

Pirolitička svojstva važnijih poljoprivrednih energetskih kultura

Kontek, Mislav

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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:204:981083>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

Mislav Kontek

**PIROLITIČKA SVOJSTVA VAŽNIJIH
POLJOPRIVREDNIH ENERGETSKIH
KULTURA**

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET
Agroekologija Ms - Agroekologija

MISLAV KONTEK

**PIROLITIČKA SVOJSTVA VAŽNIJIH
POLJOPRIVREDNIH ENERGETSKIH
KULTURA**

DIPLOMSKI RAD

Mentor: izv. prof. dr. sc. Neven Voća

Zagreb, 2016.

Ovaj diplomski rad je ocijenjen i obranjen dana _____

s ocjenom _____ pred Povjerenstvom u sastavu:

1. izv. prof. dr. sc. Neven Voća _____

2. izv. prof. dr. sc. Stjepan Sito _____

3. doc. dr. sc. Krešimir Čopec _____ .

.

Zahvale

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

Posebno se zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Nevenu Voći, dr. sc. Vanji Jurišić, dr. sc. Nikoli Bilandžiji, dr. sc. Toniju Safneru, dr. sc. Borisu Lazareviću te Mateji Grubor na pruženoj pomoći i podršci tokom studiranja, izvođenju ovog istraživanja te izradi rada.

Sadržaj

1.	Biomasa kao obnovljiv izvor energije	1
1.1	Biogoriva.....	2
1.2	Lignocelulozne energetske kulture	3
1.2.1	<i>Sida hermaphrodita</i>	6
1.2.2	<i>Miscanthus x giganteus</i>	8
1.2.3	<i>Arundo donax</i> L.	10
2.	Energija iz biomase	12
2.1.	Pirolitičke pretvorbe biomase.....	13
2.1.1.	Pirolitički produkti.....	15
3.	Cilj istraživanja.....	18
4.	Materijali i metode.....	19
4.1.	Materijali	19
4.2.	Metode.....	19
4.2.1.	Sadržaj vode	19
4.2.2.	Sadržaj pepela.....	20
4.2.3.	Sadržaj koksa.....	21
4.2.4.	Fiksirani ugljik.....	21
4.2.5.	Hlapive tvari	21
4.2.6.	Ogrjevna vrijednost	22
4.2.7.	Piroliza.....	23
4.3.	Statistička analiza	23
5.	Rezultati.....	24
5.1.	Sastav istraživane biomase.....	24
5.2.	Produkti pirolize	27
5.3.	Sastava biougljena.....	28

6.	Rasprava	31
7.	Zaključci	36
8.	Literatura	37
9.	Sažetak.....	43
10.	Summary.....	44

1. Biomasa kao obnovljiv izvor energije

Masovna upotreba fosilnih goriva opterećena je politikom energetske neovisnosti EU, ekološkim posljedicama te samim rezervama. Neobnovljivost, cijena i negativan utjecaj na okoliš dovode u pitanje racionalnost korištenja takvih goriva. Usporedno tome, rast svjetskog stanovništva te gospodarski razvoj zahtijevaju sve veću količinu pristupačne energije.

Europska unija se obvezala, sukladno Kyoto protokolu o klimatskim promjenama i stakleničkim plinovima, kojima uvelike doprinosi korištenje fosilnih goriva, da će do 2020. godine, takozvanom politikom *3x20*, u odnosu na stanje u 1990-oj godini smanjiti emisije stakleničkih plinova za minimalno 20%, povećati energetske iskoristivost za 20% te povećati udio energije dobivene iz obnovljivih izvora za također 20% (Communication from The Commission, 2010). U sklopu zadanog cilja od 20% udjela energije iz obnovljivih izvora je 10% udjela biogoriva u transportnom sektoru. Republika Hrvatska je pristupom u Europsku uniju prihvatila navedene obveze (Rudolf i sur., 2014). Hrvatsku karakterizira visok potencijal za proizvodnju energije iz obnovljivih izvora. Postoje brojne prednosti razvoja sustava obnovljivih izvora energije među kojima se mogu istaknuti sljedeće: a) crpljenje energije iz domaćih prirodnih resursa što smanjuje energetske ovisnost od drugih država; b) povećavanje sigurnosti energetske opskrbe te razvoj domaće proizvodnje energetske opreme i usluga; c) korištenje i razvoj tehnologija obnovljivih izvora energije ključ je za postizanje međunarodno dogovorenih obvezujućih okolišnih ciljeva (Delomez, 2012).

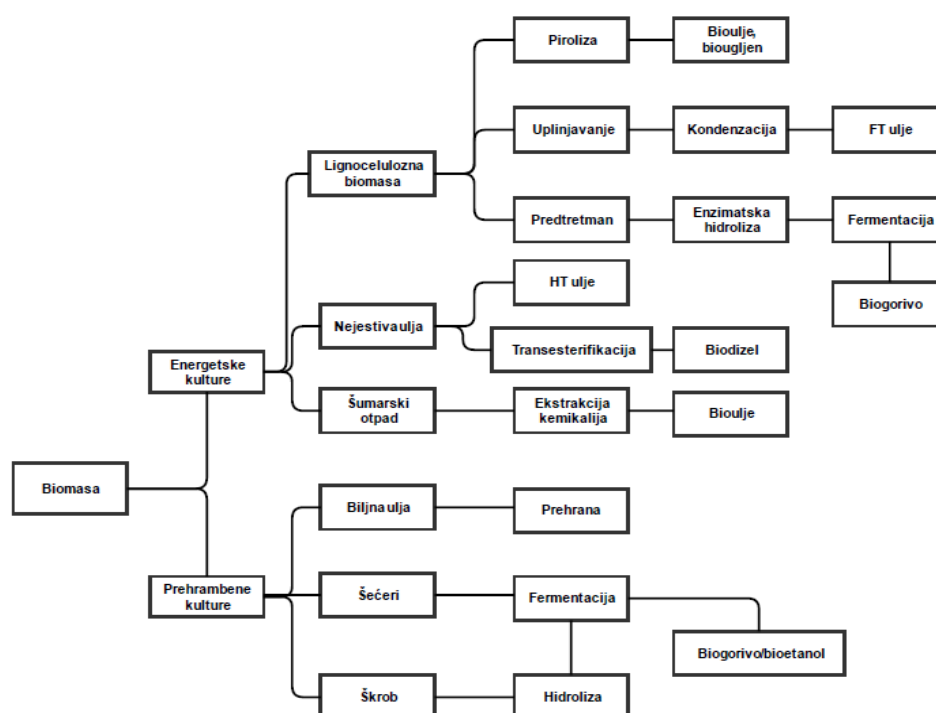
Prednost korištenja biomase je prije svega njena kumulativna CO₂ neutralnost, odnosno količina ugljikovog dioksida koja se emitira tokom izgaranja je najviše jednaka količini asimiliranog tokom rasta. Izgaranjem biomase smanjuje se emisija opasnih spojeva SO_x i CH₄. Visoka dostupnost i relativno niska cijena uz potencijal zapošljavanja i otvaranja novih radnih mjesta predstavljaju prednosti ekonomske prirode. S aspekta degradiranih tala uzgoj biomase nudi održiv i jeftin način sanacije istih (Vassilev i sur., 2010, Kisić, 2012).

1.1 Biogoriva

Goriva dobivena iz biomase obično su klasificirana i definirana kao tri generacije (Lee i Lavoie, 2013): a) Biogoriva direktno povezana s biomasom prehrambenih kultura; b) Biogoriva proizvedena iz širokog niza različitih sirovina, od lignocelulozne biomase do komunalnog otpada i c) Biogoriva trenutačno usmjerena prema biomasu algi.

Daljni tekst je usmjeren prema prve dvije generacije te su oba koncepta prikazana na slici 1.

Proizvodnja i korištenje biogoriva I. generacije su odveć poznati. Najčešće se dobivaju iz biomase kultura bogatih šećerom i/ili uljima, npr. bioetanol dobiven od kukuruza u SAD-u, bioetanol dobiven iz šećerne trske u Brazilu, biodizel iz uljane repice i slično. Njihov potencijal ispunjava tekuće opskrbe ciljeve postavljene od strane vlada sa ciljem potpomaganja postizanju zamjene goriva fosilnog podrijetla, ekonomskog rasta i ublažavanja klimatskih promjena. Međutim, proizvodnja biogoriva I. generacije opterećena je sljedećim čimbenicima: a) kompeticija sa prehrambenom industrijom; b) visoki troškovi proizvodnje i prerade u odnosu na konačnu cijenu, te u odnosu na naftne proizvode. Uz to često zahtijevaju državnu subvenciju; c) vrlo različite procjene neto smanjenja stakleničkih plinova nakon promjena korištenja zemljišta. Pritiskom navedenih čimbenika pobuđen je interes za biogorivima II. generacije.



Slika 1. Procesi proizvodnje biogoriva iz biomase (Izvor: Naik i sur., 2010)

Sam koncept biogoriva II. generacije pokrenut je prije više od 30 godina, te je temeljen na preradi biomase koja primarno ne služi za prehranu ljudi i životinja. Najčešće je to lignocelulozna biomasa. Sama sirovina za proizvodnju ne mora nužno biti ciljano uzgajana za biogoriva već se mogu koristiti razni nusprodukti konvencionalne i tradicionalne poljoprivrede, na primjer ratarski, šumarski ili stočarski otpaci i slično. Uz poljoprivrednu i šumarsku biomasu komunalni otpad organskog sastava može također koristiti kao sirovina za proizvodnju energije te se svrstava u kategoriju biogoriva II. generacije (Scarlat i sur., 2015). Što se tiče ciljanog uzgoja biomase za proizvodnju energije postoje takozvane *energetske kulture*.

1.2 Lignocelulozne energetske kulture

Energetske kulture zauzimaju relativno mali udio u cjelokupnoj proizvodnji energije iz biomase, no međutim taj udio se svake godine povećava. Ove kulture nude mogućnost kompletne upotrebe u proizvodnji topline i električne energije putem izravnog izgaranja ili neizravno različitim procesima pretvorbe u druge energetske oblike kao što su biogoriva metanol i etanol (Sims i sur., 2006).

Najvažnija svojstva lignocelulozne biomase jesu vrlo dobra čvrstoća, zapaljivost, biorazgradivost i reaktivnost (Olesen i Plackett, 1999). Lignoceluloza predstavlja jedan od najčešćih polimera u prirodi i glavnu strukturu lignocelulozne biomase te sadrži 40 % do 50 % celuloze, 25 % do 35 % hemiceluloze i 15 % do 20 % lignina (Janušić i sur., 2008). Odnos navedenih komponenti ovisi o vrsti kulture (Gray i sur., 2006), te uz njih sadrži i druge kao što su proteini, terpenska ulja, masne kiseline/estere i anorganske tvari uglavnom na bazi dušika, fosfora i kalija (Lange, 2007) U tablici 1 prikazana je sastav s aspekta gorivih svojstava različitih poljoprivrednih energetske kulture.

