Iskoristivost posliježetvenih ostataka kukuruza i pšenice za energetske svrhe

Kramar, Blaženka

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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:204:628840

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository Faculty of Agriculture University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

AGRONOMSKI FAKULTET

ISKORISTIVOST POSLIJEŽETVENIH OSTATAKA KUKURUZA I PŠENICE U ENERGETSKE SVRHE

DIPLOMSKI RAD

Blaženka Kramar

Zagreb, rujan,2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

AGRONOMSKI FAKULTET

Diplomski studij:

Ekološka poljoprivreda i agroturizam

ISKORISTIVOST POSLIJEŽETVENIH OSTATAKA KUKURUZA I PŠENICE U ENERGETSKE SVRHE

DIPLOMSKI RAD

Blaženka Kramar

Mentor: Doc. dr. sc. Vanja Jurišić

Zagreb, rujan, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

AGRONOMSKI FAKULTET

IZJAVA STUDENTA
O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Ja, Blaženka Kramar , JMBAG 0113134211, rođen/a 05.02.1993. u Slavonskom Brodu, izjavljujem da sam samostalno izradila/izradio diplomski rad pod naslovom:

ISKORISTIVOST POSLIJEŽETVENIH OSTATAKA KUKURUZA I PŠENICE U ENERGETSKE SVRHE

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 Blaženke Kramar, JMBAG 0113134211, naslova:

ISKORISTIVOST POSLIJEŽETVENIH OSTATAKA KUKURUZA I PŠENICE U ENERGETSKE SVRHE

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____ , dana _____ .

Povjerenstvo:

1. Doc. dr. sc. Vanja Jurišić _____

2. Doc. dr. sc. Ana Matin _____

3. Doc. dr. sc. Nikola Bilandžija _____

SAŽETAK

Blaženka Kramar

Iskoristivost posliježetvenih ostataka kukuruza i pšenice u energetske svrhe

U današnje vrijeme ljudi sve više istražuju obnovljive izvore energije. Biomasa je jedan od obnovljivih izvora energije. Jedna od najvažnijih prednosti biomase u odnosu na fosilna goriva je očuvanje prirode i okoliša. Poljoprivredni ostaci i ostaci iz prerađivačke industrije imaju velik potencijal u proizvodnji energije i proizvoda dodane vrijednosti. Pod tom klasifikacijom spadaju i ostaci žita, u ovom slučaju pšenica i kukuruz.

Cilj ovog rada bio je odrediti potencijal ostataka kukuruza i pšenice za potrebe proizvodnje biougljena i bioulja procesom pirolize. Piroliza je jedan od načina pretvorbe ovakvih ostataka u energiju. Piroliza je termokemijski postupak koji se izvodi bez prisustva kisika na temelju kojega se mogu dobiti tri različita konačna produkta – bioulje, biougljen i sintetski plin.

Ključne riječi: biomasa, poljoprivredni ostaci, pšenica, kukuruz, piroliza

SUMMARY

Blaženka Kramar

Utilization of post-harvest residues of corn and wheat for energy purposes

Nowadays people are increasingly investigating renewable energy sources. Biomass is one of the renewable energy sources. One of the most important advantages of biomass compared to fossil fuels is the conservation of nature and the environment. Agricultural residues and residues from the processing industry have great potential in energy production and value added products. This classification also includes grain residues, in this case wheat and corn.

The aim of this paper was to determine the potential of maize and wheat residues for the production of biomass and biofuel by the pyrolysis process. Pyrolysis is one of the ways of converting such residues into energy. Pyrolysis is a thermochemical process that is performed without the presence of oxygen based on which three different final products - bio, biomass and synthetic gas - can be obtained.

Key words: biomass, agricultural residues, wheat, corn, pyrolysis

SADRŽAJ

1. UVOD 1

1.1. Biomasa 3

1.1.1. Žitarice 7

1.1.2. Posliježetveni ostaci 9

1.2. Procesi pretvorbe biomase 9

2. CILJ ISTRAŽIVANJA 12

3. MATERIJALI I METODE 13

3.1. Materijali 13

3.1.1. Pšenica *(Triticum aestivum L.)* 13

3.1.2. Kukuruz *(Zea mays L.)* 14

3.2. Metode 16

3.2.1. Sadržaj vode 16

3.2.2. Sadržaj pepela 16

3.2.3. Sadržaj koksa 17

3.2.4. Fiksirani ugljik 17

3.2.5. Hlapive tvari 17

3.2.6. Ogrjevna vrijednost 17

3.2.7. Ukupni ugljik, dušik, vodik i sumpor 18

3.2.8. Utvrđivanje lignocelulozno sastava 19

3.2.9. Prosijavanje 19

3.2.10. Proces pirolize 20

4. REZULTATI 21

4.1. Rezultati sastava biomase kultura 21

4.2. Rezultati analiza udjela produkata pirolize 24

4.3. Rezultati analiza sastava biougljena 25

5. RASPRAVA 27

6. ZAKLJUČAK 32

7. LITERATURA 33

1. UVOD

Sve veća potražnja za energijom i potreba za ekološki prihvatljivijim gorivima koja bi zamijenila za okoliš vrlo štetna fosilna goriva glavni su pokretači raznih istraživanja alternativnih goriva. Fosilna goriva imaju daleko najveći negativni utjecaj na okoliš. Sagorijevanjem fosilnih goriva u atmosferu se ispuštaju ogromne količine ugljika koji u atmosferi sad tvori ugljični dioksid koji je stakleнički plin i time znatno utječe na temperature na Zemlji. Cilj suvremenog čovjeka je usmjeriti se na korištenje višestruko korisnih tehnologija koje bi omogućile maksimalno iskorištenje energije u svim energetskim procesima. Svi znamo da je vrlo važno ostvariti ekonomske uštede, ali isto tako i ekološke te pritom minimalizirati štetne utjecaje na okoliš (Krička i sur., 2006).

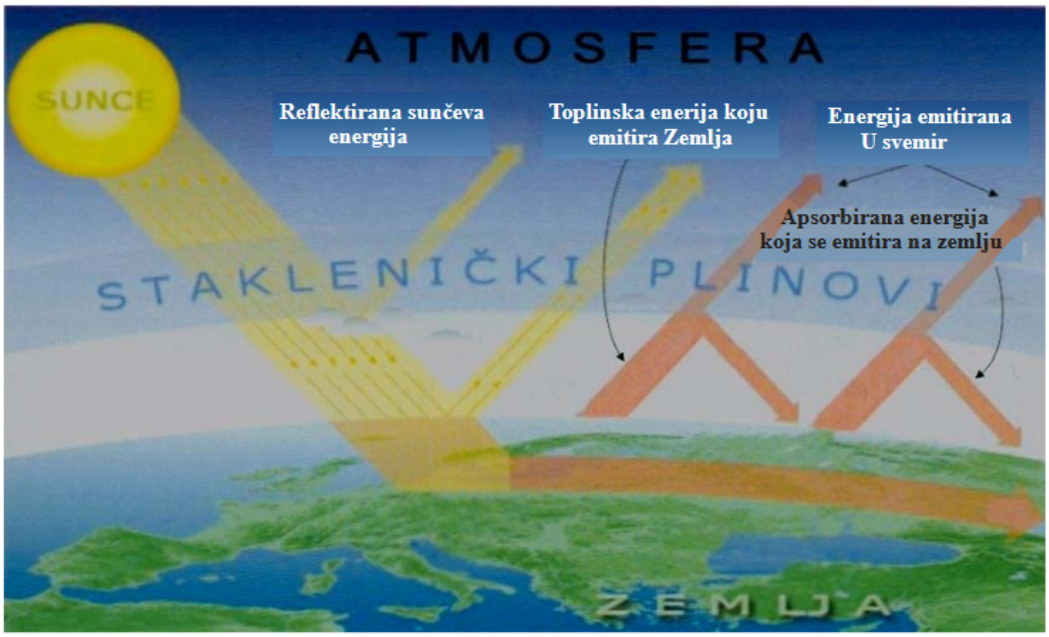
Neobnovljivost odnosno ograničena količina, visoka cijena i negativan utjecaj na okoliš dovode u pitanje racionalnost korištenja fosilnih goriva. Usporedno tome, rast svjetskog stanovništva te gospodarski razvoj zahtijevaju sve veću količinu pristupačne energije te se ljudi sve više okreću drugim rješenjima, odnosno obnovljivim izvorima energije (Vassilev i sur., 2010).

Razni ostaci iz prerađivačke industrije, kao i oni iz poljoprivredne, koriste se kao energenti u postrojenjima pokretanima na biomasu, kojih je sve više diljem svijeta. Također, mogu osigurati sirovinu za proizvodnju energije koja se djelomično može koristiti i u prometu (druga generacija biogoriva). Prema Nanda (2003) mnogo je pažnje usredotočeno na prepoznavanje prikladnih vrsta biomase koje mogu pružiti visoke energetske rezultate i zamijeniti konvencionalna fosilna goriva. Jedna od zamjena fosilnim gorivima su biogoriva koja u zadnje vrijeme bilježe znatan rast popularnosti.

Glavna prednost biomase u odnosu na fosilna goriva je njezina obnovljivost, što je uz njenu održivu proizvodnju, garancija trajne dostupnosti. Druga prednost biomase u odnosu na fosilna goriva je zatvoreni ugljični ciklus. Zbog visokog udjela ugljika, sirova nafta ima znatno veću ogrjevnu vrijednost u odnosu na biomasu, ali se prednost pri korištenju daje biomasi jer je biomasa CO_2 neutralno gorivo. Računa se da je opterećenje atmosfere s CO_2 pri korištenju biomase kao goriva zanemarivo jer je količina emitiranog CO_2 prilikom izgaranja jednaka količini apsorbiranog ugljik-dioksida CO_2 tijekom rasta biljke (Šljivac, 2008).

Na temelju ovih prednosti mnogi znanstvenici smatraju da su biogoriva trenutno jedina alternativa fosilnim gorivima. Prvi ozbiljniji koraci koji vode velikoj proizvodnji biogoriva uključli su kukuruz i razne žitarice kao sirovine. Od svih obnovljivih izvora energije, izuzevši velike hidoelektrane, najveći se doprinos u bližoj budućnosti očekuje upravo od energije iz biomase.

Efekt staklenika (slika 1) je na određeni način omogućio život na zemlji. Sunčeva svjetlost stiže do zemlje te se djelomično reflektira (oko 30%) a ostatak (oko 70%) zagrijava kopno i more. Zagrijana površina zemlje emitira toplinu dobivenu od sunca. Dio te topline prolazi kroz atmosferu i gubi se u svemiru, a dio apsorbiraju stakleнički plinovi u troposferi kao što su ugljični dioksid, metan i dušikovi oksidi te vodena para. Dio apsorbirane toplinske energije ti plinovi emitiraju u svemir, a dio natrag na Zemlju. Zbog toga je prosječna temperatura zemljine površine oko 33°C veća nego što bi bila kad bi sva energija emitirana od Zemljine površine završila u svemiru (Sinčić D. 2008). Na slici 1 prikazan je efekt staklenika.



