BioResources 6, 1273-1278.
39. Ivanović M., Glavaš H. (2013). Potencijal i mogućnosti korištenja biomase iz ratarske, voćarske i vinogradske proizvodnje u energetske svrhe na području regije Slavonije i Baranje. Studija. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.
40. Jahirul M. I., Rasul M. G., Chowdhury A. A., Ashwath N. (2012). Biofuels production through biomass pyrolysisa-technological review. Energies, 5(12), 4952-5001.
41. Janušić V., Ćurić D., Krička T., Voća N., Matin A. (2008). Predtretmani u proizvodnji bioetanola iz lignocelulozne biomase. Poljoprivreda, 14(1): 53-58.
42. Jelavić V. (2017). Strategija niskougljičnog razvoja Republike Hrvatske do 2030. s pogledom na 2050. godinu. Zagreb.
43. Jelčić B. (2016). Energetski potencijal peleta proizvedenih iz poljoprivredne biomase u Hrvatskoj. Diplomski rad. Agronomski fakultet, Zagreb.
44. Jenkins B., Baxter L. L., Miles T. R. (1998). Combustion properties of biomass. Fuel processing technology, 54(1), 17-46.
45. 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(23), 6613-6621.
46. Jurišić V., Krička T., Matin A., Bilandžija N., Antonović A., Voća N., Torić T. (2016). Proizvodnja energije i proizvoda dodane vrijednosti pirolizom koštica trešnje i višnje. 51st Croatian and 11th International Symposium on Agriculture, Opatija, 475-479.
47. Jurišić V., Voća N., Bilandžija N., Krička T., Antonović A., Grubor M., Matin A., Kontek M. (2017). Pirolitička svojstva važnijih energetskih kultura u RH. 52st Croatian and 12th International Symposium on Agriculture, Dubrovnik, 651-655.
48. Khan A. A., de Jong W., Jansens P. J., Spliethoff H. (2009). Biomass Combustion in Fluidized Bed Boilers: Potential Problems and Remedies. Fuel Process. Tehnol., 90: 21-50.

49. Klass D. L. (1998). Thermal conversium: pyrolysis and liquefaction. Biomass for renewable energy, fuels and chemicals. Academic Press.
50. Kontek M. (2016). Pirolitička svojstva važnijih poljoprivrednih energetskih kultura. Diplomski rad. Agronomski fakultet Zagreb.
51. Kovačević L. (2018). Piroliza posliježetvenih ostataka zobi, ječma i raži. Diplomski rad. Agronomski fakultet, Zagreb.
52. Kramar B. (2018). Iskoristivost posliježetvenih ostataka kukuruza i pšenice za energetske svrhe. Diplomski rad. Agronomski fakultet, Zagreb.
53. Krhen P. (2012). Energetsko iskorištavanje šumske biomase u Hrvatskoj. Diplomski rad. Rudarsko geološko naftni fakultet, Zagreb.
54. Krička T., Voća N., Jukić Ž., Janušić V., Matin A. (2006): Iskustva u proizvodnji i iskorištavanju obnovljivih izvora energije u Europskoj Uniji. Krmiva 48 (1): 49-54.
55. Krička T. (2014). Potencijal proizvodnje biomase i bioenergije iz poljoprivrede u Hrvatskoj.
56. Krička T., Jurišić V., Matin A., Bilandžija N., Antonović A. (2016). Mogućnosti pretvorbe i iskorištenja ostataka poljoprivredne biomase nakon procesa pirolize. 51st. Croatian and 11th International Symposium on Agriculture. Opatija. 485-488.
57. Krička T., Voća N., Jurišić V., Matin A., Bilandžija N., Antonović A., Slipčević D. M. (2017). Pretvorba poljoprivrednih ostataka i energetskih kultura u energiju i proizvode dodane vrijednosti-bioulje i biougljen. 52st. Croatian and 12th International Symposium on Agriculture. Dubrovnik. 659-633.
58. Kumar P., Barrett D. M., Delwiche M. J., Stroeve P. (2009). "Methods for pretreament of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production," Ind. Eng. Chem. 48, 3713-3729.
59. 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 and Biorefining, 3(5), 547-562.
60. Laird D. A., Rogovska N. P., Garcia-Perez M., Collins H. P., Streubel J. D., Smith M. (2011). Pyrolysis and biochar-opportunities for distributed production and soil quality enhancement. In Sustainable Alternative Fuel Feedstock Opportunities, Challenges and Roadmaps for Six US Regions, in Proceedings of the Sustainable Feedstocks for Advanced Biofuels Workshop (pp. 257-281). Atlanta, GA: SWCS publisher.
61. Lee R. A., Lavoie J. M. (2013). From first-to third-generation biofuels: Challenges of producing a commodity from a biomass of increasing complexity. Animal Frontiers, 3(2), 6-11.