Tablica 1. Goriva svojstva čestih poljoprivrednih energetske kultura te fosilnih oblika (Jenkins i sur., 1998, Vassilev i sur., 2010)

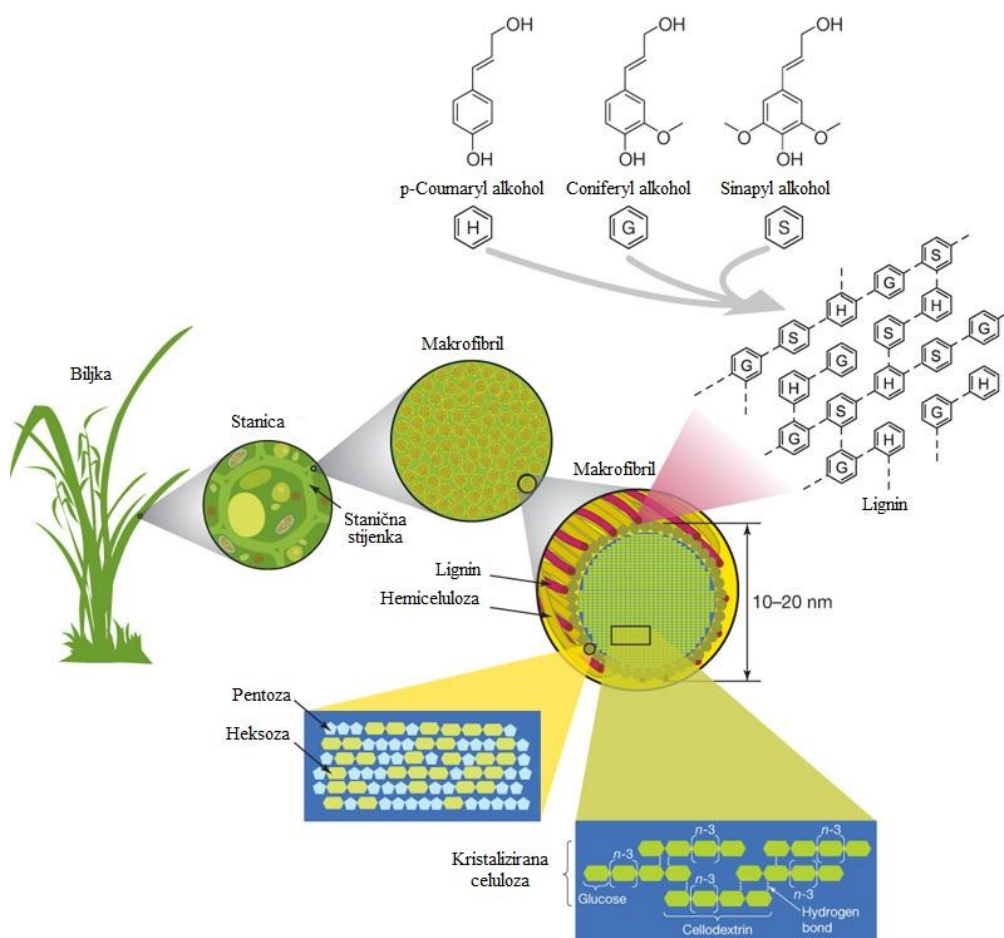
	<i>Medicago sativa</i>	<i>Triticum aestivum</i>	<i>Panicum virgatum</i>	<i>Salix viminalis</i>	<i>Populus alba</i>	<i>Arundo donax</i>	<i>Miscanthus x giganteus</i>
Pepeo	5.27%	7.02%	8.97%	1.71%	2.70%	2.00%	2.70%
Cfix	15.81%	17.71%	14.34%	16.07%	12.49%	9.50%	14.00%
Hlapive tvari	78.92%	75.27%	76.69%	82.22%	84.81%	46.65%	71.90%
HHV (MJ/kg)	18.67	17.94	18.06	19.59	19.02	17.50	18.07
	<i>Treset</i>	<i>Ugljen</i>	<i>Ugljen</i>	<i>Ugljen</i>	<i>Lignit</i>	<i>BEK</i>	<i>BSV</i>
			(minimum)	(maksimum)		$\bar{x}$	$\bar{x}$
Pepeo	3.30%	19.80%	5.00%	48.90%	31.00%	4.30%	6.00%
Cfix	24.30%	43.90%	17.90%	70.40%	25.70%	14.10%	15.30%
Hlapive tvari	57.80%	30.80%	12.20%	44.50%	32.80%	69.00%	46.30%
HHV (MJ/kg)	17.10						

Biomasa kulture *Triticum aestivum* podrazumijeva slamu bez zrna; BEK $\bar{x}$ – aritmetička sredina biomase energetskih kultura; BSK $\bar{x}$ - aritmetička sredina biomase svih varijeteta.

Glavna komponenta lignoceluloze prikazane na slici 2 je celuloza, odnosno $\beta(1-4)$ lanac molekula glukoze. Vodikove veze između različitih slojeva polisaharida doprinose otpornosti celuloze na degradaciju. Hemiceluloza, druga najzastupljenija komponenta lignoceluloze se sastoji od raznih 5- i 6- ugljikovih šećera u obliku arabinoze, galaktoze, glukoze, manoze i ksiloze. Lignin se sastoji od tri glavne fenolne komponente, p-coumaryl alkohola, coniferyl alkohola te sinapyl alkohola. Sinteza lignina odvija se polimerizacijom tih komponenti te njihovom omjer varira između različitih biljaka, tkiva i staničnih stijenki. Zajedno formiraju strukturu nazvanu mikrovlakna organizirana u strukturu makrovlakna koja posreduju strukturnu stabilnost stanične stijenke (Potters i sur., 2010). Problem kod korištenja lignocelulozne biomase je lignin koji tvori čvrste fizikalne i kemijske veze s polisaharidima pa time otežava enzimatsku reakciju razdvajanja lignoceluloze. S toga primjena lignocelulozne biomase u proizvodnji goriva zahtjeva prethodnu obradu (Janušić i sur., 2008).

Općenito se energetska svojstva biomase mogu podijeliti u dvije skupine: makroskopske i mikroskopske. Makroskopska energetska svojstva biomase podrazumijevaju analize mjerenja ogrjevnosti, sadržaja vlage, veličinu čestica, gustoću čestica te temperaturu stapanja pepela. Mikroskopska energetska svojstva uključuju termalne, kemijsko kinetičke i mineralne podatke (Demirbas, 2004).

Najčešće lignocelulozne kulture korištene u proizvodnji energije su *Miscanthus x giganteus*, *Arundo donax*, *Phalaris arundinaces*, *Pennisetum purpureum* i *Salix spp.* U posljednje vrijeme se u Europi kao takva prepoznaje kultura *Sida hermaphrodita* (Franzaring i sur., 2015).



Slika 2. Sastava lignoceluloze (Potters i sur., 2010)

1.2.1 *Sida hermaphrodita*



Slika 3. Nasad kulture *Sida hermaphrodita* (Izvor: <https://www.biogas-forum-bayern.de/>)

Sida hermaphrodita (L.) Rusby, eng. „Virginia fanpetals“ ili „Virginia mallow“ (na slici 3) spada u skupinu sljezova (*Malvaceae*) (Spooners i sur., 1985). Potječe iz jugoistočnih područja Sjeverne Amerike (Kasprzyk i sur., 2014). U Europu je introducirana u 20-om stoljeću na područja Ukrajine i Poljske (Kasprzyk i sur., 2013). Izvorno je biljka relativno pjeskovitih tala s niskim udjelom organske tvari. pH reakcija tih tala je neutralna do slabo kisela uz čestu prisutnost soli (Thomas, 1979).

Visoka višegodišnja kultura s visinom od 1 – 4,5 metra (obično do oko 3). Listovi su dugi i šiljasti, nalik javorovima te rastu naizmjenično uzduž stabljike. Obično sadrže 3 - 7 nepravilno nazubljenih režnjeva gdje je srednji najduži. Stabljika je obrasla dlačicama u mladom stadiju dok sa zrelosti postepeno izgrađuje glatku površinu. Cvat se formira od mnogo bijelih cvjetova te je cvatnja karakteristična za razdoblje od kolovoza do listopada, ali i do pojave prvog mraza. Svaki cvijet sadrži 5 latica sa 8 milimetara duljine (Kasprzyk i sur., 2013).

Mladice izbijaju iz tla krajem travnja i početkom svibnja iz brojnih bočnih rizoma biljke, te im je životni vijek od otprilike 25 godina (Kasprzyk i sur., 2013). U prvoj godini vjerojatna je

pojava jednog izdanka, dok se u četvrtoj i daljnjim godinama očekuje 20 – 30 izdanaka što rezultira gustim sklopom (Biopaliwa, 2003). Takvom vegetativnom reprodukcijom nastaje eventualno klonalna populacija nekog područja zbog boljih uvjeta za rast. Klijavost biljke je poprilično niska (6,6 % (Thomas, 1980); 50 % - 75 %) te je vjerojatnost za genetsku raznolikost svedena na nižu razinu naspram uobičajenih razmjera (Franzaring i sur., 2013).

Kultura je tolerantna na ekstremne tipove kontinentalne klime, posebno na zimske uvjete te na sušne uvjete ukoliko je godišnja razina padalina minimalno 400 – 500 milimetara (Borkowska i Molas, 2011). Spooner i suradnici (1985) navode kako nije ograničena na određeni tip tla. Tla degradirana otpadnom vodom nisu ograničavajući čimbenik jer zbog svoje sposobnosti akumulacije određenih metala bez poteškoća raste na takvim onečišćenim tlima (Borkowska i Wardzinska, 2003). Poželjna je neutralna pH reakcija tla (Thomas, 1979). Posebne kompetencije s korovima nema jer se klijanje odvija u ožujku dok je tlo vlažno i hladno (Kurucz i sur., 2014).

1.2.2 *Miscanthus x giganteus*



Slika 4. Nasad kulture *Miscanthus x giganteus* (Izvor: <http://www.vasteplant.be/>)

Miscanthus x giganteus na slici 4 je triploidni hibrid kultura *Miscanthus sinensis* i *Miscanthus sacchariflorus* (Jørgensen, 2011). To je visoka, sterilna C4 višegodišnja travnata kultura s podrijetlom iz istočne Azije. Izvorno potječe iz tropskih i suptropskih područja ali nastanjuje i druge zone. Na Europskom se kontinentu počela uzgajati 30-ih godina 20-og stoljeća gdje je introducirana iz Japana (Greef i Deuter, 1993).

Predstavlja kvalitetnu i visokoenergetsku kulturu s aspekta ishrane, pomaže kod zadržavanja ugljika u tlu te ima male zahtjeve za gnojenjem. Također ga karakteriziraju jednostavni uzgoj te žetva, efektivna iskoristivost dušika i vode te otpornost na bolesti, štetnike i korove (Williams i sur., 2011, Babović, 2011, Miguez i sur. 2008). Kultura je vrlo tolerantna na niske temperature te može razviti listove na temperaturama nižim od 10°C, dok korijenje može prezimiti na temperaturama nižim od -20°C. Biljka je kratkog dana te joj je rast i razvoj osjetljiv na odnos dan/noć (Erickson i sur., 2008).

Kao sterilni hibrid kultura ne razvija sjeme nego se razmnožava vegetacijski. Obično se razmnožava pomoću rizoma, dok se u zadnje vrijeme ispituje mogućnost razmnožavanja kulturom meristema. Kao tehnologija za sadnju mogu poslužiti strojevi za sadnju krumpira i njima slični. Rizomi se sade na okvirno 100x100 centimetara razmaka te na dubinu od 5-10 centimetara (Erickson i sur., 2008). Gustoća može biti i veća što povećava prinos u prvih 2-5 godina, no to povećava troškove (Lewandowski i sur., 2000). Kultura je produktivna 15-20

godina (Christian i sur., 2008). Tlo je potrebno orati na dubinu 20-30 centimetra, te drljanje prije sjetve smanjuje kompetenciju korova. Sadni materijal je osjetljiv na niske temperature stoga je sjetvu potrebno izvršiti na temperaturama većim od -3°C . U sjetvenoj godini, zbog slabe kompetencije s korovima, tlo je potrebno tretirati herbicidima ili korove mehanički ukloniti (Lewandowski i sur., 2000).

Žetva se provodi jednom godišnje kada je nadzemna biomasa fiziološki mrtva. Najčešće je to kasna zima ili proljeće. U to vrijeme mineralni sastav je izmijenjen i reducirana zbog translokacije i remobilizacije u rizome novogodišnjih izdanaka. Također je i udio vode u biomasi smanjen te je daljnja obrada efikasnija (Christian i sur., 2008). Žetva se može izvoditi pomoću strojeva za žetvu kukuruza, te se biomasa najčešće balira. Puni prinos moguće je očekivati u 3-5 vegetacijskoj godini, dok se kroz to razdoblje prinos povećava svake godine. Na lokacijama južne Europe zabilježeni su prinosi preko 30 t/ha^{-1} , ali to uvelike ovisi o navodnjavanju.