Slika 1. Efekt staklenika (Izvor: Željko Jurić, 2016. Energetski institut Hrvoje Požar).

1.1.Biomasa

Biomasa je kruto gorivo biološkog porijekla, odnosno obnovljivi izvor energije, a može biti u raznim oblicima: ogrjevno drvo, osušena slama ili životinjski izmet itd. Za primjenu u sustavima grijanja obiteljskih kuća, stambenih i poslovnih zgrada u pravilu se koristi ogrjevno drvo ili razni proizvodi koji se dobivaju obradom drveta, drvnih ostataka i otpadaka kao što su piljevina, briketi i sl.

Biomasa se koristi za generiranje topline koja se može onda iskoristiti između ostalog i za proizvodnju električne energije. Kao najjednostavniji primjeri biomase mogu se spomenuti mrtvo drveće i drveno iverje koji su pokazali vrlo velik potencijal kao izvor energije. U biomasu se također ubrajaju biljni i životinjski materijali korišteni prilikom proizvodnje raznih vlakana i kemikalija. Biomasa ima veoma dugu povijest jer je u svojim osnovnim oblicima korištena od samih početaka čovječanstva. Paljenje drveća u špiljama može se smatrati prvim primitivnim korištenjem biomase za dobivanje energije: tu se radi o pretvorbi energije iz organskih materijala u toplinu. Jednostavno rečeno – vatra pretvara organski materijal iz drva u toplinu.

Biomasa se općenito može podijeliti na drvnu, nedrvnu i životinjski otpad, unutar čega se mogu razlikovati:

- Drvna uzgojena biomasa (brzorastuće drveće)
- Nedrvna uzgojena biomasa (trave i brzorastuće alge)
- Ostaci i otpaci iz poljoprivrede (slama, kukuruzovina, koštice, ljuske)
- Životinjski otpad i ostaci (izmet, lešine) (Labudović, B. 2002).

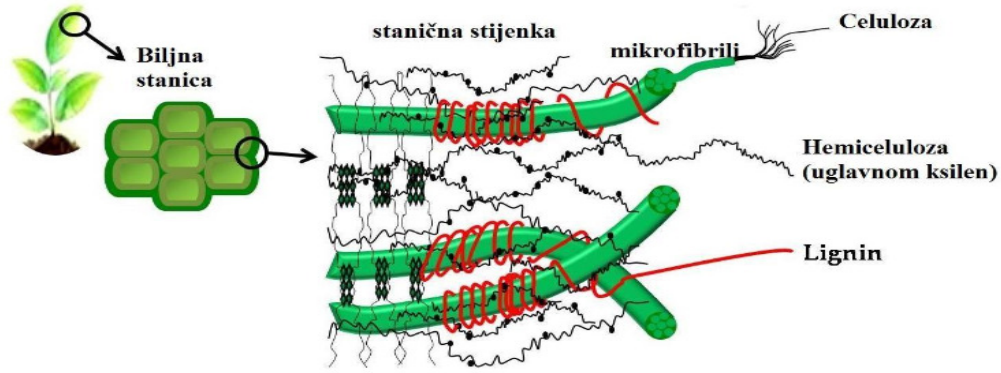
Biomasa može biti relativno jednostavno konvertirana u upotrebljive izvore energije poput metana ili goriva za transport poput etanola i biodizela. Postoje razne tehnologije iskorištavanja energije iz biomase: direktno za grijanje, pretvorba topline u električnu energiju, pretvorba u neki drugi oblik goriva poput tekućih biogoriva ili zapaljivog bioplina. Biomasa svakim danom postaje sve popularnija i prihvaćenija diljem svjeta.

Biomasa je najvažniji izvor obnovljive energije u Europi i ima golemi potencijal za daljnji razvoj koji treba slijediti neka osnovna načela, kao što su visoka učinkovitost, konkurentnost i održivost. Iskustvo pokazuje da se biomasa trenutno smatra glavnim potencijalnim izvorom obnovljive energije, pa se pretpostavlja kako će zamjena dijela fosilnih goriva u budućnosti imati veoma važnu ulogu u sustavu proizvodnje energije (Lesmian-Kordas i sur., 2010).

Lignoceluloza koja čini veći dio biomase je vlaknasti materijal koji čini staničnu stjenku biljke. Sastoji se od tri glavne komponente i to od celuloze (40 – 50%), hemiceluloze (25 – 35%) i lignina (15 -20%), a udio pojedine komponente ovisi o vrsti sirovine (Gray i sur., 2006).

Celuloza je polimer glukoze visoke molekularne mase, netopiva u vodi, tvori skeletnu strukturu te čini glavninu materijala stanične stijenke. Hemiceluloza je složeni polisaharid koji zauzima mjesto u kombinaciji s celulozom u staničnoj stijenci, ali za razliku od celuloze, hemiceluloza je topiva u lužinama i sastoji se od razgranatih struktura. Lignin je aromatski polimer u staničnoj stijenci, osobito u drvnoj biomasi, često vezan za susjedna celulozna vlakna kako bi se formirao lignocelulozni kompleks (Yaman, 2004).

Najvažnija svojstva lignocelulozne biomase jesu vrlo dobra čvrstoća, zapaljivost, biorazgradivost i reaktivnost (Olesen i sur., 1999). Na slici 2 prikazana je biljna stanica, mikrovlakno.



Slika 2. Prikaz biljne stanice, mikrovlakana koji sadrže celulozu i oko kojih su omotani lignin i hemiceluloza (Khanok i sur., 2013).

Biomasa se i dalje spominje u mnogim debatama kod kojih se razrađuju prednosti i nedostaci, osobito kad se biomasa usporedi s ostalim obnovljivim izvorima energije. Usprkos raznim mišljenima, većina znanstvenika i dalje tvrdi da biomasa ima mnoge prednosti pred fosilnim gorivima i da znatno pridonosi smanjenju ukupne emisije ugljikovog dioksida u atmosferu. Glavne prednosti biomase su:

- **Biomasa je obnovljivi izvor energije**: Najočitija prednost biomase je činjenica da se radi o obnovljivom izvoru energije, što znači da se ne može u potpunosti potrošiti kao što je to slučaj s fosilnim gorivima. Biomasa većinom dolazi iz biljaka, a biljke su osnovni element za održavanje života na našem planetu. To znači da dok postoji život na našem planetu tako dugo će postojati i biomasa kao mogući izvor energije.

- **Biomasa pomaže u borbi protiv klimatskih promjena**: Biomasa zaista pomaže pri smanjenju ukupne emisije stakleničkih plinova u atmosferi i time znatno pridonosi u borbi protiv klimatskih promjena. Iako je biomasa povezana s određenim nivoima ispuštanja stakleničkih plinova, to je puno manje nego kod fosilnih goriva. Glavna razlika biomase u odnosu na fosilna goriva kod ispuštanja stakleničkih plinova je u zatvorenom ugljičnom ciklusu kod biomase. To se manifestira iz činjenice da prilikom rasta biljke uzimaju iz

atmosfere ugljični dioksid i da prilikom sagorijevanja to ispuštaju. Kod fosilnih goriva radi se o jednosmjernom procesu gledano iz perspektive životnog vijeka – ugljični dioksid se samo ispušta, nema procesa vraćanja natrag u zemlju.

- **Čišći okoliš**: Treća velika prednost energije iz biomase je mogućnost pročišćavanja okoliša prilikom korištenja biomase. Broj ljudi na svijetu konstantno raste i s tim rastom naravno raste i problem sve veće količine otpada koja se stvara i treba biti primjereno zbrinuta. Trenutno velika količina otpada završi u rijekama, potocima, morima i oceanima i time se stvara veliki negativni utjecaj na ekologiju i ljudsko zdravlje. Veći dio ovog otpada mogao bi se iskoristiti za proizvodnju energije iz biomase i time bi se bacanje tog otpada direktno u prirodu znatno smanjilo.
- **Biomasa je široko dostupan izvor energije**: Čak se i žestoki protivnici korištenja biomase slažu s činjenicom da je to široko i jednostavno dostupan izvor energije. Biomasa postoji u određenom obliku gdje god pogledamo i samim time i potencijalna proizvodnja energije moguća je gotovo bilo gdje. Ovo je svakako jedna od najvećih prednosti biomase pred tradicionalnim fosilnim gorivima. Kao što je opće poznato, fosilna goriva neće trajati vječno i jednom kad svijet potroši zalihe tih goriva biomasa će postati još atraktivniji izvor energije. Mnogi stručnjaci se slažu da kad se gleda i s ekonomskog i s ekološkog kuta gledanja biomasa će još dugo biti visoko na listi najboljih mogućih izvora energije.

Istočna Hrvatska je biomasom najbogatija regija u državi i ona sadrži gotovo sve vrste biomase pogodne za iskorištavanje. Zbog svoga nizinskog reljefa plodne zemlje, poljoprivreda je ovdje najkorištenija grana djelatnosti. Od nje nastaju velike količine ostataka i otpada koje bi se mogle koristiti za proizvodnju energije. Ostaci od žitarica, slama i kukurozovina su vrlo značajni te su poželjni za daljnje korištenje. Svake godine, nakon žetve na poljima Hrvatske ostaje gotovo 2 milijuna t slame pšenice i isto toliko tona kukuruzovine i to bi se sve moglo iskoristiti u svrhe energetskog iskorištavanja. Ako bi se jedna trećina te količine upotrijebila za energetsko iskorištavanje, dobili bi oko 18 PJ energije, tj. 5 TWh. Dobiveni iznos činio je 6% ukupne potrošnje energije u Hrvatskoj u 1993. godini. To bi nadomjestilo gotovo 500 000 t mazuta smanjujući emisiju CO_2 u atmosferi za oko 1,5 milijuna t (Majdandžić, Lj., 2008).