62. Lendler M. (2018). Mogućnosti korištenja industrijskih ostataka važnijeg koštuničavog voća procesom pirolize u svrhu dobivanja energije. Diplomski rad. Agronomski fakultet, Zagreb.
63. Lewandowski I., Heinz A. (2003). Delayed harvest of miscanthus - influences on biomass quantity and quality and environmental impacts of energy production. European Journal of Agronomy, 19: 45-63.

64. Magaš A. (2014). Utjecaj uporabe fosilnih goriva na klimatske promjene. Diplomski rad, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Zagreb.
65. Malherbe S., Cloete T. E. (2002). "Lignocellulose biodegradation: Fundamentals and applications," Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 1, 105-114.
66. Matin A., Krička T., Jurišić V., Bilandžija N., Voća N., Mrkšić J. (2013). Energetska iskoristivost ljuske oraha i lješnjaka. 48th Croatian and 8th International Symposium on 37 Agriculture, Dubrovnik, 836-840.
67. McKendry P. (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. Bioresource Technology 83, 37-46.
68. McKendry P. (2002). Energy production from biomass (part 2): conversion tehnologies. Bioresource Technology 83, 47-54.
69. Medarac H. (2016). The biomass approach to heating and cooling.
70. Miljković I. (1991). Suvremeno voćarstvo. Znanje, Zagreb.
71. Mimica A. (1991). Čovjek i maslina. Omiš.
72. Mohan D., Pittman C. U., Steele P. H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. Energy & fuels, 20(3), 848-889.
73. Mujić I., Šarolić M., Gugić M., (2014). Prerada smokava. Veleučilište u Rijeci.
74. Onay O., Kockar O. M. (2003): Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed, Renewable Energy 28, 2417-2433.
75. Nacionalni akcijski plan za obnovljive izvore energije do 2020. godine. Ministarstvo gospodarstva, Zagreb. (2013).
76. Nanda S., Mohanty P., Pant K. K., Naik S., Kozinski J. A., Dalai A. K. (2013). Characterization of North American lignocellulosic biomass and biochars in terms of their candidacy for alternate renewable fuels. Bioenergy Research, 6, 663-677.
77. NEP - Nacionalni energetski program, Energetski institut „Hrvoje Požar", Zagreb, 1998.
78. Pajić M., Dražić M., Pajić V., Radojičić D., Gligorević K., Zlatanović I., Oljača M. (2014). Energetski aspekti korišćenja rezidbenih ostataka iz proizvodnje jabuke. Agroznanje. Vol 15. Br. 2. 139-148. Beograd.
79. Peter A. (2017). Energetska iskoristivost kore i koštica nara (*Punica granatum* L.). Diplomski rad. Agronomski fakultet Zagreb.
80. Patel B., Gami B. (2012). Biomass Characterization and its Use as Solid Fuel for Combustion. Iranica Journal of Energy & Environment. 3(2): 123-128.
81. Parmar K. (2017). Biomass-An overview on composition characteristics and properties. IRA-International journal of applied sciences, 7(1), 42-51.
82. Permchart W., Kouprianov V. I. (2004). Emission performance and combustion efficiency of a conical fluidized-bed combustor firing various biomass fuels. Bioresour. Technol. 92, 83-91.
83. Potočnik V., Lay V. (2002). Obnovljivi izvori energije i zaštita okoliša u Hrvatskoj. Sveučilišna Tiskara d.o.o., Zagreb.
84. Prgomet Ž. (2014). Uzgoj smokava. Poljoprivredni glasnik 3/2014. 40-47.

85. Quaak P., Knoef H., Stassen H. (1999). Energy from Biomass: A Review of Combustion and Gasification Technologies. The International Bank for Reconstruction. USA.
86. Ross C. J. (2008). Biomass Drying and Dewatering for Clean Heat & Power. Northwest CPH Application Center. USA.
87. 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.
88. Saletnik B., Zagula G., Bajcar M., Czernicka M., Puchalaski C. (2018). Biochar and Biomass Ash as a Soil Ameliorant: The Effect on Selected Soil Properties and Yield of Giant Miscanthus (Mischanthus x giganteus). Rzeszow, Poland.
89. Slepetys J., Kadziuliene Z., Sarunaite L., Tilvikiene V., Kryzeviciene A. (2012). Biomass potential of plants grown for bioenergy production. Renewable Energy and Energy Efficiency, 66-72.
90. Sluiter A., Hames B., Ruiz R., Scarlta C., Sluiter J., Templeton D. (2005). Determination of ash in Biomass. Laboratory Analytical Procedure. NREL. USA.