1.2.3 *Arundo donax* L.



Slika 5. Nasad kulture *Arundo donax* L. (Izvor: <http://www.mauroennas.eu/>)

Arundo donax L. na slici 5 spada u C3 visoke višegodišnje trave. Izvorno dolazi iz slatkovodnih područja istočne Azije, ali se više tisućljeća kultivira na područjima Azije, Europe, Afrike i Bliskog istoka. U obje Amerike i Australiji također se uzgaja posljednjih dva stoljeća (Bell, 1997).

To je jedna od najvećih travnatih vrsta s visinom od 8-9 metara koja raste u gustim nakupinama. Rizomi najčešće rastu u plitkom djelu rizosfere, 5-15 centimetara duboko, dok korijenje prodire dublje od 100 centimetara. Sjeme je najčešće sterilno te se razmnožava vegetativno. Tropska i suptropska kultura, ali otporna na smrzavanje. Optimalna temperatura za proces fotosinteze je 24-30 °C. Može se kultivirati na različitim tlima, od teških glinovitih do pjeskovitih i šljunčanih tala niske kvalitete. Klasificirana je kao mezofit, ali skoro kao hidrofit ili kserofit, odnosno ima sposobnost preživljavanja na vrlo vlažnim i vrlo sušnim tlima (Christou, 2013).

Nasadi se najčešće podižu vegetativnim razmnožavanjem rizomima ili reznicama, također kulturom meristema. U proljeće, nakon mraza, veći i razvijeni rizomi sade se na 20-25

centimetara dubine s razmakom od 90-100 centimetara. Nakon sadnje potrebna je dovoljna količina vode kako bi se sadnice kvalitetno ukorijenile. Iako ne zahtjeva posebne gnojdbene aplikacije, tlo bi se trebalo prethodno analizirati na N, P i K te dovesti u stanje adekvatno za uzgoj kukuruza. Nakon svake žetve preporuča se gnojidba sa 65 kg/ha N, posebice na tlima s niskom organskom tvari (Odero i sur., 2008).

Žetva se može obavljati svakih 7-12 mjeseci. Ranija i ponovljena žetva neće povećati rast i razvoj te će ukupan prinos smanjiti. Sam prinos varira obzirom na udio vode, gustoću i vrijeme uzgoja (Odero i sur., 2008).

2. Energija iz biomase

Biomasa predstavlja obećavajući alternativni i obnovljivi izvor energije kroz koncept trenutnog shvaćanja energetike (McKendry, 2002). Među svim obnovljivim izvorima energije najviše obećava, te njen uzgoj i upotreba dobivaju najviše promotivnog i subvencijskog prostora u svijetu (Field i sur, 2008). Biomasi karakterizira visok potencijal povećanja energetske sigurnosti sredinama s niskim rezervama fosilnih goriva, mogućnost povećanja zaliha goriva za transport te samim time smanjenje neto emisije ugljika u atmosferu. Međutim, povećano iskorištavanje energije biomase također predstavlja rizik s aspekta ekologije i bioraznolikosti najčešćim gospodarenjem principom monokultura, zagađanjem površinskih i podzemnih voda polutantima u smislu sredstava za zaštitu bilja te gnojiva. Uz to bitno ograničenje je potencijalna prijetnja prehrambenoj i klasičnoj poljoprivrednoj industriji kroz kompeticije u namjeni zemljišta. Potencijalna je opasnost povećana neto emisija ugljika u atmosferu pojačanim krčenjem šuma ili proizvodnjom goriva čija tehnologija zahtjeva velike energetske inpute. Često se potencijalne opasnosti zanemaruju zbog visokih mogućnosti, stoga uz ulaganja u energiju biomase postoji potreba za aktivnim i trajnim raspravama na temu strategije balansiranja *pro* i *contra* čimbenika takve proizvodnje (Field i sur., 2008, McKendry, 2002).

Budućnost energije dobivene iz biomase u sustavu globalne energije ovisi o složenom međudjelovanju četiri glavne grupe čimbenika: a) tehnologija pretvorbe te izgledi mogućnosti korištenja novih biljnih sorti i mikroorganizama uz nove metode pretvorbe koje povećavaju prinos iskoristive energije; b) realni kapacitet kopnenih i vodenih ekosustava na kojima je moguća proizvodnja biomase za energiju; c) alternativni načini upotrebe energetske potencijalnih kopnenih i vodenih ekosustava te d) implikacije tehnologija energije iz biomase na okolišne zagađivače te invazivne vrste. Navedeni čimbenici trebaju biti efikasno integrirani na način da maksimalno povećaju koristi te ujedno minimalizirati negativne učinke na ekosustav i društvo (Field i sur., 2008).

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. Biomasi 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, sirovu biomasu vrlo je zahtjevno i skupo skladištiti i transportirati, te zbog manje homogenosti energetske karakteristika i koristiti. Međutim, pirolitička proizvodnja energenata je u ranoj fazi razvoja te treba prevladati brojne tehnološke i ekonomske barijere kako bi ušla u kompeticiju sa tradicionalnim fosilnim oblicima energenata (Jahirul i sur., 2012, Bridgwater, 2004, Downie, 2007). Cilj ove tehnologije je svakako proizvodnja visoko energetskog biouglja koje 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 (Demirbas 2007, Jahirul i sur., 2012).

2.1. Pirolitičke pretvorbe biomase

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. Termalna razgradnja organske tvari započinje na 350°C–550°C te se odvija do 700°C- 800°C u anaerobnim uvjetima (Fisher i sur., 2002). 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 biouglje, biougljen te rezidualni plinovi. Prilikom pirolitičkog izgaranja, biomasa niske energetske vrijednosti pretvara se te dvije faze više energetske vrijednosti - biouglje (~17MJ/kg); biougljen (~18MJ/kg) te treću fazu relativno niske energetske vrijednosti – plin (~6MJ/kg) (Laird i sur., 2009).

Termolitička razgradnja generalno se odvija između 200°C i 400°C. Taj temperaturni opseg predstavlja do 95% procesna kompletne razgradnje tvari. Na temperaturi iznad 400°C započinje tzv. sekundarna piroliza. Opseg tih reakcija uglavnom se karakterizirao visokim materijalnim gubitkom te je u prošlosti ignorirat ili uključen u primarni proces razgradnje. Međutim, procesi razgradnje na temperatura iznad 400°C sadrže mnoge jedinstvene karakteristike zbog kojih se razlikuju od primarne pirolize te stoga trebaju biti tretirane zasebno. Trenutno je općenito prihvaćeno kako procese primarne pirolize definira razgradnja, dok sekundarna piroliza uključuje i proces aromatizacije (Fisher i sur., 2002).

Jahirul i sur. (2012) pirolizu ovisno o uvjetima upotrebe klasificiraju na sporu (konvencionalnu), brzu te *flash* pirolizu. Osnovne razlike između navedenih su u temperaturi izgaranja, brzini zagrijavanja, vremenu zadržavanja krutine, veličini čestica biomase i slično. U tablici 2 prikazane su navedene klasifikacije s pridruženim karakteristikama i njihovim vrijednostima.

Tablica 2. Uobičajeni pirolitički parametri i produkti (Jahirul i sur., 2012)

Metoda	Vrijeme zadržavanja krutine (s)	Brzina zagrijavanja (°C/s)	Veličina čestica (mm)	Temp. (°C)	Produkti (%)		
					Bioulje	Biougljen	Plinovi
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

Pod sporu ili konvencionalnu pirolizu podrazumijeva se ona pirolitička aktivnost kojom se tisućama godina kroz dulji vremenski period (5-30 minuta) proizvodio primarno biougljen. Kod ovakve dugotrajnije aktivnosti, dolazi do predugog vremenskog zadržavanja para te komponente u sustavu pare nastavljaju reagirati jedna sa drugom. Rezultat toga je formacija krutog ugljena te drugih tekućina. Uz to, ograničenja korištenja ovakve vrste pirolize očituju se u lošijoj kvaliteti i kvantiteti bioulja te utrošku energije (Jahirul i sur., 2012).

Kod tzv. brze pirolize biomasa se naglo zagrijava na visoku temperaturu u uvjetima bez kisika. Općenito ovakva vrsta pirolize proizvodi 60%-75% ulja i drugih tekućina, ovisno o

vrsti sirovine. Tehnologija brze pirolize je trenutno vrlo popularna u procesima proizvodnje tekućih goriva te specijalnih kemikalija koja su ponekad veće dodane vrijednosti od samog goriva. Relativno jeftina tehnologija sa visokom energetske efikasnosti te je takva proizvodnja biouglja u središtu pažnje zbog potencijalnih prednosti: obnovljiv izvor energije za motore s unutarnjim izgaranjem, plinske turbine, kotlove i veće potrošače; niska cijena te CO₂ neutralnost; upotreba sirovina druge generacije i otpada; skladištenje i transport; visoka koncentracija energije u odnosu na npr. plinove gasifikacije; mogućnost odvajanja minerala te unošenje u tlo; pretvorba u motorne aditive, goriva i razne kemikalije (Venderbosch i Prins, 2010, Jahirul i sur., 2012).

Flash piroliza je obećavajući način pretvorbe biomase u kruto, tekuće i plinovito gorivo gdje udio biouglja može premašiti 75% (Demirbas, 2000). Glavna karakterizacija ovog procesa je devolatizacija u inertnoj atmosferi, pri visokoj brzini zagrijavanja te visokim temperaturama (450°C-1000°C) i kratkim zadržavanjem para (<1s). Međutim, postoje razna tehnološko-biološka ograničenja, primjerice loša temperaturna stabilnost, korozivnost ulja i drugo (Jahirul i sur., 2012).

2.1.1. Pirolitički produkti

Biouglje je tekući produkt pirolize sa 40%-50% gorive vrijednosti ugljikovodikovih goriva. Osnovne prednosti biouglja kao energenta su sljedeće: a) CO₂ neutralnost; b) Mogućnost iskorištenja u malim i velikim postrojenjima za proizvodnju električne energije; c) Jednostavno skladištenje i transport; d) potencijal iskorištenja u postojećim elektranama (Balat i sur., 2009, Chiaramonti i sur., 2007). Zbog svojih prednosti u skladištenju i transportu, te zbog različitih mogućnosti primjene (npr. kod motora s unutarnjim izgaranjem, kotlova, plinskih turbina i sličnog) piroliza, odnosno proizvodnja tekućeg goriva privlači značajan znanstveni i tehnološki interes. Također, zbog oblika i sastava, gospodarenje i obrada lignocelulozne krutine 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).

Pirolitička proizvodnja biougljena nije nova tehnologija već se ona koristila prije 5500 godina na područjima južne Europe te Bliskog istoka, te za proizvodnju katrana u starom Egiptu (Antal i Grønli, 2003, Mohan i sur., 2006). Kemijske i fizikalne karakteristike biougljena prikazanog na slici 5 znatno ovise o karakteristikama sirovine koja se upotrebljava za samu proizvodnju te o načinu na koji se proces pirolize provodi (temperatura, vrijeme, predtretman

i sl.). 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 i fizička struktura i slično (Larid i sur., 2011). Uz energetske mogućnosti iskorištavanja, postoji visok potencijal upotrebe biougljena u svrhu čuvanja ugljika na dugi period s ciljem smanjenja stakleničkih plinova (Granatstein i sur., 2009). Brza i efektivna separacija ugljena od visoke je važnosti zbog njegovih katalizatorskih karakteristika kod kondenzacije pare. Tim djelovanjem pridonosi tvorbi policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH-ova) tokom pirolize, posebice pri nižim temperaturama (Jahirul i sur., 2012). Udio biougljena u produktima pirolize proporcionalna je udjelu lignina i hemiceluloze u biomasi. Termalnom razgradnjom navedenih dolazi do znatno manje tvorbe biouglja te kao rezidue ostaju veće količine krutog amorfnog ugljika – biougljena. Ovisno o vrsti pirolize udio biougljena u konačnom produktu iznosi između 10%-35%. Glavninu sastava biougljena čine ugljik uz kisik te različiti anorganski spojevi (Jahirul i sur., 2012). Na tablici 3 prikazana su goriva svojstva biougljena dobivenog od različitih izvora biomase sporom pirolizom.