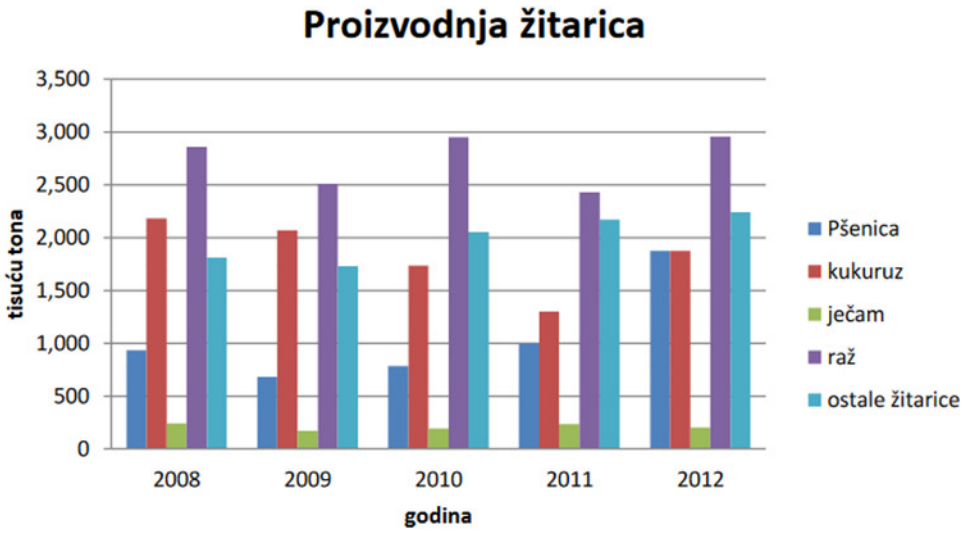
1.1.1. Žitarice

Kada se govori o žitaricama prvenstveno se misli na kukuruz i pšenicu, no postoje mnoge vrste koje spadaju u obitelj žitarica. Žitaricama se kategoriziraju jednogodišnje biljke iz porodice trava (lat. *Gramineae*) (Priručnik za učinkovito korištenje biomase, 2014). Njihov zrnasti plod služi ishrani ljudi ali i za ishranu životinja te kao sirovina u pojedinim granama industrije. Plodovi kod žitarica, isto kao kod pšenice, bogati su ugljikohidratima većinom te bjelančevinama i celulozom, mineralima i istim vrstama vitamina kao što je ranije navedeno (Kovačević i sur., 2009).

Žitarice su najrasprostranjenije i najvažnije od svih biljaka za prehranu ljudi, životinja te kao sirovina u prehrambenoj industriji. Plodovi su bogati ugljikohidratima, bjelančevinama, celulozom, mineralima i vitaminima, a sadrže vrlo malo masti. Najvažnije su pšenica, kukuruz, ječam, raž, zob i tritikale.

Proizvodnja žitarica, prvenstveno pšenice i ječma, u Hrvatskoj je s gledišta sjetvenih površina na drugom mjestu, odmah iza kukuruza i zauzima značajno mjesto u ukupnoj poljoprivrednoj proizvodnji. U strukturi proizvodnje žitarica dominantno mjesto ima kukuruz sa 62,4%, pšenica s 27,1%, ječam sa 7,2%, zob s 2,2%, pšenoraž s 0,9% te raž i ostale žitarice s 0,1%.

U Hrvatskoj je u 2013. godini požnjeveno 204.506 ha na kojima je proizvedeno 998.940 t pšenice. Godišnja potrošnja i potrebe za pšenicom u Republici Hrvatskoj kreću se od 550.000 do 600.000 t, a procjenjuje se da se mjesečno potroši oko 50.000 t pšenice. 2013. u RH je proizvedeno 1 874 372 t kukuruza. Ostvareni prihod kukuruza u 2013. godini povećan je u odnosu na 2012. godinu za 51%. Proizvedeno je i 201.339 t ječma, što je u odnosu na 2012. godinu smanjenje proizvodnje za 15% (Državni zavod za statistiku, 2014).



Slika 3. Prikaz kretanja proizvodnje žitarice u RH u razdoblju od 2008. –2012. godine.

(Izvor: Državni zavod za statistiku; Obrada: Ministarstvo poljoprivrede)

	Mjerna jedinica	2012.	2013.	2014.	2015.	2016.
Pšenica – ukupno						
Požnjevena površina	ha	186 949	204 506	156 139	140 986	168 029
Ukupna proizvodnja	t	999 681	998 940	648 917	758 638	960 081
Prirod po ha	t	5,3	4,9	4,2	5,4	5,7
Kukuruz						
Požnjevena površina	ha	299 161	288 365	252 567	263 970	252 072
Ukupna proizvodnja	t	1 297 590	1 874 372	2 046 966	1 709 152	2 154 470
Prirod po ha	t	4,3	6,5	8,1	6,5	8,5
Šećerna repa						
Požnjevena površina	ha	23 502	20 245	21 900	13 883	15 493
Ukupna proizvodnja	t	919 230	1 050 715	1 392 000	756 509	1 169 622
Prirod po ha	t	39,1	51,9	63,6	54,5	75,5
Suncokret						
Požnjevena površina	ha	33 534	40 805	34 869	34 494	40 254
Ukupna proizvodnja	t	90 019	130 576	99 489	94 075	110 566
Prirod po ha	t	2,7	3,2	2,9	2,7	2,7

Slika 4. Požnjevene površine i proizvodnja važnijih usjeva od 2012. do 2016.

(Izvor: Državni zavod za statistiku; Obrada: Ministarstvo poljoprivrede)

1.1.2. Posliježetveni ostaci

Uvažavajući potrebu vraćanja određene količine organske tvari u tlo, još uvijek ostaje znatna količina posliježetvenih ostataka kao biomase, koju je moguće koristiti kao proizvodnju energije. Smjernice Europske komisije jesu da je za energiju moguće iskoristiti 30% ukupnih ostataka poljoprivredne proizvodnje, kao što su slama, kukuruzovina i sl. Ukoliko se organski otpad ne zbrine na propisan način predstavlja potencijalnu opasnost za okoliš i pridonosi štetnim klimatskim promjenama (Voća N., 2016).

1.2. Procesi pretvorbe biomase

Pretvorba biomase u energiju obuhvaća širok spektar različitih izvora i vrsta biomase, mogućnosti pretvorbe, načine upotrebe te tehnološke mogućnosti. U svakom slučaju potrebno je obaviti žetvu i/ili prikupljanje, transport i eventualno skladištenje prije biranja same tehnologije pretvorbe. Biomasu je moguće pretvoriti u energiju različitim procesima ovisno o vrsti i kvaliteti sirovine; željenom obliku energije; načinu upotrebe, okolišnim normama, ekonomskim mogućnostima i drugim. Najčešći odlučujući čimbenik su željeni oblik energije te vrsta i kvaliteta sirovine (McKendry, 2002).

McKendry (2002) navodi tri osnovna načina pretvorbe biomase: a) termokemijska; b) biokemijska te c) mehanička ekstrakcija s esterifikacijom. Biokemijske pretvorbe uključuju anaerobnu digestiju i alkoholnu fermentaciju, dok termokemijske uključuju izgaranje, pirolizu, uplinjavanje te likvefakciju.

Među navedenim načinima pretvorbe biomase u energiju, piroliza je kao način pretvorbe biomase u tekuće gorivo privlačila te i dalje privlači najviše zanimanja zbog svojih prednosti glede skladištenja, transporta te prilagodljivosti u upotrebi kod npr. motora s unutarnjim izgaranjem, kotlova te plinskih turbina i sl. Usporedno tome, svježu biomasu vrlo je zahtjevno i skupo skladištiti i transportirati te zbog manje homogenosti energetskih karakteristika i koristiti (McKendry, 2002).

Pirolitička proizvodnja energenata je u ranoj fazi razvoja te treba prevladati brojne tehnološke i ekonomske barijere kako bi ušla u kompeticiju s tradicionalnim fosilnim oblicima energenata. Cilj ove tehnologije je svakako proizvodnja visoko energetskog biougljena i bioulja koji će eventualno zamijeniti neobnovljiva fosilna goriva. Za postizanje navedenog potrebno je razviti tehnologiju pretvorbe biomase u tekuće gorivo koje je moguće koristiti u postojećim potrošačima bez daljnje obrade (Jahirul i sur., 2012).

Piroliza je termička razgradnja organske tvari, odnosno biomase u anaerobnim uvjetima, odnosno uvjetima bez prisustva kisika. Proces pirolize organske tvari je vrlo kompleksan te se sastoji od različitih simultanih i sukcesivnih reakcija prilikom zagrijavanja organske tvari u reaktivno neutralnom okruženju. U pojedinim oblicima pirolize termička razgradnja organske tvari započinje na 350°C–550°C te se odvija do 700°C-800°C u anaerobnim uvjetima. Pri tome se dugi lanci ugljika, vodika i kisika u sastavu biomase razbijaju na manje molekule u obliku plinova, kondenzirajućih para (katrana i ulja) te ugljena (Jahirul i sur., 2012).

Time su glavni produkti pirolitičke obrade biomase bioulje, biougljen te rezidualni plinovi. Prilikom pirolitičkog izgaranja, biomasa niske energetske vrijednosti pretvara se u dvije faze veće energetske vrijednosti - bioulje (~17MJ/kg); biougljen (~18MJ/kg) te treću fazu relativno niske energetske vrijednosti – plin (~6MJ/kg).

Jahirul i sur. (2012) pirolizu ovisno o uvjetima upotrebe klasificiraju na sporu (konvencionalnu), brzu, flash i katalitičku pirolizu. Osnovne razlike između navedenih oblika pirolize jesu u temperatura izgaranja, brzina zagrijavanja, kvaliteta dobivenih proizvoda, vrijeme zadržavanja krutine, veličina čestica biomase i slično. U tablici 1. prikazane su navedene klasifikacije s pridruženim karakteristikama i njihovim vrijednostima. U tablici 1. prikazane su navedene klasifikacije s pridruženim karakteristikama i njihovim vrijednostima.

Tablica 1. Uobičajeni pirolitički parametri i produkti (Izvor: Jahirul i sur., 2012).

Metoda	Vrijeme zadržavanja krutine (s)	Brzina zagrijavanja (°C/s)	Veličina čestice (mm)	Temp. (°C)	Produktivnost (%)		
					Bioulje	**Biougljen**	**Bioplinovi**
Spora	450–550	10	5–50	400-500	30	35	35
Brza	0.5–10	100	<1	400-650	50	20	30
Flash	<0.5	>500	<0.2	700-1000	75	12	13

Zbog svojih prednosti u skladištenju i transportu te zbog različitih mogućnosti primjene (npr. kod motora s unutarnjim izgaranjem, kotlova, plinskih turbina i sl.), piroliza privlači značajan znanstveni interes. Također, zbog oblika i sastava, gospodarenje i obrada lignocelulozne biomase te organskog otpada je vrlo zahtjevna uobičajenim tehnologijama pa se pirolitička obrada navedenih sirovina smatra eventualnim pravcem u daljnjim istraživanjima ovog područja (Jahirul i sur., 2012).

Završni proizvod, ovisno o navedenim faktorima varira u nekoliko segmenata: udio pepela, gustoća, poroznost, veličina i distribucija pora, površina čestica, adsorpcijski kapacitet za vodu i ione, pH te uniformnost, fizička struktura i sličn (Laird i sur., 2009). Sastoji se od elementarnog ugljika s vodikom, i njegov prinos u postupku pirolize najčešće iznosi od 20-26%. Može se koristiti kao čvrsto gorivo u bojlerima, samostalno ili u smjesi s biomasom, za dobivanje aktivnog ugljena i u postupcima uplinjavanja za dobivanje plina bogatog vodikom koji se koristi u termičkom krekingu. Uz energetske mogućnosti iskorištavanja, postoji visok potencijal upotrebe biougljena u svrhu čuvanja ugljika na dugi period s ciljem smanjenja stakleničkih plinova.