91. Strategija energetskog razvoja Republike Hrvatske. (2009). Hrvatski sabor. NN, 130/09.
92. Šljivac D., Šimić Z. (2009). Obnovljivi izvori energije. Najvažnije vrste, potencijal i tehnologija. Ministarstvo rada, gospodarstva i poduzetništva. Zagreb.
93. Šimleša D., Lay V., Čengić D., Potočnik V., Puđak J. (2009). Energetska sigurnost i kritična infrastruktura-obnovljivi izvori energije, Studija ostvarivosti Obnovljivi izvori energije.
94. Šilić Đ., Stojaković V., Mikulić D. (2012). Goriva i maziva. Velika Gorica.
95. Šimunović V. (2005). Stanje maslinarstva i uljarstva u Republici Hrvatskoj. Pomologia Croatica. Vol. 11 - 2005., br. 1-2. 69-77.
96. Tomić F., Krička T., Matič S. (2008). Available agricultural surfaces and potentials for biofuels production in Croatia; Sumarski list 7-8: 323-330.
97. Ucar S., Karagoz S. (2009). The slow pyrolysis of pomegranate seeds: The effect of temperature on the product yields and bio-oil properties. Journal of Analitical and Applied Pyrolysis.
98. Van Dam J., Faaij A. P. C., Lewandowski I., Fischer G (2007). Biomass production potentials in Central and Eastern Europe under different scenarios; Biomass and Bioenergy 31. 345-366.
99. Van Zweiten L., Singh B., Joseph S., Kimber S., Cowie A., Chan K. Y. (2009). Biochar and emissions of non-CO2greenhouse gases from soil (Ch. 13). In: Lehmann, J., Joseph, S. (Eds.), Biochar for Environmental Management. UK, Earthscan, Gateshead, 227-249.
100. Vanloo S., Koppejan J. (2002). Hanbook of biomasscombustion and co-firing. Twente University Press. Netherlands
101. Vassilev S. V., Baxter D., Vassileva C. G., Andersen L. K. (2010). An overview of the chemical composition o biomass. Fuel, 89: 913-933.
102. Vassilev S. V., Baxter D., Andersen L. K., Vassilev C. G., Morgan T. J. (2012). Fuel, 94: 1-33.

103. Verheijen F., Jeffery S., Bastos A. C., van der Velde M., Diafas, I. (2010). Biochar Application to Soils. A Critical Scientific Review of Effects on Soil Properties, Processes and Functions. JRC Scientific and Technical Reports. EK, DG JRC. Italy.
104. Vip projekt. (2008-2010). Potencijal proizvodnje energije iz biljnih ostataka u poljoprivredi i šumarstvu.
105. Višković A. (2009). Svijetlo ili mrak: Energetska sigurnost - političko pitanje. Lider press d.d. Zagreb.
106. Winsley P. (2007). Biochar and bioenergy production for climate change mitigation. New Zealand Science Review 64(1).
107. Yao B. Y., Changkook R., Adela K., Yates N. E., Sharifi V. N., Swithenbank J. (2005). Effect of fuel properties on biomass combustion. Part II. Modelling approach-identification of the controlling factors. Fuel. 84(16): 2116-2130.
108. Yaman S. (2004). Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. Energy Conversion and Management 45: 651-671.
109. Zakon o energiji, pročišćeni tekst zakona NN 120/12, 14/14, 95/15, 102/15 na snazi od 26.09.2015.
110. Zanzi R. (2001). Pyrolysis of biomass. Stockholm.
111. Zečić K. (2018). Piroliza koštica trešnje i višnje s ciljem proizvodnje energije i proizvoda dodane vrijednosti. Diplomski rad. Agronomski fakultet. Zagreb.
112. Živković M., Radojević R., Urošević M. (2007). Priprema i potencijal ostataka rezidbe u voćnjacima i vinogradima kao energetskog materijala. Poljoprivredna tehnika. Br. 3. 51 - 58. Novi Sad.
113. Žunić D., Matijašević S. (2008). Rezidba vinove loze. Agro-hit, Neron, Bjelovar.
114. https://www.consilium.europa.eu/hr/ Pristupljeno 12.12.2018.
115. https://www.dzs.hr/Hrv_Eng/publication/2017/01-01-14_01_2017.htm Pristupljeno 08.11.2018.
116. http://www.eniteh.hr/ Pristupljeno 04.09. 2018.
117. http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx Pristupljeno 10.09.2018.
118. http://fiusis.com/ Pristupljeno 20.12.2018.
119. http://hr.up-running.eu/ Pristupljeno 05.09.2018.
120. https://www.mzoip.hr/hr/klima/obnovljivi-izvori.html Pristupljeno 02.09.2018.
121. https://www.statista.com/ Pristupljeno 22.12.2018.
122. http://www.worldbank.org/ Pristupljeno 22.12.2018.