Tablica 3. Goriva svojstva biougljena dobivenog sporom pirolizom. Sve vrijednosti osim HHV su prikazane u postocima u suhoj tvari, dok je HHV prikazan u MJ/kg (Lee i sur., 2013, Özçimen i Ersoy-Meriçboyu 2010, Kwapinski i sur., 2010)

	Otpad šećerne trske	Treset	Slamnjača	Ljuska palminih koštica	Drveno deblo	Drvena kora
Hlapive tvari	9.17	14.30	6.46	12.29	12.79	18.14
Fiksirani ugljik	80.97	67.25	39.10	80.85	83.47	68.66
Pepeo	8.57	15.90	52.37	6.86	2.28	12.84
	Koštica marelice	Ljuska lješnjaka	Komina vinove loze	Ljuska keštena	Vrba	<i>Miscanthus x giganteus</i>
HHV	30.76	29.08	26.73	25.86	31.25	26.05

Biougljen je moguće upotrijebiti na različite načine, primjerice može biti zamjenski izvor energije u postojećim elektranama na praškasti ugljen. Udio sumpora u biougljenu je relativno nizak stoga nije potrebna posebna tehnologija filtriranja sumpora iz emisijskih plinova. Nadalje, emisija NO_x spojeva iz biougljena relativno je usporediva emisiji kod izgaranja drugih vrsta ugljena, stoga tehnološka prenamjena nije potrebna. Neke vrste biomase, npr.

kukuruzovina, ljuska riže i *Miscanthus x giganteus* sadrže visoke koncentracije silicija u biougljenu koji se taloži na stjenkama komora za izgaranje te time skraćuje vijek trajanja tih komora.



Slika 5. Biougljen

Treći pirolitički produkt podrazumijeva nekondenzirajuće rezidualne plinove, tzv. *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 dizel ili benzin motori uz jednostavne izmjene mogu biti konvertirani u motore s mogućnošću korištenja plina kao goriva (Jahirul i sur., 2012).

3. Cilj istraživanja

Cilj ovog istraživanja je utvrditi mogućnost korištenja energetskih poljoprivrednih kultura kao sirovine za izravno izgaranje, odnosno utvrditi potencijal primjene procesa pirolize upravo s ciljem proizvodnje bioulja kao energenta i biougljena kao proizvoda dodane vrijednosti.

Specifični ciljevi rada su:

- 1) Odrediti optimalnu sirovinu za izravno izgaranje;
- 2) Odrediti optimalnu sirovinu za proizvodnju biougljena;
- 3) Odrediti optimalnu sirovinu za proizvodnju bioulja;
- 4) Odrediti optimalni tip biougljena za daljnje izravno izgaranje.

4. Materijali i metode

4.1. Materijali

U istraživanju je korištena biomasa sljedećih važnijih poljoprivrednih energetskih kultura:

- I. *Sida hermaphrodita* koja je korištena u ovom istraživanju uzgojena je na lokaciji Lepšić, Zagrebačka županija, 45°43'18.1"N 16°21'37.8"E;
- II. *Miscanthus x giganteus* koji je korišten u ovom istraživanju uzgojen je na lokaciji Donja Bistra, Zagrebačka županija, 45°55'06.2"N 15°50'32.5"E;
- III. *Arundo donax* L. koji je korišten u ovom istraživanju uzorkovan je na lokaciji Benkovac, Zadarska županija, 44°02'12.9"N 15°36'10.5"E.

Korištena biomasa navedenih kultura nakon žetve je osušena prirodnim putem te usitnjena na laboratorijskom mlinu (IKA Analysentechnik GmbH, Njemačka) na manje čestice.

4.2. Metode

4.2.1. Sadržaj vode

Određivanje sadržaja vode provodi se sušenjem uzorka u sušioniku (Slika 6), na temperaturi od 105°C tijekom 4 sata ili do konstantne mase, a sastoji se od utvrđivanja razlike u masi prije i poslije sušenja sukladno standardnoj metodi CEN/TS 14774-2:2009.



Slika 6. Laboratorijski sušionik

4.2.2. Sadržaj pepela

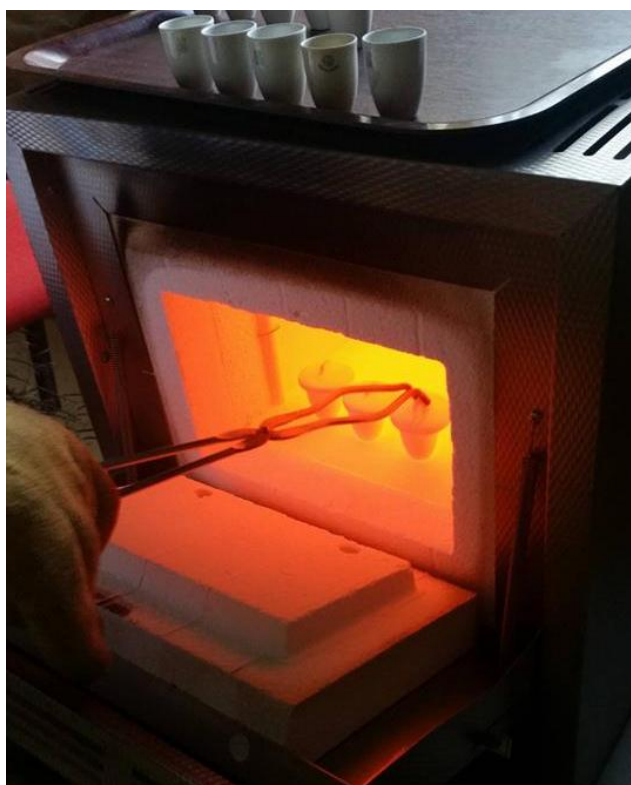
Pepeo je anorganski dio goriva koji ostaje nakon potpunog izgaranja. Za određivanje pepela 1,5 g uzorka se odvagne u porculanski lončić, koji se potom stavi u mufolnu peć (slika 7) (Nabertherm Controller B170, Njemačka) na temperaturu od $550 \pm 10^\circ\text{C}$ tijekom 4 sata ili do konstantne mase, sukladno standardnoj metodi CEN/TS 15148:2009.



Slika 7. Mufolna peć

4.2.3. Sadržaj koksa

Analiza koksa predstavlja proces u kojem na vrlo visokoj temperaturi dolazi do izgaranja gorivih, odnosno hlapivih tvari te zaostaje koks, odnosno pri temperaturi od oko 450°C dolazi do nestanka plamena nakon čega se zaostali koks zagrijava sve do 900°C. Sadržaj koksa se odredio pri temperaturi od 900±10°C u mufolnoj peći (slika 8) (Nabertherm Controller B170, Njemačka), u trajanju od 5 minuta sukladno standardnoj metodi za određivanje koksa (CEN/TS 15148:2009).



Slika 8. Prikaz rada mufolne peći

4.2.4. Fiksirani ugljik

Pojam fiksirani ugljik (C_{fix}) se odnosi na krutu 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 (CEN/TS 15148:2009).

4.2.5. 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 (C_xH_y plinovi, CO i H_2) i nezapaljive plinove (CO_2 , SO_2 i NO_x). 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 hlapivih tvari izračunava se računski (CEN/TS 15148:2009).

4.2.6. Ogrjevna vrijednost

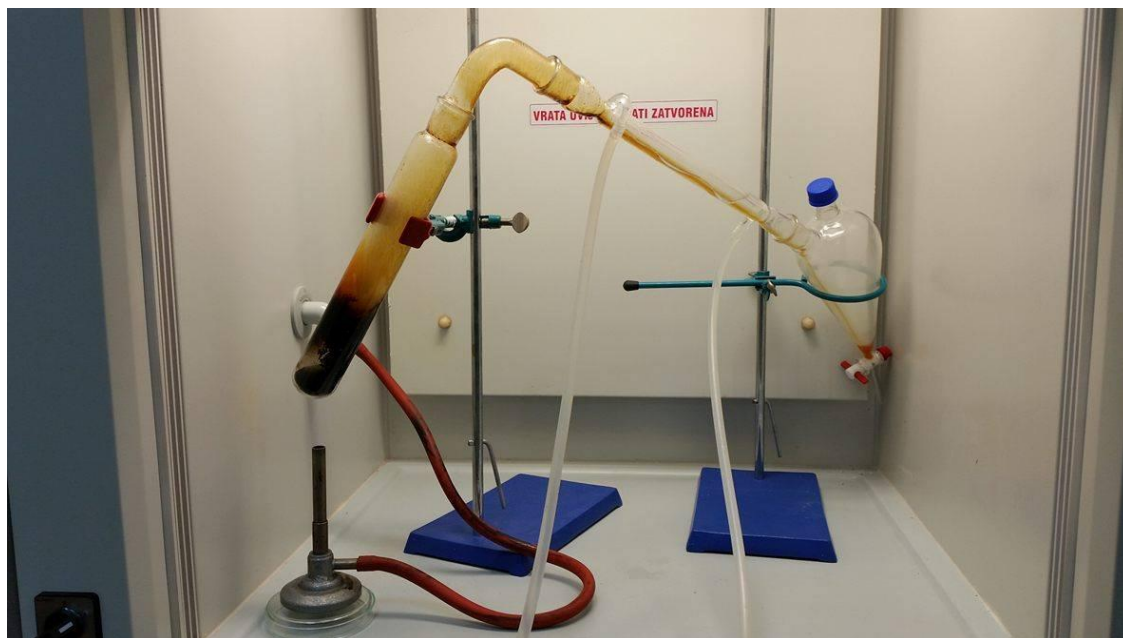
Kalorimetrija je eksperimentalni postupak za određivanje gornje ogrjevnice vrijednosti (engl. higher heating value, HHV). Ogrjevna vrijednost određena je korištenjem standardne ISO (HRN EN 14918:2010) metode u adijabatskom kalorimetru (slika 9) (IKA C200 Analysentechnik GmbH, Njemačka). U kvarcnu posudicu je odvagano 0,5 g uzorka koji je potom u kontroliranim uvjetima u kalorimetaru spaljen. Gornja ogrjevna vrijednost dobivena je korištenjem IKA C200 programskog paketa.



Slika 9. Adijabatski kalorimetar

4.2.7. Piroliza

Proces pirolize odvijao se na temperaturi od 300°C - 500°C do prestanka izgaranje organske tvari. Za pirolizu je korištena osnovna laboratorijska oprema: kiveta s uzorkom, Leibigovo hladilo, lijevak za odjeljivanje te Bunsenov plinski plamenik (slika 10).



Slika 10. Laboratorijska aparatura

4.3. Statistička analiza

Utjecaj vrste na sadržaj vode, suhe tvari, pepela, koksa, fiksiranog ugljika, hlapivih tvari, i ogrjevne vrijednosti testiran je analizom varijance (ANOVA). Utjecaj je označen kao signifikantan (statistički značajan) ukoliko je vjerojatnost prihvatanja nulte hipoteze (H_0) da su srednje vrijednosti svih vrsta jednake bila manja od 5% ($p < 0.05$).

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

5. Rezultati

5.1. Sastav istraživane biomase

U tablici 4. prikazani su rezultati analize varijance istraživanih svojstava. Podebljani koeficijenti su statistički značajni uz vjerojatnost pogreške $p < 0,05$.