Treći pirolitički produkt podrazumijeva nekondenzirajuće rezidualne plinove, tzv. Rezidualni plin (sintetski plin) ili engl. *syngas*. Udio plina među pirolitičkim produktima kreće se između 10%-35%, ali je moguće postići veću količinu korištenjem tzv. flash metode. Pirolitički plin predstavlja potencijalnu zamjenu za različite potrošače energije te komercijalni motori, primjerice dizelski ili otto motori uz jednostavne izmjene mogu biti modificirani u motore s mogućnošću korištenja plina kao goriva (Jahirul i sur., 2012).

2. CILJ ISTRAŽIVANJA

Cilj ovog rada bio je odrediti potencijal posliježetvenih ostataka kukuruza i pšenice za potrebe proizvodnje biougljena i bioulja procesom pirolize. Također će se napraviti usporedba svojstava ukoliko se sirovine koriste za process neposrednog izgaranja.

3. MATERIJALI I METODE

3.1. Materijali

Istraživanje se provelo na ostacima sljedećih poljoprivrednih kultura:

- Pšenica (*Triticumaestivum L.)*
- Kukuruz (*Zea mays* L.)

Prije samog istraživanja, navedena biomasa se usitnila u laboratorijskom mlinu (IKA Analysentechnik GmbH, Njemačka) na čestice manje veličine.

3.1.1. Pšenica *(Triticum aestivum L.)*

Pšenica je najznačajnija ratarska kultura koja zauzima blizu jedne četvrtine obradivih površina u svijetu. Prema Martinčiću i sur., (1996), osigurava 20% ukupnih kalorija i osnovnu hranu za 35% svjetske populacije. Zrno meke pšenice (*T. aestivum L.ssp. vulgare*) je osnovna sirovina u mlinarstvu, gdje se zrno melje u brašno iz kojeg se proizvodi kruh koji je bogat vitaminima B-kompleksa, lako probavljiv i povoljnog kemijskog sastava (15-17% proteina, 78% ugljikohidrata, 1,3% masti), navode Kovačević i Rastija (2009).

Zbog velike prilagodljivosti različitim klimatskim i pedološkim uvjetima proizvodnje, pšenica se uzgaja na cijelom području Republike Hrvatske. Posebno se izdvajaju istočni i sjeverozapadni krajevi Republike Hrvatske, bogati humusnim zemljištem sa sušom kontinentalnom klimom, koji se ubrajaju u svjetsku zonu proizvodnje pšenice. To se odnosi naročito na područje istočne Hrvatske.

Osnovna morfološka svojstva baziraju se u prvom redu na korijen. Korijen je žilast, glavna masa žila korijena, nalazi se u oraničnom sloju na dubini do 40 cm. Određeni manji dio žila prodire na dubine od 150 do čak 200 cm. Korijen prolazi dublje ukoliko tlo raspolaže povoljnijim fizikalnim svojstvima, tom prilikom se korijen razvija jače te time prodire dublje u zemlju. Za razliku od oraničnog sloja, primarno klicino korijenje razvija se za vrijeme klijanja sjemena (Zlatarić, M., 2017).

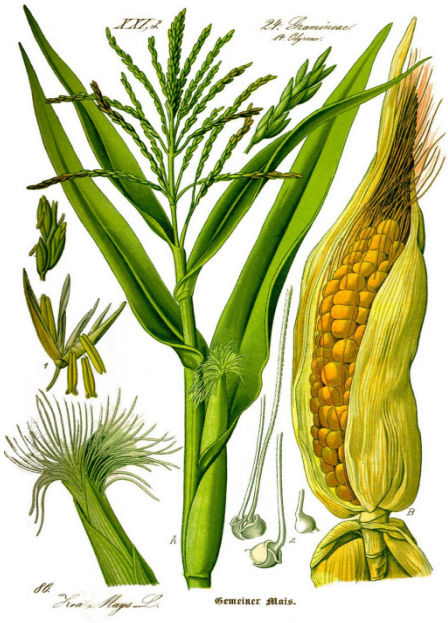
Postoji nekoliko podjela vrsta pšenice koja koje uzimaju u obzir morfološka svojstva. S praktičnog stajališta razlikujemo prave pšenice, koje imaju nelomljivo klasno vreteno i golo zrno koje im prilikom obične vršidbe ispada iz pljevica, te pirevite, koje karakterizira lomljivo klasno vreteno i obuveno zrno koje se može ovršiti jedino uz upotrebu dodatnog trenja (Kovačević, V. i sur. 2009). Na slici 5 može se vidjeti građa pšenice.



Slika 5. Građa biljke tipične krušne pšenice (Izvor: Roksandić. M.)

3.1.2. Kukuruz *(Zea mays L.)*

Kukuruz (*Zea mays* L.) je kultura pripitomljena od strane autohtonog naroda u Srednjoj Americi. Prve uzorke kukuruza iz Amerike u Europu donio je Christopher Columbus 1492. godine. Kukuruz je najistraženija biljna vrsta u genetici i selekciji te je sirovinska osnova za oko tisuću industrijskih proizvoda, a najčešće škroba, alkohola, ulja, piva, dječje hrane, lijekova i antibiotika itd. Kukuruz ima vrlo široku primjenu u ishrani stoke, u obliku zrna i u obliku silaže, zatim neizostavan je u ljudskoj ishrani, kako u izvornom stanju (u manje razvijenim državama) tako i u obliku prerađevina (u razvijenim državama). Na slici 6 prikazan je shematski prikaz klipa i stabljike kukuruza.



Slika 6. Crtež kukuruza Izvor: http://2.bp.blogspot.com/_rNgI4OP7Kug/SwmzbSoqxGI/AAAAAAAABJc/pZGUswnr_UQ/s1600/Illustration_Zea_mays0_clean.jpg

Kukuruz je jednogodišnja, jednodomna, stranooplodna kulturna biljka karakterizirana visokom i krupnom stabljikom, velikim listovima i krupnim zrnom za razliku od ostalih predstavnika porodice Poaceae. Korijen je žiličast i obuhvaća veliki volumen tla; na 1 mm2 ima do 700 korjenovih dlačica. Najveća masa korijena nalazi se u oraničnom sloju do 30 cm, a dubina prodiranja iznosi do 3 m. Korjenov sustav sastoji se od primarnog i sekundarnog korijena. Primarni korijen sastoji se od glavnog klicinog korijena, bočnih klicinih (hipokotilnih) korijena i mezokotilnog korijena. Glavni klicin korijen tijekom klijanja zrna raste brzo, okomito u dubinu, a nakon dva do tri dana razvije se prosječno 3 do 7 bočnih korjenova.

Kukuruz najbolje uspijeva na dubokim, plodnim i strukturnim tlima, slabo kisele ili neutralne reakcije, dobrog toplinskog, vodnog i zračnog režima. Nažalost, takvih tala ima malo, a to su uglavnom černozemi (crna tla) i dobra aluvijalna tla. Budući da se kukuruz sije na velikim površinama te je jedan od najčešćih ratarskih usjeva, dogodi se da se posije na neadekvatna tla za kukuruz. Najčešće su to teška, zbijena, slabo propusna tla, povećane kiselosti te slabo plodna tla. Tla nepovoljnih svojstava treba hidromelioracijama i agromelioracijama osposobiti za normalnu proizvodnju jer se onda korjenov sustav dobro razvija te učinak gnojidbe i ishrane dolazi do izražaja.

3.2. Metode

Analize sastava biomase provela su se u Laboratoriju za istraživanje biomase i energetsku iskoristivost u poljoprivredi, Zavoda za poljoprivrednu tehnologiju, skladištenje i transport na Sveučilištu u Zagrebu Agronomskom fakultetu. Analize biomase za potrebe definiranja njenog energetskog potencijala obuhvaćaju utvrđivanje njenih gorivih i negorivih svojstava.

3.2.1. Sadržaj vode

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

3.2.2. Sadržaj pepela

Pepeo je anorganski dio goriva koji ostaje nakon potpunog izgaranja. Za određivanje pepela 1,5 g uzorka se odvagne u porculanski lončić, koji se potom stavi u mufoln u peć (Nabertherm, SAD; slika 8) na temperaturu od 550±10°C tijekom 4 sata ili do konstantne mase, sukladno standardnoj metodi HRN EN ISO 18122:2015.



Slika 8. Mufolna peć

3.2.3. Sadržaj koksa

Sadržaj koksa se odredio pri temperature od 900±10° C u mufolnoj peći (Nabertherm, SAD), u trajanju od 5 minuta sukladno standardnoj metodi za određivanje koksa (CEN/TS 15148:2009).

3.2.4. Fiksirani ugljik

Pojam fiksirani ugljik se odnosi na čvrstu frakciju koja ostaje nakon isparavanja hlapivih komponenti. Uglavnom se sastoji od ugljika, ali I određene količine vodika, kisika, sumpora i dušika. Može se odrediti računski (EN 15148:2009).

Fiksirani ugljik (%) = koks (%) – pepeo (%)

3.2.5. Hlapive tvari

Pojam hlapivih tvari odnosi se na komponente goriva koje se oslobađaju kada se gorivo zagrijava pri visokim temperaturama, ne isključujući vodenu paru. Hlapiva tvar sadrži zapaljive (CxHy plinovi, CO i H2) I nezapaljive plinove (CO2, SO2 i NOx).

Biomasa općenito ima vrlo visoki sadržaj hlapivih tvari, s vrijednostima oko 75%, ali one mogu narasti do 90%, ovisno o uzorku (Khan i sur., 2009). Zbog visokog sadržaja hlapivih tvari, biogoriva su lako zapaljiva čak i pri relativno niskim temperaturama, u usporedbi s nekim drugim fosilnim gorivima poput ugljena. Sadržaj hlaplivih tvari izračunava se računski (EN 15148:2009).

3.2.6. Ogrjevna vrijednost

Kalorimetrija je eksperimentalni postupak za određivanje gornje ogrjevne vrijednosti (engl.higher heating value, HHV). Ogrjevna vrijednost određena je korištenjem standardne ISO (EN14918:2010) metode u adijabatskom kalorimetru (IKA C200 Analysentechnik GmbH, Njemačka).

U kvarcnu posudicu je odvagano 0,5 g uzorka koji je potom u kontroliranim uvjetima u kalorimetru spaljen. Gornja ogrjevna vrijednost dobivena je korištenjem IKA C200 programskog paketa. Računski se dobiva donja ogrjevna vrijednost.
Donja ogrjevna vrijednost (H_d) se dobiva računski:

Hd (J kg-1) = Hg (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_2O i H_2

3.2.7. Ukupni ugljik, dušik, vodik i sumpor

Određivanje sadržaja ukupnog dušika, ugljika, sumpora i vodika, provedeno je metodom suhog spaljivanja na CHNS analizatoru (Elementar, Njemačka; slika 9) prema standardnoj metodi HRN EN ISO 16948:2015 za ugljik i vodik te HRN EN ISO 16994:2015 za sumpor.

Postupak se bazira na spaljivanju uzorka u struji kisika na 1150˚C uz prisutnost volfram (VI) oksida kao katalizatora. Prilikom spaljivanja oslobađaju se plinovi NOx, CO_2, SO_3 i H_2O. U redukcijskoj koloni, koja je zagrijana na 850°C, uz pomoć bakra kao redukcijskog sredstva, NOx plinovi se reduciraju do N_2, a SO_3 plinovi do SO_2. Nastale N_2 plinove helij (plin nosioc) nosi direktno na detektor TCD (termo-vodljivi detektor). Dok ostali plinovi CO_2, H_2O, SO_2 prije dolaska na detector prolaze kroz adsorpcijske kolone za CO_2, H_2O i SO_2.

Sadržaj kisika izračunava se računski: Kisik (%) = 100 - C (%) – H (%) - N (%) - S (%)



Slika 9. CHNS analizator (Izvor: Arhiva Zavoda)

3.2.8. Utvrđivanje lignoceluloznog sastava

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

3.2.9. Prosijavanje

Zbog potrebe procesa priloze prethodno je obavljeno prosijavanje osušene biomase u situ tresilici (EN 15149-2:2010).



Slika 10. Laboratorijska sito tresilica

3.2.10. Proces pirolize

Piroliza je postupak u kojem dolazi do razgradnje organskih tvari zbog djelovanja topline bez prisutnosti kisika ili nekog drugog reagensa osim vodene pare. Celuloza iz lignocelulozne biomase naglo se razgrađuje pri temperaturi višoj od 300 °C te se oslobađaju različiti plinovi poput ugljikovog monoksida, metana i vodene pare (Sinčić D., 2008). Proces pirolize odvijao se na temperaturi od 300ºC - 500ºC do prestanka izgaranja organske tvari. Za pirolizu je korištena odvaga od 10 g mase uzorka veličine čestica 630 µm. Osnovna laboratorijska oprema sastoji se od tikvice s uzorkom, Leibigovog hladila, lijevka i Bunsenovog plinskog plamenika (slika 11).

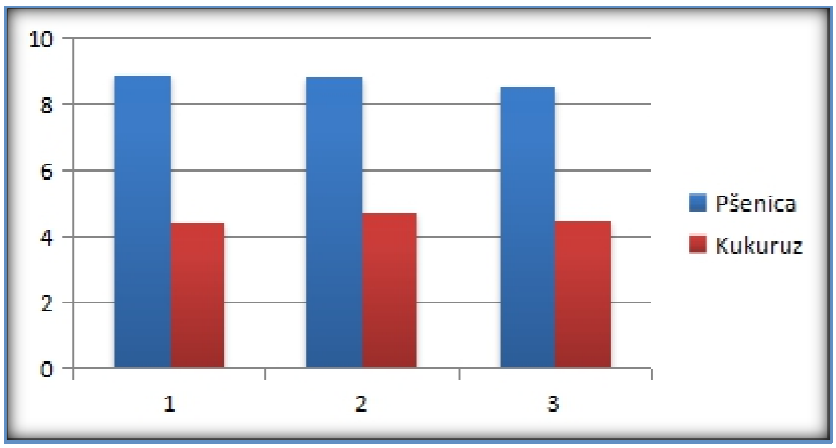


Slika 11. Sustav za provođenje laboratorijskog procesa pirolize

4. REZULTATI

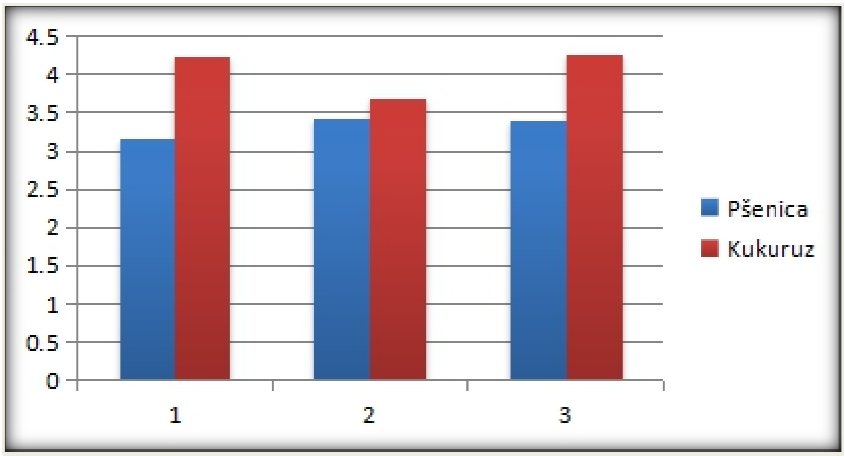
4.1. Rezultati sastava biomase kultura

Na slici 12 je prikazana srednja vrijednost sadržaja vode u istraživanim kulturama.



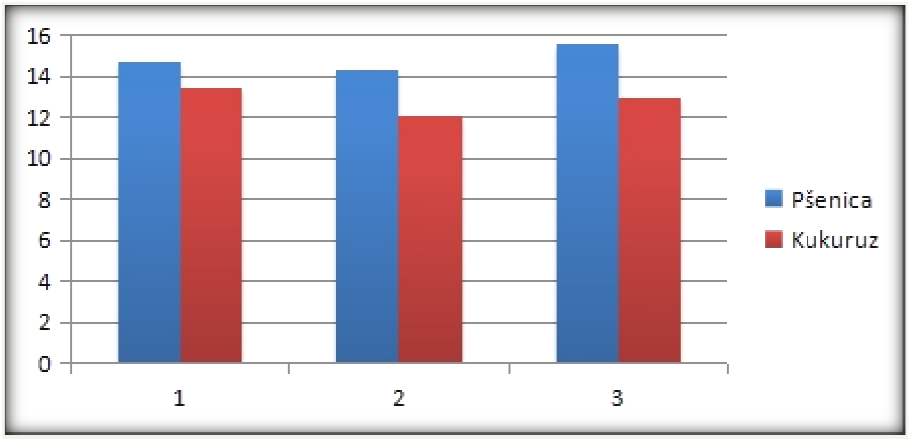
Slika 12. Sadržaj vode (%) u istraživanim kulturama

Na slici 13 je prikazana srednja vrijednost sadržaja pepela u istraživanim kulturama.



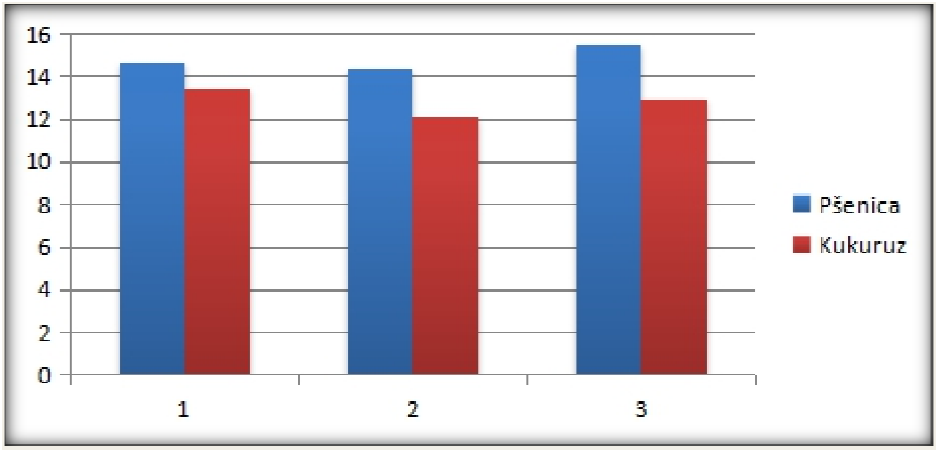
Slika 13. Sadržaj pepela (%) u istraživanim kulturama

Na slici 14 prikazana je srednja vrijednost sadržaja koksa u istraživanim kulturama.



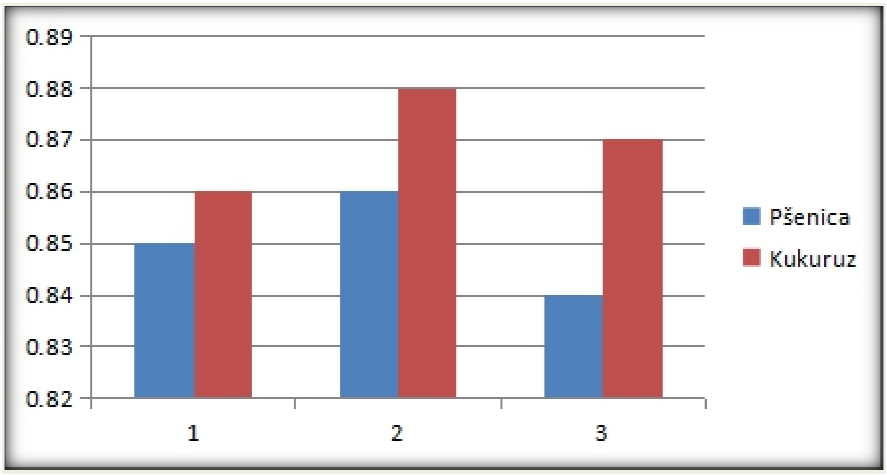
Slika 14. Sadržaj koksa (%) u istraživanim kulturama

Na slici 15 prikazana srednja vrijednost udjela fiksiranog ugljik u istraživanim kulturama.



Slika 15. Udio fiksiranog ugljika (%) u istraživanim kulturama

Na slici 16 prikazana je srednja vrijednost sadržaja hlapivih tvari u istraživanim kulturama.



Slika 16. Sadržaj hlapivih tvari (%) u istraživanim kulturama

Tablica 2. Lignocelulozni sastav istraživanih kultura

KULTURA	CELULOZA (%)	HEMICELULOZA (%)	LIGNIN (%)
Pšenica *(Triticum)*	30%	50%	15%
Kukuruz (*Zea mays*)	28%	28%	11%

U tablici 2. prikazan je udio celuloze, hemiceluloze i lignina u istraživanim kulturama.