Tablica 4. Rezultati analize varijance (ANOVA)

Izvor varijabilnosti	DF (n-1)	H ₂ O		Pepeo		Koks	
		F	p	F	p	F	p
Ukupno	8						
Vrsta	2	11.8	0.0083	90.95	<.0001	7.2	0.0254
Pogreška	6						
Izvor varijabilnosti	DF (n-1)	Hlapive tvari		Cfix		HHV	
		F	p	F	p	F	p
Ukupno	8						
Vrsta	2	4.98	0.053	2.06	0.209	4.27	0.0701
Pogreška	6						

DF (n-1) – broj stupnjeva slobode izvora varijabilnosti; p – vjerojatnost prihvatanja nulte hipoteze da nema razlike između analiziranih vrsta; F - F_{exp}.

Rezultatima analize varijance dobivena je signifikantna razlika analiziranih vrsta u 3 parametra: udio vode, udio pepela u suhoj tvari te udio koksa u suhoj tvari. T-testom navedenih parametara izmjerena je njihova razlika između samih kultura.

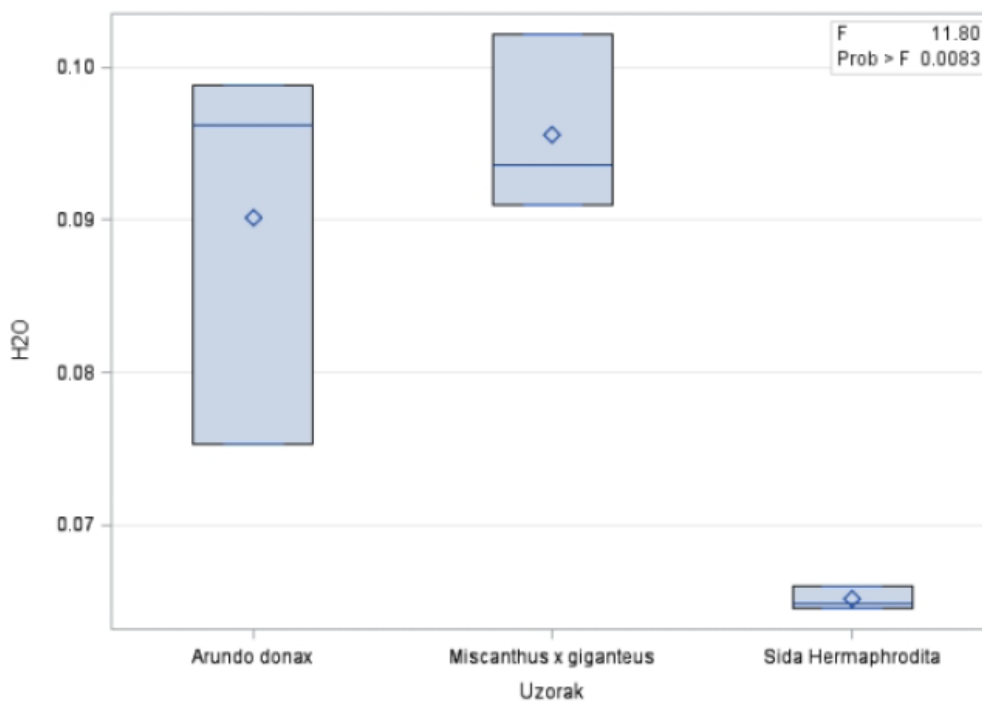
U tablici 5 prikazane su aritmetičke sredine mjerenih parametara s pripadajućom standardnom devijacijom. Također su prikazani rezultati t-testova za mjerene parametre te su označeni slovima A, B i C. Aritmetičke sredine sa jednakim slovima nisu signifikantno različite.

Tablica 5. Aritmetičke sredine i standardne devijacije mjerenih parametara te pripadajući rezultati t-testova.

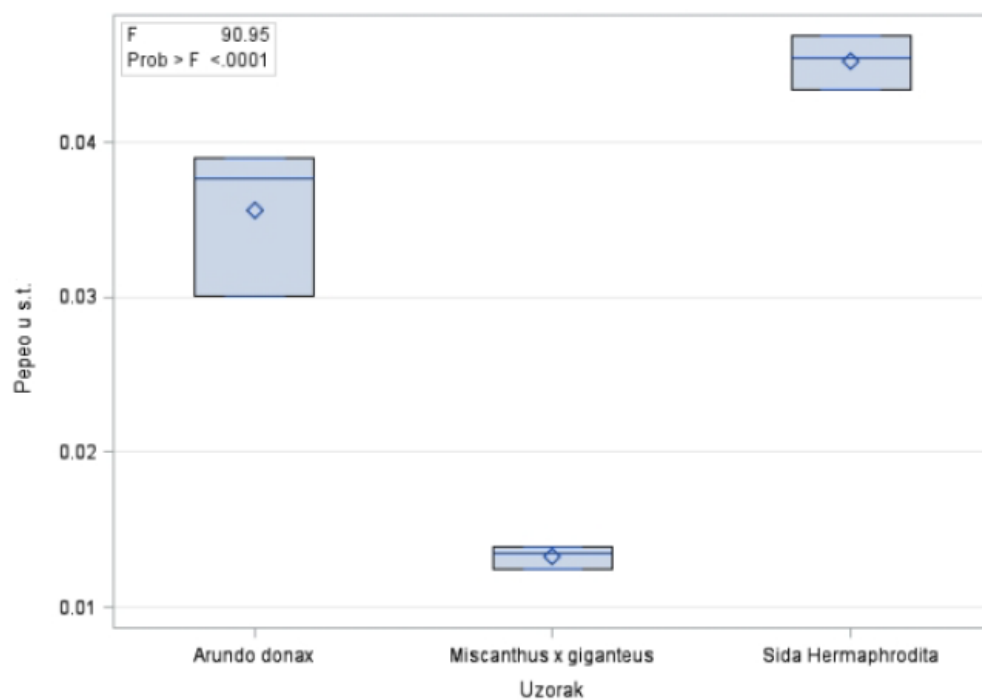
	H₂O		Pepeo		Koks	
	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ
	0.08361	0.01573	0.03137	0.01442	0.14968	0.01693
<i>Sida hermaphrodita</i>	0.06514 ^B	0.00076	0.04525 ^A	0.00174	0.15328 ^{AB}	0.01520
<i>Miscanthus x giganteus</i>	0.09556 ^A	0.00586	0.01330 ^C	0.00073	0.13176 ^B	0.00580
<i>Arundo donax</i> L.	0.09013 ^A	0.01288	0.03558 ^B	0.00480	0.16401 ^A	0.00851
	Hlapive tvari		Cfix		HHV (MJ/kg)	
	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ
	0.77583	0.01456	0.11406	0.01158	17.692	0.21977
<i>Sida hermaphrodita</i>	0.78157 ^A	0.01520	0.12279 ^A	0.01520	17.856 ^A	0.18523
<i>Miscanthus x giganteus</i>	0.78527 ^A	0.00524	0.10575 ^A	0.00524	17.743 ^A	0.20030
<i>Arundo donax</i> L.	0.76064 ^A	0.00774	0.11364 ^A	0.00774	17.477 ^A	0.07239

$\bar{x}$ – aritmetička sredina; σ – standardna devijacija.

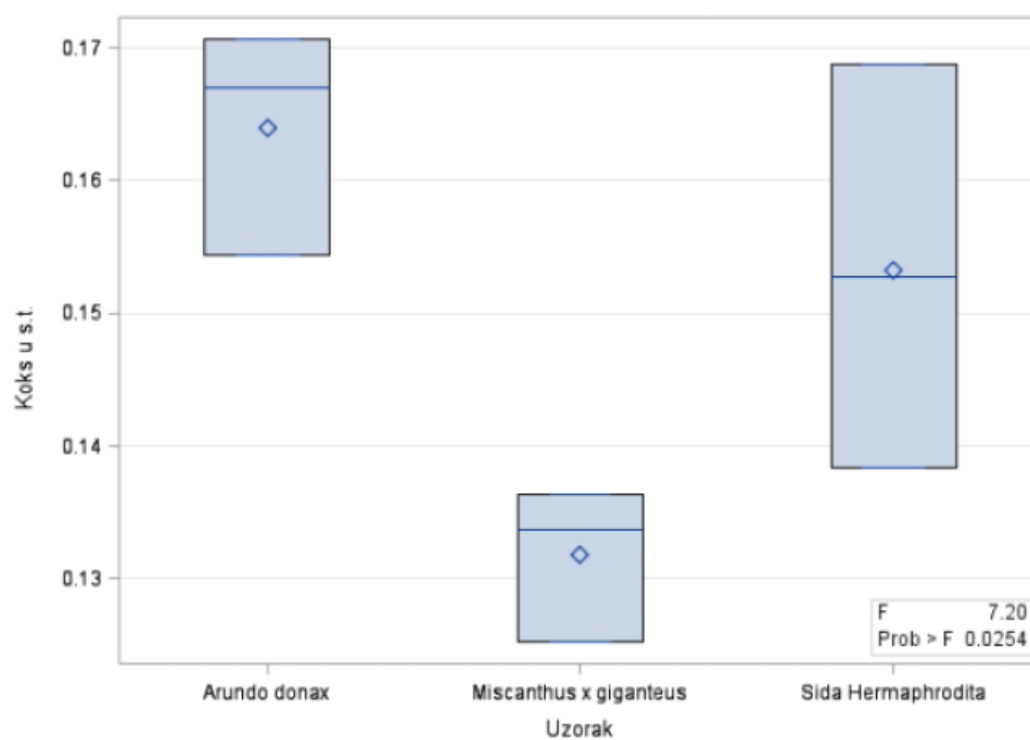
Slike 11, 12 i 13 prikazuju grafički prikaz distribucije i devijacije mjerenih parametara u kojima se kulture signifikantno razlikuju.



Slika 11. Udio vode (H₂O)



Slika 12. Udio pepela u suhoj tvari



Slika 13. Udio koksa u suhoj tvari

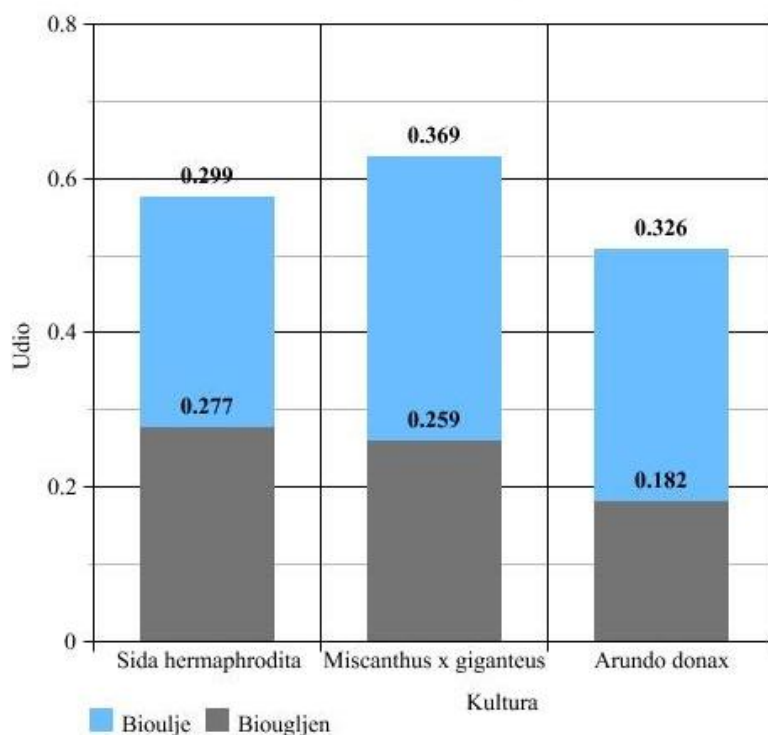
Analizom rezultata dobivenih t-testom vidljivo je kako *Sida hermaphrodita* sadrži signifikantno manje vode naspram *Miscanthus x giganteus* i *Arundo donax* L. kod kojih nema signifikantne razlike.