Tablica 3. Gornja i donja ogrjevna vrijednost istraživanih kultura

KULTURA	HHV (MJ/kg)	LHV (MJ/kg)
Pšenica *(Triticum)*	16,33	14,94
Kukuruz (*Zea mays*)	16,16	14,90

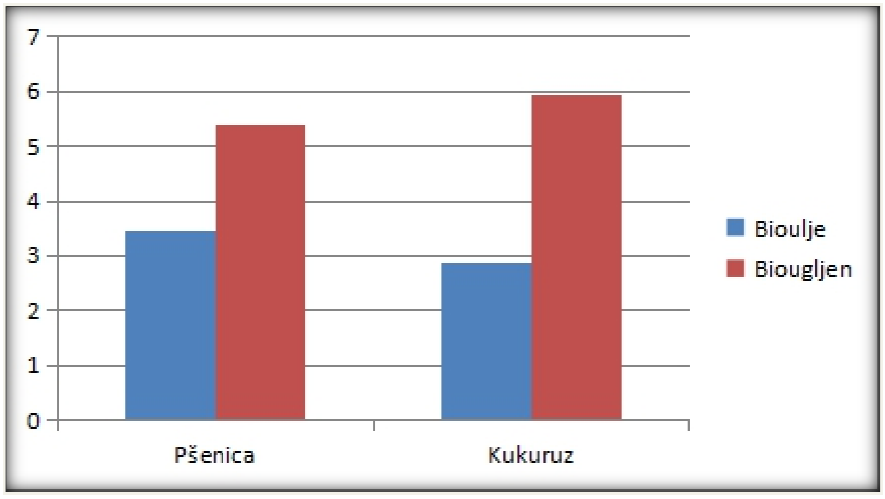
U tablici 3. prikazane su srednje vrijednosti gornje i donje ogrjevne vrijednosti istraživanih kultura dok tablica prikazuje sadržaj ukupnog ugljika, vodika, dušika, sumpora i kisika.

Tablica 4. Sadržaj ukupnog ugljika, vodika, dušika, sumpora i kisika

KULTURA	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
Pšenica *(Triticum)*	42,02	6,36	1,33	0,25	50,05
Kukuruz (*Zea mays*)	53,03	5,81	0,90	0,18	40,09

4.2. Rezultati analiza udjela produkata pirolize

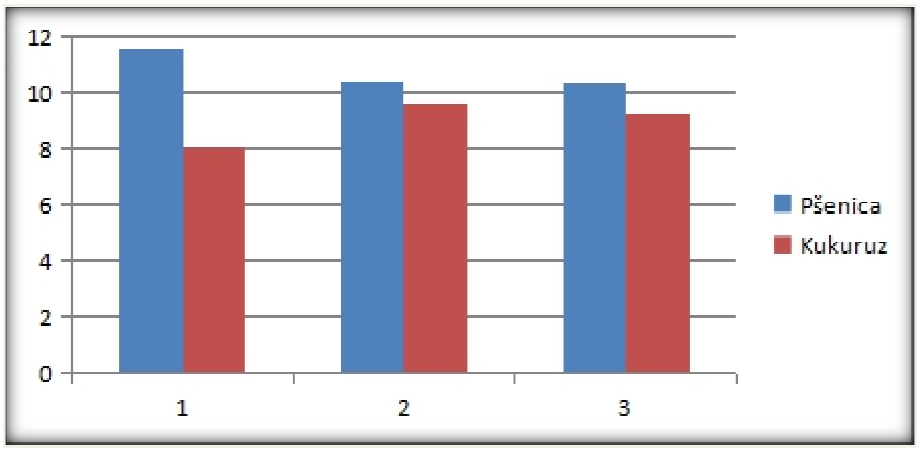
Slika 17 prikazuje srednju vrijednost udjela bioulja i biougljena nakon provedene pirolize istraživanih kultura.



Slika 17. Udio bioulja i biougljena nakon pirolize (g)

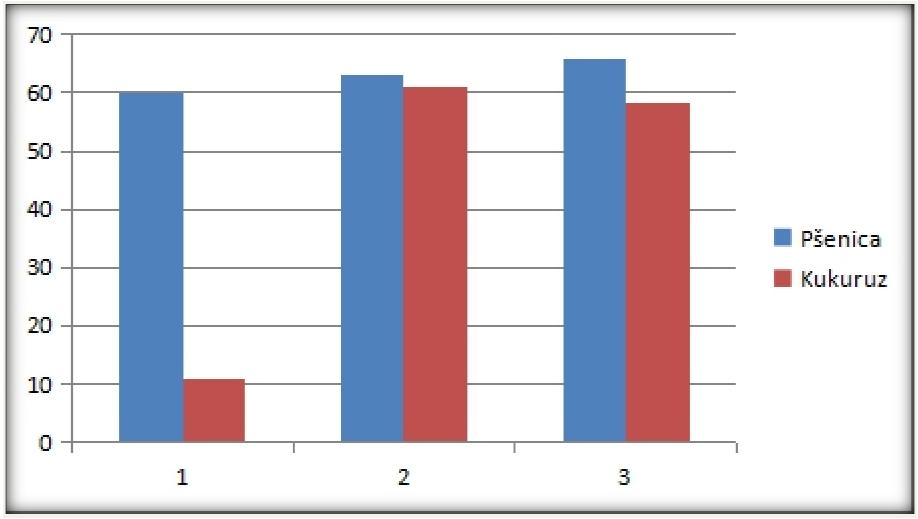
4.3. Rezultati analiza sastava biougljena

Na slici 18 prikazana je srednja vrijednost sadržaja pepela u biougljenu.



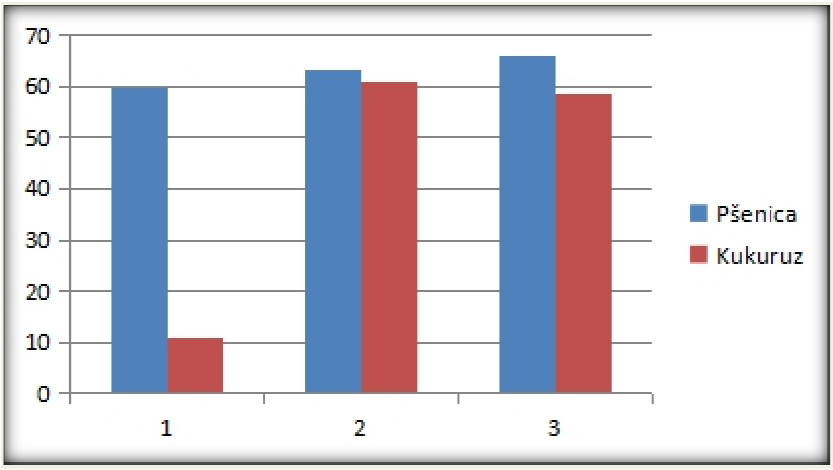
Slika 18. Sadržaj pepela (%) u biougljenu

Na slici 19 prikazana je srednja vrijednost sadržaja koksa u biougljenu.



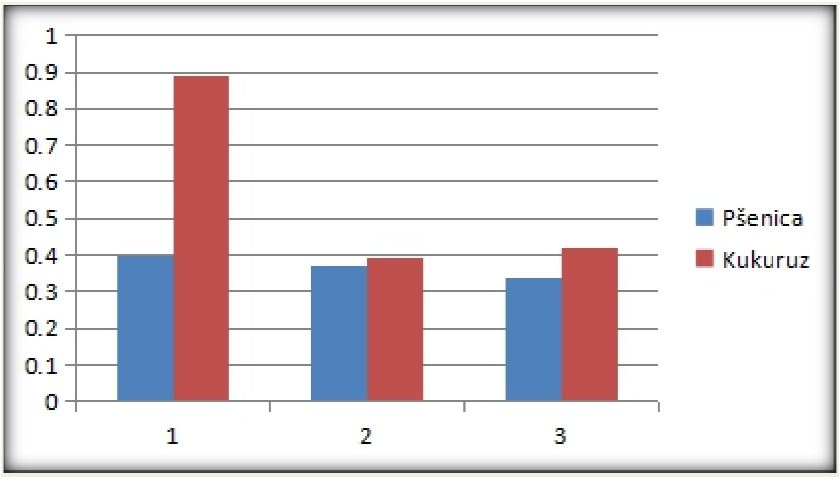
Slika 19. Sadržaj koksa (%) u biougljenu

Na slici 20 prikazana je srednja vrijednost udjela fiksiranog ugljika u biougljenu.



Slika 20. Udio fiksiranog ugljika (%) u biougljenu

Na slici 21 prikazana je srednja vrijednost sadržaja hlapivih tvari u biougljenu.



Slika 21. Sadržaj hlapivih tvari (%) u biougljenu

Tablica 5. prikazuje srednje vrijednosti gornje i donje ogrjevne vrijednosti biougljena.

KULTURA	HHV (MJ/kg)	LHV (MJ/kg)
Pšenica *(Triticum)*	26,63	24,51
Kukuruz (*Zea mays*)	24,98	22,84

Tablica 5. Gornja i donja ogrjevna vrijednost biougljena

5. RASPRAVA

U ovom radu istražen je potencijal posliježetvenih ostataka kukuruza i pšenice za proizvodnju energije. Različitim analizama je utvrđen sadržaj gorivih i negorivih komponenti biomase, tj. onih parametara koji utječu na energetsku iskoristivost istraživane biomase. Kvalitetna energetska sirovina iz biomase podrazumijeva: nizak sadržaj vode; nizak sadržaj pepela; visok sadržaj fiksiranog ugljika; visoka gornja ogrjevna vrijednost te visok sadržaj koksa (Kontek, 2016).

Voda je u gorivu nepoželjni, nesagorivi sastojak i ima izravni učinak na ogrjevnu vrijednost biomase zbog količine topline koja se troši na njeno isparavanje. Optimalni sadržaj vode u poljoprivrednoj biomasi za sve oblike termokemijske konverzije biomase u gorivo je između 10 i 15% prema Ross i sur., (2008). Udio vode u uzorcima analiziranih biomasa je 8,83% kod pšenice, a 4,56% kod kukuruza. Iz rezultata je vidljivo da je sadržaj vode u biomasi ispod optimalnog što posliježetvene ostatke pšenice i kukuruza čini dobrom sirovinom za proizvodnju energije. Taj udio i odnos rezultat je nekontroliranog procesa prirodnog sušenja tokom različitih vremenskih razdoblja. Svi rezultati prikazani su u odnosu na suhu tvar u istraživanoj biomasi.

Sadržaj pepela jedna je od najbitnijih karakteristika biomase i u poljoprivrednoj biomasi kreće se od 2% do 25% (Jurišić, V. i sur., 2016). Uporedbom s ostalim podacima i sirovinama koje se koriste u svrhu izgaranja biomase, vrijednosti pepela su se kretale od 5% do 8% kod kore drveta i od 2% do 4% kod otpada od masline (Zagvozda, M. i sur., 2018). Na slici 12 vidljivo je da se sadržaj pepela kretao u vrijednostima 3,3% kod pšenice i 4% kod kukuruza. Udio pepela u istraživanim uzorcima je u "dozvoljenom" rasponu ukoliko se biomasa koristi u procesu neposrednog izgaranja, dok bi veća količina pepela uzrokovala stvaranje čađe i korozije u sustavima za izgaranje biomase (Biedermann F. i Obernberger I., 2005).