Nadalje, najmanje pepela u suhoj tvari sadrži kultura *Miscanthus x giganteus*, dok najviše sadrži *Sida hermaphrodita*.

Udio koksa najveći je kod kulture *Arundo donax* L, dok je najmanji kod kulture *Miscanthus x giganteus*.

5.2. Produkti pirolize

Mjereni parametri produkata pirolize biomase bili su bioulje i biougljen. Na slici 14 prikazani su odnosi navedenih produkata kod analiziranih kultura. Rezultati su dobiveni na temelju jednog uzorka po kulturi.



Slika 14. Udio produkata pirolize kod analiziranih kultura

Temeljem rezultata analize udjela pirolitičkih produkata kultura s najvišim udjelom biougljena je *Sida hermaphrodita*, dok je kultura s najmanjim udjelom *Arundo donax* L. Kultura s najvećim udjelom bioulja je *Miscanthus x giganteus*, dok je kultura s najmanjim udjelom *Sida hermaphrodita*.

5.3. Sastava biougljena

Rezultati sastava biougljena dobiveni su na temelju jednog uzorka biougljena u dva ponavljanja. U tablici 6 prikazani su rezultati analize varijance (ANOVA). Podebljani (bold) koeficijenti su statistički značajni uz vjerojatnost pogreške $p < 0,05$.

Tablica 6. Rezultati analize varijance (ANOVA)

Izvor varijabilnosti	DF	HHV		Pepeo		Koks		Cfix	
		F	p	F	p	F	p	F	p
Ukupno	5								
Vrsta	2	14.42	0.0289	243.14	0.0005	0.42	0.6891	2.14	0.2644
Pogreška	3								

DF (n-1) – broj stupnjeva slobode izvora varijabilnosti; p – vjerojatnost prihvatanja nulte hipoteze da nema razlike između analiziranih vrsta; F - Fexp.

Rezultatima analize varijance dobivena je signifikantna razlika analiziranih biougljena u 2 parametra: Ogrjevna vrijednost (HHV) i udio pepela.

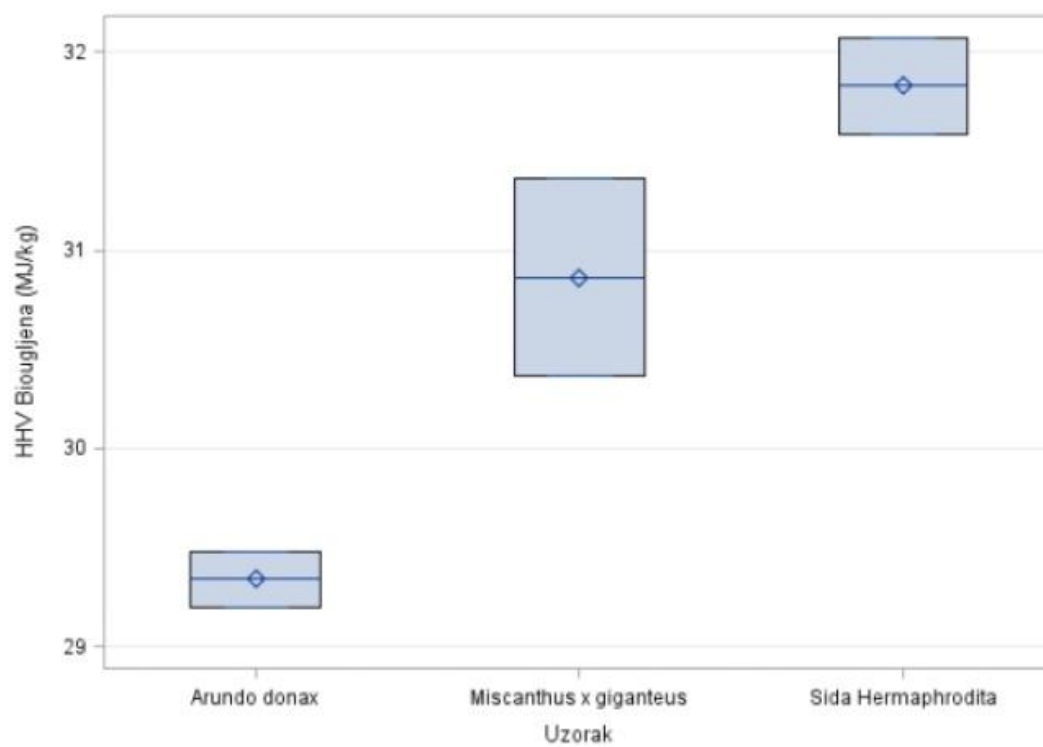
U tablici 6 prikazane su aritmetičke sredine mjerenih parametara s pripadajućom standardnom devijacijom. Također su prikazani rezultati t-testova za mjerene parametre te su označeni slovima A i B. Aritmetičke sredine sa jednakim slovima nisu signifikantno različite.

Tablica 6. Aritmetičke sredine i standardne devijacije mjerenih parametara te pripadajući rezultati t-testova.

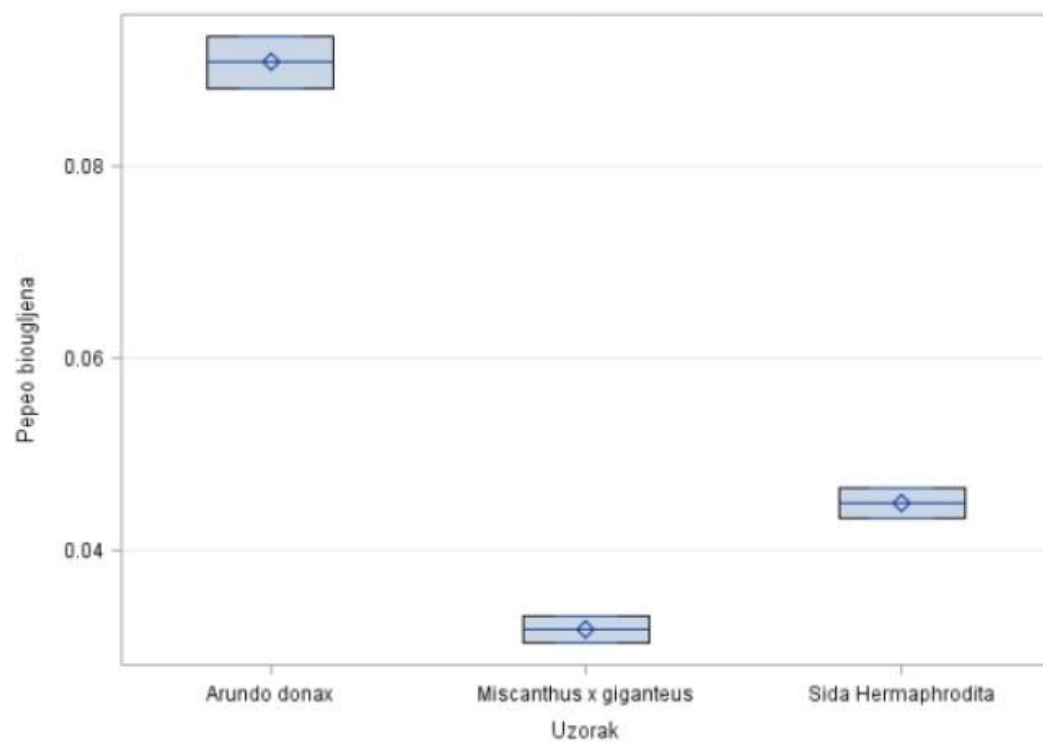
	HHV (MJ/kg)		Pepeo		Koks		Cfix	
	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ
	30.677	1.180	0.056	0.028	0.601	0.037	0.545	0.054
<i>Sida hermaphrodita</i>	31.829 ^A	0.343	0.045 ^B	0.002	0.590 ^A	0.039	0.499 ^A	0.041
<i>Miscanthus x giganteus</i>	30.863 ^{AB}	0.706	0.032 ^B	0.002	0.624 ^A	0.002	0.592 ^A	0.004
<i>Arundo donax</i> L.	29.338 ^B	0.201	0.091 ^A	0.004	0.590 ^A	0.062	0.545 ^A	0.066

$\bar{x}$ – aritmetička sredina; σ – standardna devijacija.

Slike 15 i 16 prikazuju grafički prikaz distribucije i devijacije mjerenih parametara u kojima se biougljen kultura signifikantno razlikuje.



Slika 15. HHV biougljena (MJ/kg)



Slika 16. Udio pepela

Analizom rezultata dobivenih t-testom vidljivo je da kultura *Sida hermaphrodita* ima najveću ogrjevnu vrijednost, dok *Arundo donax* L. ima najmanju.

Nadalje, kultura *Arundo donax* L. ima signifikantno najveći udio pepela u ugljenu dok se kulture *Miscanthus x giganteus* i *Sida hermaphrodita* ne razlikuju značajno.

6. Rasprava

U ovom istraživanju korišten je biljni materijal tri važnije energetske kulture uzgojene na područjima Zagrebačke i Zadarske županije. Uzorak svake kulture uzorkovan je na jednom području koje je obilježeno određenim agroekološkim karakteristikama te ne može poslužiti kao reprezentativni primjerak populacije. Nadalje, sama analiza biomase, njeno pirolitičko izgaranje te analiza produkata pirolize izvedena s minimalnim brojem ponavljanja, odnosno rezultat ne može predstavljati populaciju.

Analizom je utvrđen sadržaj gorivih i negorivih komponenti biomase, odnosno onih parametara koji utječu na energetske iskoristivost iste. Pretpostavka za kvalitetnu energetske sirovinu iz biomase je: nizak sadržaj vode; nizak sadržaj pepela; nizak sadržaj fiksiranog ugljika; visoka gornja ogrjevna vrijednost te visok sadržaj koksa. Svaka kultura bila je zastupljena s tri uzorka po tretmanu. ANOVA analizom varijance utvrđena je signifikantna razlika samo kod parametara sadržaja vode, pepela i koksa.

Udio vode u prethodno osušenim uzorcima analiziranih biomasa kretala se između 6.51% kod kulture *Sida hermaphrodita* i 9.56% kod kulture *Miscanthus x giganteus*. Aritmetička sredina sve tri kulture iznosila je 8.36%. Taj udio i odnos rezultat je nekontroliranog procesa prirodnog sušenja tokom različitih vremenskih razdoblja te vremena žetve. Svaki udio daljnje analiziranih gorivih svojstava mjeren je prirodno osušenom uzorku te mu je računski određen udio u suhoj tvari.

Srednja vrijednost udjela pepela analiziranih uzoraka iznosila je 3.14% što je niže od većine spomenutih uzoraka u tablici 1. Zanimljivo je kako je udio pepela u analiziranom uzorku biomase kulture *Arundo donax* L. iznosio 3.56% dok je uzorak iste kulture u radu Vassileva i sur., 2010 sadržavao 2.00% pepela na suhu tvar. Međutim, udio pepela u biomasi kulture *Miscanthus x giganteus* u analizi iznosio je 1.330% dok je u spomenutom radu Vassileva i sur., 2010 iznosio 2.70%. *Sida hermaphrodita* sadržavala je najviši udio pepela u iznosu od 4.52% što je i dalje niže od biomase kultura *Medicago sativa* (5.27%), *Triticum aestivum* (7.02%), *Panicum virgatum* (8.97%) analiziranih u radu Jenkinsa i sur., 1998. Uz to, sadržaj analiziranih kultura znatno je niži od srednje vrijednosti udjela pepela u ugljenu i lignitu, te nešto niži od biomase energetskih kultura i biomase svih varijeteta analiziranih u radu Vassileva i sur., 2010. Razlog tomu definiran je u nacionalnom planu za znanstveno istraživanje i tehnološku inovaciju u Španjolskoj (2007). Varijabilnost udjela pepela u

biomase pod utjecajem je različitog sastava hranjivih mineralnih tvari u tlu od kojih se pepeo i sastoji (Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mg, K, S i P) te klimatskim uvjetima (kulture semiaridnih i aridnih područja sadrže veću koncentraciju silicija i aluminijskih, osnovnih komponenata pepela. Udio pepela također ovisi i o vrsti biljke, dijelu same biljke, dostupnosti hranjiva, kvaliteti tla i gnojivima. Također, klimatski uvjeti imaju značajan utjecaj na koncentraciju kalija, natrija i fosfora (Catalá-López i Contreras, 2008, Abreu-Naranjo, 2012).