Analiza koksa predstavlja proces u kojem na vrlo visokoj temperaturi dolazi do izgaranja gorivih, odnosno hlapivih tvari te zaostaje koks. Sadržaj koksa je poželjno svojstvo sirovine (Boboulos, 2010). U ovom istraživanju sadržaj koksa bio je jednak sadržaju fiksiranog ugljika, budući da se u sadržaj koksa računa i sadržaj pepela. U provedenom istraživanju prosječan sadržaj koksa za pšenicu iznosi 14,96%, a za kukuruz 12,93%. U istraživanju kuklture *Miscanthus x giganteus* prosječni udio koksa analizom biomase iznosi 16.51%, ovisno o vremenu žetve (Bilandžije i sur., 2014).

Fiksirani ugljik predstavlja, kao i pepeo, kruti ostatak nakon gorenja odnosno ispuštanja hlapivih tvari, a Vanloo i Koppejan (2002) utvrdili su istraživanjem da varira od 15% do 25%. Povećanjem fiksiranog ugljika povećava se ogrjevna vrijednost, čime se poboljšava kvaliteta biomase. On predstavlja količinu vezanog ugljika pomoću fotosinteze u biomasi (McKendry, 2002), a njegova vrijednost dobije se računski iz prethodno provedenih analiza (Garcia i sur., 2012). Vrijednost fiksiranog ugljika u ovom istraživanju prosječno je bila 15% za pšenicu i 13% za kukuruz. Uporedbom s ostalim podacima i sirovinama koje se koriste u svrhu izgaranja biomase, vrijednosti fiksiranog ugljika su se kretale oko 15% u istraživanim košticama trešnje i višnje (Bilandžija i sur., 2012), 9% u istraživanim ljuskama lješnjaka (Matin i sur.,2013). Biomasa općenito sadrži manje fiksiranog ugljika, pri čemu je prihvatljiva razina do 20% (Garcia i sur., 2012).

Biomasa ima visok postotak hlapivih tvari, do 80%, ali one mogu narasti do 90%, ovisno o uzorku (Khan i sur., 2009). Goriva s visokim sadržajem hlapivih tvari imaju naglo oslobađanje energije pri manjim temperaturama te stoga imaju manju energetsku vrijednost (Quaak i sur., 1999). Hlapive tvari se sastoje od zapaljivih ugljikovodika, ugljikovog monoksida ili vodika, nezapaljivog ugljikovog i sumpornog dioksida te dušikovih oksida (Khan i sur., 2009). Zbog visokog sadržaja hlapivih tvari, biogoriva su lako zapaljiva čak i pri relativno niskim temperaturama, u usporedbi s nekim drugim fosilnim gorivima poput ugljena. Na slici vidljivo je da se sadržaj hlapivih tvari u istraživanim uzorcima kretao od 85% kod pšenice i 87% kod kukuruza što ih čini vrlo dobrim sirovinama za izravno sagorijevanje. Analizirane vrijednosti hlapivih tvari su u očekivanim rasponima te su usporedivi s literaturnim vrijednostima koje su utvrdili Bilandžija i sur. (2012) od 69,38% do 78,02, 67,47% do 74,25%, Garcia i sur. (2012) od 79%, Vassilev i sur. (2010) od 71,9% te McKendry (2002) od 66,8%.

Za proces neposrednog izgaranja poželjan je što niži udio celuloze, a što viši u proizvodnji lignocelulozno etanola. Prosječan postotni udio celuloze u ovome istraživanju iznosio je 28% za kukuruz i 30% za pšenicu što je značajno manje od 43,91 % (Antonović i sur., 2016) te više pogoduje u procesu neposrednog izgaranja.

Utvrđeni prosječni udio hemiceluloze u ovome radu iznosio je 28% za kukuruz i 50% za pšenicu. Prosječni udio lignina bio je 11% za kukuruz i 15% za pšenicu. Usporedbom analiziranih i literaturnih podataka može se uočiti da je u ovome istraživanju utvrđena niža vrijednost hemiceluloze u odnosu na prethodno navedene literaturne navode. Kao i celuloza,

hemiceluloza ima višu koncentraciju kisika u odnosu na lignin pa je ogrjevna vrijednost hemiceluloze manja od lignina stoga je poželjan niži udio hemiceluloze u biomasi u procesu sagorijevanja (Bilandžija i sur., 2016).

Ogrjevna vrijednost biomase je pokazatelj kemijski vezane energije u njoj, koja se pretvara u toplinsku energiju kroz proces izgaranja, te je jedno od najvažnijih svojstava biomase (Anderson, N., 2015). Ogrjevna vrijednost kao parametar predstavlja količinu energije koja se može dobiti izgaranjem određene količine neke biomase (Garcia i sur., 2012) tj. ogrjevna vrijednost je mjera za određivanje sadržaja energije u gorivu (Jenkins i sur., 1998). Dio energije koji se otpušta tijekom procesa izgaranja troši se na isparavanje vode te se iz tog razloga smatra gubitkom topline (Francescato isur., 2008). U istraživanim uzorcima ona iznosi 16,33 MJ/kg kod pšenice i 16,16 MJ/kg kod kukuruza. Donja ogrjevna vrijednost (LHV – Lower Heating Value) označava sadržaj energije goriva bez kondenzacijske topline vodene pare sadržane u ispušnim plinovima tijekom izgaranja. Uvijek je manja od gornje ogrjevne vrijednosti, ali predstavlja jedan od temeljnih parametara za klasifikaciju same biomase (Jenkins i sur., 1998.; Holtz, 2006). Rezultati ovog istraživanja pokazuju relativno dobre donje ogrjevne vrijednosti istraživane biomase.

Prema literaturi sadržaj ugljika kod stabljike kukuruza je 48,26% (Matin i sur., 2016), a kod pšenice se kreće od 46,2% do 49,4% (McKendry, 2002.; Vassilev isur., 2010.; Eriksson i sur., 2012.; Garcia i sur., 2012). Uspoređujući literaturne podatke s vlastitima može se uočiti da su vlastiti podaci nešto manji. Sadržaj ukupnog ugljika kod pšenice je 42,02%, a kod kukuruza 53,03%. Vodik predstavlja drugi najvažniji gorivi element u gorivu i od posebne je važnosti da se analiza vodika odvija u suhom uzorku jer prilikom analize detektira i vodik vezan u vodi koja se po prirodi nalazi u uzorcima (Brown, 2011). Dobiveni rezultati za pšenicu su 6,36% i 5,81% za kukuruz.

Dušik je negorivi dio goriva (Voća, 2015). U ovom istraživanju dobiveni su rezultati 1,33% za pšenicu i 0,90% za kukuruz. Sumpor se smatra nepoželjnim elementom u gorivu iz ekoloških razloga. On gorenjem stvara okside koji se pretvrajau u vrlo agresivnu sumpornu kiselinu koja potom pada u obliku kiselih kiša i stvara ekološku štetu (Glassman, 2008.). Kod pšenice sadržaj sumpora iznosi 0,25%, a kod kukuruza 0,18%. Prisutnost kisika u gorivu je nepoželjna jer on može doprinijeti u izgaranju zamjenjujući udio kisika iz zraka, neophodnog za izgaranje (Vasillev i sur., 2010). Tijekom sagorijevanja biomase, kisik iz atmosfere kombinira se s ugljikom u biomasu za proizvodnju CO_2 i vode. Proces je stoga ciklički jer je

tada ugljični dioksid dostupan za proizvodnju nove biomase (Parmar 2017) iz čega se može zaključiti kako je dodatni kisik u gorivu nepoželjan. Koncentracija kisika ima snažan utjecaj na ogrjevnu vrijednost koja se usporedno smanjuje s povećanjem koncentracije kisika (Hodgson i sur., 2010). U ovom istraživanju dobiveni podaci za kisik iznose 50,05% kod pšenice i 40,09% kod kukuruza. Može se uočiti da je utvrđeni sadržaj kisika kod kukuruza manji od utvrđenih literaturnih vrijednosti, a samim time i povoljniji u pogledu izgaranje biomase. Brčić (2017) u svom radu navodi vrijednosti za pšenicu koje iznose od 42-49% za ugljik, od 5-7% za vodik, od 0.5-14% za dušik, od 0.07-0,26% za sumpor i od 36-53% za kisik. Uspoređujući dobivene vrijednosti s dostupnim podacima, može se zaključiti da imaju približno jednake vrijednosti.

U ovom istraživanju, svaka istraživana sirovina bila je zastupljena s jednim uzorkom po tretmanu. Korišteni su prethodno prosijani uzorci na veličnu čestica od 630 μm pošto veličina čestica sirovine ima značajan utjecaj na proces pirolize, jer utječe na stupanj zagrijavanja u reaktoru. Veće čestice (>630 μm) smanjuju stupanj zagrijavanja i povećavaju količinu proizvedenog biougljena. Manje čestice (<630 μm) pogoduju razgradnji ugljikovodika s povećanim sadržajem vodika, budući da je vrijeme zadržavanja hlapivih tvari u reaktoru duže (Jurišić i sur., 2016; Zanzi, 2001). Onay i Kockar (2003) su također u svojem istraživanju pirolize dokazali da veličina čestica utječe na prinos biougljena i bioulja odnosno da je porastom veličine čestica rastao je i udio produkata pirolize. Sukladno tablici obje kulture prema udjelu biougljena u konačnom produktu spadaju u okvire brze pirolize (~500°C) (Jahirul i sur., 2012).

Biomasa je pirolitičkim izgaranjem razdvojena na tri produkta: bioulje; biougljen te rezidualni plinovi. Udio biougljena i bioulja je izmjeren, dok udio rezidualnih plinova nije računat zbog moguće pogreške u procesu kondenziranja plinova. Udio biougljena i bioulja prikazan je na slici 16. Prema Jurišiću i sur. niski sadržaj pepela i fiksiranog ugljika, visoki sadržaj koksa te visoka gornja ogrjevna vrijednost pretpostavka su za energersku iskoristivost biougljena. Sadržaj pepela u biougljenu istraživanih kultura (slika 17) je 10,83% za pšenicu i 8,93% za kukuruz. Poželjan je niski sadržaj pepela budući da je pepeo u negativnoj korelaciji s ogrjevnom vrijednosti (Jurišić, V. i sur., 2016), a to nije slučaj kod istraživanih kultura.

Sadržaj koksa u biougljenu pšenice (slika 18) iznosio je prosječno 62,6%, a za kukuruz 42,33%. Ako uspoređujemo dostupne podatke s dobivenim rezultatima može se zaključiti da istraživane kulture imaju zadovoljavajući sadržaj koksa u biougljenu.