Srednja aritmetička vrijednost udjela koksa analiziranih kultura iznosila je 14.97%. Sadržaj koksa je poželjno svojstvo sirovine (Boboulos, 2010) te predstavlja sekundarni ugljen koji nastaje pri višim temperaturama (Mohan i sur., 2006). Analizom biomase kulture *Miscanthus x giganteus* Bilandžija i sur., 2014. udio koksa u kulturi iznosila je između 15.74% i 17.21%, ovisno o vremenu žetve, odnosno prosječno 16.51%. Dakle, udio koksa kao poželjne energetske komponente nešto je niži kod analiziranih kultura nego kod spomenutog rada a potencijalni razlog tomu je proporcionalni odnos snižavanja udjela koksa u biomasi i odgađanju žetve (Bilandžija i sur., 2014). Međutim, udio koksa u biomasi kulture *Arundo donax* L. iznosio je 16.40% što je sukladno mjerenom koksu u navedenom radu.

Kod udjela hlapive tvari i fiksiranog ugljika nije bilo signifikantne razlike među analiziranim kulturama stoga se u daljnjem tekstu navode jedino srednja aritmetička sredina sve ti kulture zajedno, a ona je iznosila 77.58% za hlapive tvari, te 11.41% za fiksirani ugljik. Dok je srednja aritmetička vrijednost kultura iz prvog reda tablice 1 za hlapive tvari 73.78%, te 14.27% za fiksirani ugljik. Hlapive tvari su komponente biomase, izuzev vode, koje se oslobađaju pri zagrijavanju na visoke temperature. Sastoje se od zapaljivih ugljikovodičnih spojeva, ugljičnog monoksida ili vodika, negorivog sumpornog i ugljičnog dioksida te dušikovih oksida. Biomasa općenito ima visok, oko 75% udio hlapivih tvari, dok neke sirovine imaju i do 90% (Khan i sur., 2009). Pri previsokoj koncentraciji hlapivih tvari biomasa je izuzetno lako zapaljiva već i pri nižim temperaturama za razliku od fosilnih goriva, ali je to nepoželjno svojstvo zbog naglog oslobađanja energije pri nižim temperaturama pa takva goriva imaju nižu energetska vrijednost (Garcia i sur., 2012, Quaak i sur., 1999). Takvom karakterizacijom koncentracije hlapivih tvari može se zaključiti kako je udio u analiziranim kulturama gotovo idealan. Što se fiksiranog ugljika tiče, njegov sadržaj predstavlja kruti ostatak izgaranja. Drugim riječima, ostatak nakon ispuštanja hlapivih tvari pri čemu se ne računa pepeo. Vrijednost fiksiranog ugljika dobiva se računski iz prethodno provedenih analiza. Fiksirani ugljik ima veliku poroznu površinu koja cijelo vrijeme oksidira,

te zbog velike aktivne površine stvara i mnogo topline. Fiksirani ugljik tijekom gorenja prelazi u ugljen te gori kao kruto gorivo u sustavu izgaranja biomase (Garcia i sur., 2012, Glassman, 2008, Kreil i sur., 2010). Usporedbom dobivene srednje aritmetičke vrijednosti za analizirane kulture (11.41%) te biomase kultura prvog reda tablice 1 možemo zaključiti kako se taj udio ne razlikuje znatno od drugih kultura. Međutim, iako je taj iznos nešto niži od analiziranih od strane Jenkinsa i sur., 1998, te Vassileva i sur., 2010, bitno je spomenuti da biomasa kulture *Arundo donax* L. analizirana u ovom istraživanju sadrži 11.36% fiksnog ugljika, dok biomasa iste kulture navedena u tablici 1 sadrži 9.50% fiksnog ugljika, no to ne predstavlja problem zbog dopuštene varijacije u udjelu fiksnog ugljika od 3% (Garcia i sur., 2012).

Ogrjevna vrijednost kao parametar predstavlja količinu energije koja se može dobiti izgaranjem određene količine neke biomase (Garcia i sur., 2012). Kako među ogrjevnim vrijednostima (HHV- *higher heating value*) analiziranih kultura nema signifikantnih razlika srednja aritmetička vrijednost između sve tri kulture iznosila je 17.69 MJ/kg. Usporedno tomu, srednja aritmetička vrijednost biomase kultura prvog reda tablice 1 iznosi 18.41 MJ/kg. Razlika, odnosno varijacije između spomenutih vrijednosti uzrokovana uglavnom varijacijama u sastavu stanične stijenke te koncentracijama vode i pepela (Hodgson i sur., 2010).

Prema podacima analiziranih energetske poljoprivredne kulture, biomasa kulture *Sida hermaphrodita* najbolje ispunjava uvjete energetske iskoristivosti, međutim ne signifikantno, ali svakako analizirane kulture zadovoljavaju tražene uvjete.

Biomasa je pirolitičkim izgaranjem razdvojena na tri produkta: bioulje; biougljen te rezidualni plinovi. Udio biougljena i bioulja je izmjereno, dok udio rezidualnih plinova nije računat zbog moguće pogreške u procesu kondenziranja plinova. Pretpostavka za kvalitetu proizvodnje biougljena je njegov viši udio u produktima pirolize. Svaka kultura bila je zastupljena s jednim uzorkom po tretmanu. Sukladno tablici 2 sve tri kulture prema udjelu biougljena u konačnom produktu spadaju između spore i brze pirolitičke kategorije (~500°C) (Jahirul i sur., 2012), dok udio biougljena ulazi pod okvire brze pirolize. Takav rezultat nije apsolutno kompatibilan očekivanom a razlog tome je neizmjereno udio kondenziranog bioulja na stjenkama hladila. Zbrajanjem tog kondenziranog ulja sa mjenim uljem u lijevku, udio bioulja bi se povećao a udio biougljena smanjio. Time se može pretpostaviti da su sve tri pirolize izvođene po principu sporog izgaranja što i je bio slučaj. Sporo pirolitičko izgaranje

biomase kulture *Miscanthus x giganteus* rezultira nešto višim udjelom bioulja (36.9%) dok isto izgaranje biomase kulture *Sida hermaphrodita* rezultira nešto višim udjelom biougljena (27.7%). Zanimljiva je usporedba s produktima pirolize drva bora (Mohan i sur., 2005) gdje je udio bioulja (25%) i biougljena (23%) znatno niži od analiza važnijih poljoprivrednih kultura. Pri jednakim temperaturama udio biougljena kod otpada od rezidbe jabuka je 16.7%, hrasta 28.6%, ljuske riže 42.4% te rižine slame 32.6% (Jindo i sur., 2014). Jasno je kako udio produkata pirolize ovisi uvelike o sastavu biomase te varira kod iste vrste u drugim dijelovima tkiva, no analizirane kulture vrlo su slične udjelu biougljena kod hrasta, poznatog kvalitetnog energenta. U svakom slučaju analizirana biomasa predstavlja obećavajući materijal za daljnja pirolitička i energetska istraživanja. Prilikom izvođenja pirolize potrebno je voditi računa o dovoljnoj količini ulazne sirovine (>10 grama) te se preporučuje raditi odvagu hladila i ostalog staklenog pirolitičkog pribora prije i nakon izgaranja zbog eventualnih naslaga bioulja u unutrašnjosti istih. Također, radi ublažavanja energetskog gubitka prilikom utroška energije za proces pirolize trebaju se koristiti sirovine sa sadržajem vlage <10% (Laird i sur., 2011).

Pretpostavka za energetska iskoristivost biougljena su: nizak sadržaj pepela i fiksiranog ugljika, viši sadržaj koksa te viši HHV. Biougljen svake kulture u analizi je bio prisutan sa po dva uzorka. ANOVA analizom varijance utvrđena je signifikantna razlika samo kod parametara HHV te sadržaj pepela. Sadržaj pepela u biougljenu analiziranih energetskih kultura iznosio je srednjih 5.60%, te s obzirom na signifikantnost između vrsta, bitno je navesti svaku zasebno, te je stoga biougljen kulture *Sida hermaphrodita* sadržavala 4.50% pepela, *Miscanthus x giganteus* 3.20% i *Arundo donax* L. 9.10%. Usporedno s tim, pepeo analiziran na poljoprivrednom otpadu prikazanom u tablici 3 varira ovisno o vrsti sirovine. Tako je najniži udio pepela imalo deblo drva (2.28%) a značajno najviši udio slamnjača (52.37%). Varijacije u udjelu pepela u biomase ovisi o jednakim uvjetima kao i kod sirove biomase. Što se ogrjevnih vrijednosti tiče, srednji HHV analiziranih biougljena bio je 30.677 MJ/kg, odnosno najniži kod *Arundo donax* L. (29.34 MJ/kg) te najviši *Sida hermaphrodita* (31.83 MJ/kg). Usporedno, analizirani biougljen poljoprivrednih ostataka (Özçimen i Ersoy-Meriçboyu 2010) ima sljedeći HHV: koštica marelice (30.76MJ/kg); ljuska lješnjaka (29.08MJ/kg); komina vinove loze (26.73MJ/kg) te ljuska kestena (25.86MJ/kg). Usporedba s gornje ogrjevnih vrijednosti nešto bližih vrsta biomase daje slične rezultate (Kwapinski i sur., 2010): vrba (31.0MJ/kg-31.5MJ/kg) te *Miscanthus x giganteus* (25.9MJ/kg-26.2MJ/kg). Razlike između ogrjevnih vrijednosti znatno ovise o razlikama između izvorne sirovine. Vidljivo je kretanje ogrjevnih vrijednosti unutar razine ogrjevnih vrijednosti potencijalnih

energetski iskoristivih poljoprivrednih izvora. Prema dobivenim rezultatima biougljen kulture *Sida hermaphrodita* najbolje ispunjava uvjete energetske iskoristivosti biougljena, no sve tri analizirane kulture nude mogućnost energetskog iskorištavanja.

Usporedbom dobivenih rezultata analize sastava biomase, udjela produkata pirolitičkog izgaranja te sastava biougljena biomasa kulture *Sida hermaphrodita* predstavlja najkvalitetniju analiziranu kulturu za korištenje u energetske svrhe (najbolja za izravno izgaranje, najviše biougljena te najkvalitetniji biougljen), dok biomasa kulture *Arundo donax* L. predstavlja najmanje kvalitetnu, ali i dalje iskoristivu kulturu. Prilikom planiranja korištenja navedenih kultura potrebno je dobivene rezultate kombinirati s agrotehnikom proizvodnje, agroekološkim te agroekonomskim uvjetima.

7. Zaključci

Na temelju provedene analize biomase, njenog pirolitičkog izgaranja te analize dobivenog biougljena kultura *Sida hermaphrodita*, *Miscanthus x giganteus* te *Arundo donax* L. može se zaključiti da navedene poljoprivredne energetske kulture predstavljaju potencijalne kulture s visokom mogućnošću korištenja kao sirovine za izravno izgaranje. Također, navedene kulture karakterizira značajan potencijal kod pirolitičke pretvorbe, odnosno kod proizvodnje biouglja kao energenta te biougljena kao proizvoda dodane vrijednosti.

Uz to, vrijede i specifični zaključci:

- I. Biomasa kulture *Sida hermaphrodita* analizom sastava te usporedbom s ostalim kulturama predstavlja najkvalitetniju kulturu za izravno izgaranje;
- II. Biomasa kulture *Sida hermaphrodita* u usporedbi s drugim kulturama potencijalno predstavlja kulturu s najvišim prinosom biougljena u procesu pirolitičkog izgaranja;
- III. Biomasa kulture *Miscanthus x giganteus* u usporedbi s drugim kulturama potencijalno predstavlja kulturu s najvišim prinosom biouglja u procesu pirolitičkog izgaranja;
- IV. Biougljen kulture *Sida hermaphrodita* karakterizira najviša energetska iskoristivost u odnosu na druge analizirane.