Sadržaj fiksiranog ugljika u biougljenu (slika 19) kod pšenice prosječno iznosi 62,6% dok je za kukuruz 42,33% što je zadovoljavajuće. Ogrjevna vrijednost fosilnog ugljena veća je od ogrjevne vrijednosti biougljena te uglavnom iznosi oko 28-40 MJ/kg. U provedenim istraživanjima biougljena nakon pirolize drvnih ostataka, ogrjevna vrijednost kretala se u rasponu od 20-30 MJ/kg (Anderson, N. i sur., 2013). Biougljen je po svom sastavu vrlo heterogen, a sastoji se od stabilnih i reaktivnih komponenti. Sukladno navedenom, može se reći da dobiveni biougljen kvalitetom odgovara onim tipovima biougljena iz poljoprivredne biomase, koji su se u istraživanjima pokazali poboljšivačima, a koji ukazuju da se sadržaji pepela, fiksiranog ugljika i hlapive tvari kreću u granicama očekivanog (hlapive tvari 37,33% za pšenicu i 56,33% za kukuruz).

6. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih vlastitih istraživanja posliježetvenih ostataka pšenice *Triticum aestivum* L. i kukuruza *Zea mays* L. može se zaključiti da:

- Zadovoljena je pretpostavka za kvalitetnu energetsku sirovinu iz biomase koja govori da biomasa ima nizak sadržaj vode; nizak sadržaj pepela; nizak sadržaj fiksiranog ugljika; te minimalni sadržaj metala i minerala, dok teži što višem sadržaju koksa, gorivih i hlapivih tvari, visokoj gornjoj ogrjevna vrijednost, visokom sadržaju celuloze, lignina i hemiceluloze, te visokom teorijskom energetskom potencijalu.
- Biomasa pšenice i kukuruza analizom sastava te usporedbom s ostalim kulturama predstavlja kvalitetnu kulturu za neposredno izgaranje.
- Biomasa pšenice i kukuruza u usporedbi s drugim kulturama potencijalno predstavlja kulturu s najvišim prinosom bioulja u procesu pirolitičkog izgaranja.
- Biougljen karakterizira najviša energetska iskoristivost po jedinici mase u odnosu na ostale analizirane sirovine.
- Dobiveni rezultati potvrdili su potencijal posliježetvenih ostataka kukuruza i pšenice u smislu energetski visokovrijedne i ekološki prihvatljive sirovine za proizvodnju energije i predstavlja atraktivan resurs energije koji ima potencijala postupno pomoći u zamijeni fosilnih goriva.
- Određena odstupanja kod usporedbe s literaturnim vrijednostima mogu biti rezultat različitih lokacija uzgoja s obzirom na to da klima, tlo i reljef kao i sama agrotehnika utječu na kemijska svojstva biljaka.

7. LITERATURA

1. Anderson, N., Greg, J., Jones, J. G., Page-Dumroese, D., McCollum, D., Baker, S., Loeffler, D., Chung, W. (2013). Usporedba proizvođačkog plina, biougljena i aktivnog ugljika iz dva raspodijeljena mjerila termokemijskih pretvorbi koji se koriste za obradu šumske biomase.Energies. 6: 164-183.
2. Biedermann F., Obernberger I. (2005). Povezani problemi s problemima tijekom izgaranja biomase. Mogućnosti za održivo iskorištavanje hrane. Institut Agrotehnologija i prehrambene inovacije - Biobased proizvodi. Austrijski Bioenergijski centar. Austrija.
3. Bilandžija N., Leto J., Kiš D., Jurišić V., Matin A., Kuže I. (2014). The impact of harvest timing on properties of *Miscanthus x giganteus* biomass as a CO_2 neutral energy source. Collegium Antropologicum.
4. Boboulos, M. (2010). Biomass Properties and Fire Prediction Tools.
5. Brčić M. (2017). Agronomska i energetska svojstva uljane repice i pira u ovisnosti o sorti i gnojidbi dušikom. Doktorski rad, Agronomski fakultet, Zagreb.
6. Canam, T., Town, J., Iroba, K., Tabil, L., Dumonceaux, T. (2013). Predobrada lignocelulozne biomase pomoću mikroorganizama: približava prednosti i ograničenja.
7. Chiaramonti, D., Oasmaa, A., Solantausta, Y. (2007). Proizvodnja električne energije pomoću brzih piroliznih tekućina iz biomase. Obnovljivi i održivi energetski pregled, 11(6), 1056-1086.
8. Cultivation and Utilization, Dr. Miodrag Darko Matovic (Ed.), ISBN: 978-953-51-1106-1, 2013.
9. Carević I., Štirmer N., Banjad Pečur I., Milovanović B., Baričević A., Jelčić Rukavina M. (2017). Mogućnost korištenja biomase (wba) u proizvodnji cementa. International Conference on Construction Materials for Sustainable Future.
10. Demirbaş, A. (2003). Relationships between lignin contents and fixed carbon contents of biomass samples. Energy Conversion and Management 44 (9): 1481-1486.
11. European Commission. Commission and its priorities. Climate strategies and targets. (2015), <https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies_hr> pristupljeno 12.8.2018.
12. Filipović, I., Pikula P,. Bibić Dž,. Trobradović M. (2005): Primjena alternativnih goriva u cilju smanjenja emisije zagađivača kod cestovnih vozila, pregledni rad objavljen u časopisu Goriva i maziva, 44, 4 : 241-262
13. Fisher, T., Hajaligol, M., Waymack, B., Kellogg, D. (2002). Ponašanje pirolize i kinetike materijala dobivenih iz biomase. Časopis za analitičku i primjenu pirolize, 62 (2), 331-349.

14. Gray., Zhao L., Emptage, M. (2006). Bioethanol. <https://www.sciencedirect.com/journal/current-opinion-in-chemical-biology> pristupljeno 2.8.2018.
15. Gagro, M. (1997): Žitarice i zrnate mahunarke: Hrvatsko agronomsko društvo, Zagreb, 310 str.
16. Garcia R., Pizzaro C., Lavin, Bueno (2012). Karakterizacija Španjolskog otpada biomase za korištenje energije. Bioresource Tehnology.
17. Jahirul, M. I., Rasul, M. G., Chowdhury, A. A., Ashwath, N. (2012). Proizvodnja biogoriva kroz biološku pirolizu - tehnološki pregled. Energies, 5(12), 4952-5001.
18. Jurišić, V., Krička, T., Matin, A., Bilandžija, N., Antonović, A., Voća, N., Torić, T. (2016). Proizvodnja energije i proizvoda dodane vrijednosti pirolizom koštice trešnje i višnje. Zbornik radova, 51. hrvatskog i 11. međunarodnog simpozija agronoma. 475 – 479.
19. Kovačević, V., Rastija, M. (2009): Osnove proizvodnje žitarica -interna skripta, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek: 5 –16, 30 –42.
20. Kontek M. (2016). Pirolotička svojstva važnijih poljoprivrednih energetskih kultura. Završni rad, Agronosmki fakultet, 7-43.
21. Khanok Ratanakhanokchai, Rattiya Waeonukul,Patthra Pason, Chakrit Tachaapaikoon, KhinLay Kyu, Kazuo Sakka, Akihiko Kosugi and Yutaka Mori, Paenibacillus curdlanolyticus soj B-6 multienzimski kompleks: novi sustav za iskorištavanje biomase, biomasa sada - kultiviranje i iskorištavanje, Dr. Miodrag Darko Matović (Ed.), ISBN: 978-953-51-1106-1, 2013.
22. 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.
23. Labudović, B. (2002). Obnovljivi izvori energije, Zagreb, Energetika marketing, str. 452
24. Laird, D. A., Brown, R. C., Amonette, J. E., Lehmann, J. (2009). Pregled platforme pirolize za koproduciranje bio-ulja i biougljena. Biogoriva, Bioproducts i Biorefining, 3(5), 547-562.
25. Leśmian-Kordas R., Bojanowska M. (2010). Rapeseed biomass – Obnovljivi izvori energije – trenutno stanje i razvojne perspektive.
26. Matin A., Krička T., Jurušić V., Bilandžija N., Voća N., Mrkšić J. (2013). Energetska iskoristivost ljuske oraha i lješnjaka. 48th Croatian and 8th International Symposium on Agriculture, Dubrovnik, 836-840.

27. Majdandžić, LJ., Obnovljivi izvori energije, GRAPHIS d.o.o. 2008, ISBN 978-953-279-0047.
28. McKendry, P. (2002). Proizvodnja energije iz biomase (2. dio): tehnologije pretvorbe. Bioresource tehnologija, 83(1), 47-54.
29. Nanda, S., Mohanty, P., Pant, K.K., Naik, S., Kozinski, J.A., Dalai, A.K. (2013). Karakterizacija sjevernoameričke lignocelulozne biomase i biokarha u smislu njihove kandidature za alternativna obnovljiva goriva. BioEnergy Research. 6 (2):663-677.
30. Olesen, P. O., Plackett, D. V. (1999). Perspektive o izvođenju prirodnih biljnih vlakana. U forumu o izvedbi prirodnih vlakana 28.
31. Priručnik za učinkovito korištenje biomase (prijevod izvornika 'Manual for Effective Utilisation of Biomass', 2014.,), Klinger d.o.o., 2014., Zagreb.
32. Sušnik, H., Benković, Z. (2007.), Energetska strategija Republike Hrvatske u kontekstu održivog razvitka šumarstva i poljoprivrede.
33. Sinčić D., Biodizel (2008). Svojstva i tehnologija proizvodnje, PBF Zagreb, ISBN - 96846-84.
34. Šljivac D. (2008). Obnovljivi izvori energije – energija biomase.
35. Voća, N. (2016.): Energetska iskoristivost biomase i biogoriva u poljoprivredi 2. Interna skripta Zavoda za Poljoprivrednu tehnologiju, skladištenje i transport.
36. Vassilev, S.V., Baxter, D., Vassileva, C.G., Andersen, L.K. (2010). Pregled kemijskog sastava biomase. Fuel, 89: 913-933.
37. Yaman, S. (2004): Piroliza biomase za proizvodnju goriva i kemijskih sirovina. Pretvorba i upravljanje energijom, 45: 651–671.
38. Zagvozda M., Dimter S., Rukavina T., Netinger Grubeša I. (2018). Mogućnosti primjene biopepela u cestogradnji.
39. < http:// www.ipcc.ch,> posjećeno 2.8.2018.
40. <http://www.izvorienergije.com/energija_i_ekologija.html,> pristupljeno 1.8.2018.
41. <http://www.dzs.hr> pristupljeno 2.8.2018.
42. <http://www.fzoeu.hr/> pristupljeno 1.8.2018.