8. Literatura

1. 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.
2. Antal, M. J., Grønli, M. (2003). The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(8), 1619-1640.
3. Babović, V.N., Dražić, G.D., Đorđević, M.A. (2011). Mogućnosti korišćenja biomase poreklom od brzorastuće trske *Miscanthus x giganteus*. Pregledni rad. Fakultet za primenjenu ekologiju "Futura", Univerzitet Singidunum, Beograd.
4. Balat, M., Balat, M., Kırtay, E., Balat, H. (2009). Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. *Energy Conversion and Management*, 50(12), 3147-3157.
5. Bayern Biogas Forum (2016) <https://www.biogas-forum-bayern.de> . Pristupljeno: 5. srpnja 2016.
6. Bell, G. P. (1997). Ecology and management of *Arundo donax* and approaches to riparian habitat restoration in southern California.
7. 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 CO₂ neutral energy source. *Collegium Antropologicum*, 38(1), 85-90.
8. Biopaliwa (2003). Collective work, edited by Piotr Gradziuk, edition by Wiesł Jutra, 68.
9. Boboulos, M. (2010). Biomass Properties and Fire Prediction Tools. Bookboon.
10. Borkowska H., Molas R. (2011). Two extremely different crops, *Salix* and *Sida*, as sources of renewable bioenergy. *Biomass and Bioenergy*, 46: 234-240.
11. Borkowska H., Wardzinska K. (2003). Some effects of *Sida hermaphrodita* R. cultivation on sewage sludge. *Polish Journal of Environmental Studies*, 12(1): 119-122.
12. Bridgwater, A. V. (2004). Biomass fast pyrolysis. *Thermal science*, 8(2), 21-49.
13. Catalá-López, F., Contreras, M. (2008). Plan Nacional de Investigación Científica, Desarrollo e Innovación Tecnológica 2008-2011: una oportunidad para la investigación en cuidados de salud. *Enfermería Clínica*, 18(3), 147-155.

14. Chiaramonti, D., Oasmaa, A., Solantausta, Y. (2007). Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. *Renewable and sustainable energy reviews*, 11(6), 1056-1086.
15. Christian, D. G., Riche, A. B., Yates, N. E. (2008). Growth, yield and mineral content of *Miscanthus* × *giganteus* grown as a biofuel for 14 successive harvests. *Industrial crops and products*, 28(3), 320-327.
16. Christou, M. (2013). Giant reed (*Arundo donax* L.) agronomy and yields in Europe. Summer School of FIBRA.
17. Communication from The Commission. (2010). Europe 2020. A Strategy for Smart, Sustainable and Inclusive Growth. European Commission. Brussels, 3.
18. Delomez, Y. (2012). Renewable energy in Croatia. Embassy of Belgium in Croatia–Economic and Commercial Office.
19. Demirbas, A. (2000). Recent advances in biomass conversion technologies. *Energy Edu. Sci. Technol*, 6, 19-40.
20. Demirbas, A. (2004). Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in energy and combustion science*, 30(2), 219-230.
21. Demirbas, A. (2007). The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. *Fuel Processing Technology*, 88(6), 591-597.
22. Downie, A. (2007). BEST pyrolysis technology: a solution for the greenhouse challenge. *Thermal Net*, 5, 5.
23. Erickson, J., Rainbolt, C., Newman, Y., Sollenberger, L., Helsel, Z. (2008). Production of *Miscanthus* × *giganteus* for Biofuel. Production of Biofuel Crops in Florida. Agronomy Department, IFAS, University of Florida.
24. Field, C. B., Campbell, J. E., Lobell, D. B. (2008). Biomass energy: the scale of the potential resource. *Trends in ecology & evolution*, 23(2), 65-72.
25. 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.
26. Francescato, V., Antonini, E., Bergomi, L., Metschina, C., Schnedl, C., Krajnc, N., Stranieri, S. (2008). *Wood Fuels Handbook. Production, Quality Requirements, Trading*. AIEL–Italian Agriforestry Energy Association, Legnaro, Italy.

27. Franzaring J., Holz I., Kauf Z., Fangmeier A. (2015). Responses of the novel bioenergy plant species *Sida hermaphrodita* (L.) Rusby and *Silphium perfoliatum* L. to CO₂ fertilization at different temperatures and water supply. *Biomass and Bioenergy*, 81: 574-583.
28. Franzaring J., Holz I., Müller M., Kauf Z., Fangmeier A. (2013). Reaktionen der Energiepflanzen Sida und Silphie auf erhöhte Temperaturen, reduzierte Niederschläge und den CO₂-Düngeeffekt.
29. 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.
30. Glassman, I., Yetter, R. A., & Glumac, N. G. (2014). *Combustion*. Academic press.
31. 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.
32. Gray K. A., Zhao L., Emptage M. (2006). *Bioethanol*. Current opinion in chemical biology, 10(2): 141-146.
33. Greef, J. M., Deuter, M. (1993). Syntaxonomy of *Miscanthus* × *giganteus* GREEF et DEU. *Angewandte Botanik*, 67(3-4), 87-90.
34. Hodgson, E. M., Fahmi, R., Yates, N., Barraclough, T., Shield, I., Allison, G., ... Donnison, I. S. (2010). *Miscanthus* as a feedstock for fast-pyrolysis: does agronomic treatment affect quality?. *Bioresource Technology*, 101(15), 6185-6191.
35. Jahirul, M. I., Rasul, M. G., Chowdhury, A. A., Ashwath, N. (2012). Biofuels production through biomass pyrolysis—a technological review. *Energies*, 5(12), 4952-5001.
36. Janušić V., Ćurić D., Krička T., Voća N., Matin A. (2008). Predtretmani u proizvodnji bioetanola iz lignocelulozne biomase. *Poljoprivreda*, 14(1): 53-58.
37. Jenkins, B., Baxter, L. L., Miles, T. R. (1998). Combustion properties of biomass. *Fuel processing technology*, 54(1), 17-46.
38. 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.
39. Jørgensen, U. (2011). Benefits versus risks of growing biofuel crops: the case of *Miscanthus*. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 3(1), 24-30.

40. Kasprzyk A., Leszczuk A., Domaciuk M., Szczuka E. (2013). Stem morphology of the *Sida hermaphrodita* (L.) Rusby (Malvaceae). *Modern Phytomorphology*, 4: 25.
41. Kasprzyk A., Leszczuk A., Szczuka E. (2014). Virginia Mallow (*Sida hermaphrodita* (L.) Rusby)-properties and application. *Modern Phytomorphology*, 6: 91
42. Khan, J. A., Haneef, S. (2011). Antibacterial properties of punica granatum peels.
43. Kisić I. (2012). Sanacija onečišćenog tla. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
44. Kreil, K., Broekema, S., Energy, G. R., Benson, S., Laumb, M. (2010). Analysis Report: Chemical And Heat Value Characterization Of Perennial Herbaceous Biomass Mixtures.
45. Kurucz E., Antal G., Gábor F. M., Popp J. (2014). Cost-effective mass propagation of Virginia Fanpetals (*Sida hermaphrodita* L. Rusby) from seeds. *Environmental Engineering and Management Journal* (in press) 11.
46. Kwapinski, W., Byrne, C. M., Kryachko, E., Wolfram, P., Adley, C., Leahy, J. J., Hayes, M. H. B. (2010). Biochar from biomass and waste. *Waste and Biomass Valorization*, 1(2), 177-189.
47. 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.
48. 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.
49. Lange J. P. (2007). Lignocellulose conversion: an introduction to chemistry, process and economics. *Biofuels, bioproducts and biorefining*, 1(1): 39-48.
50. 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.

51. Lee, Y., Park, J., Ryu, C., Gang, K. S., Yang, W., Park, Y. K., Hyun, S. (2013). Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500 C. *Bioresource technology*, 148, 196-201.
52. Lewandowski, I., Clifton-Brown, J. C., Scurlock, J. M. O., Huisman, W. (2000). *Miscanthus*: European experience with a novel energy crop. *Biomass and Bioenergy*, 19(4), 209-227.
53. Mauro Ennas (2016) <http://www.mauroennas.eu> . Pristupljeno: 5. srpnja 2016.
54. McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource technology*, 83(1), 47-54.
55. Miguez, F. E., Villamil, M. B., Long, S. P., Bollero, G. A. (2008). Meta-analysis of the effects of management factors on *Miscanthus* × *giganteus* growth and biomass production. *Agricultural and Forest Meteorology*, 148(8), 1280-1292.
56. 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.
57. Naik, S. N., Goud, V. V., Rout, P. K., Dalai, A. K. (2010). Production of first and second generation biofuels: a comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(2), 578-597.
58. Otero, D., Gilbert, R., Ferrell, J., Helsel, Z. (2008). Production of Giant Reed for Biofuel. *Production of Biofuel Crops in Florida*. Agronomy Department, IFAS, University of Florida.
59. Olesen P. O., Plackett D. V. (1999). Perspectives on the performance of natural plant fibres. In *Natural Fibres Performance Forum* 28.
60. Özçimen, D., Ersoy-Meriçboyu, A. (2010). Characterization of biochar and bio-oil samples obtained from carbonization of various biomass materials. *Renewable Energy*, 35(6), 1319-1324.
61. Potters, G., Van Goethem, D., Schutte, F. (2010). Promising biofuel resources: lignocellulose and algae. *Nature Education*, 3(9), 14.
62. Quaak, P., Knoef, H., & Stassen, H. E. (1999). *Energy from biomass: a review of combustion and gasification technologies* (Vol. 23). World Bank Publications.
63. Rudolf, D., Rismondo Berket, M., Cambj, N., Grabovac, I., Mandić Hekman, I., Ibler, V., Roggemann, H. (2014). Ugovor o pristupanju Republike Hrvatske Europskoj uniji. *Adrias*, (19), 1-437.

64. Scarlat, N., Dallemand, J. F., Monforti-Ferrario, F., Banja, M., Motola, V. (2015). Renewable energy policy framework and bioenergy contribution in the European Union—An overview from National Renewable Energy Action Plans and Progress Reports. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 969-985.
65. Sims, R. E., Hastings, A., Schlamadinger, B., Taylor, G., Smith, P. (2006). Energy crops: current status and future prospects. *Global Change Biology*, 12(11), 2054-2076.
66. Spooner D. M., Cusick A. W., Hall G. F., Baskin J. M. (1985). Observations on the distribution and ecology of *Sida hermaphrodita* (L.) Rusby (Malvaceae). *SIDA CONTRIBUTIONS TO BOTANY*, 215-225.
67. Thomas L. K. (1979). Distribution and ecology of *Sida hermaphrodita*: a rare plant species. *Bartonia*, 46: 51-59.
68. Vassilev S.V., Baxter D., Vassileva C.G., Andersen L.K. (2010). An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89: 913-933.
69. Venderbosch, R. H., Prins, W. (2010). Fast pyrolysis technology development. *Biofuels, bioproducts and biorefining*, 4(2), 178-208.
70. Veste Plantenkwekerij (2016) <http://www.vasteplant.be> . Pristupljeno: 5. srpnja 2016.
71. Williams, M. J., Douglas, J. (2011). Planting and managing giant miscanthus as a biomass energy crop. USDA-NRCS Plant Materials Program, Washington, DC Technical Note, (4), 30.

9. Sažetak

Mislav Kontek

Pirolitička svojstva važnijih poljoprivrednih energetske kulture

Masovna upotreba fosilnih goriva opterećena je energetske neovisnosti EU, ekološkim posljedicama te samim rezervama. Neobnovljivost, cijena i negativan utjecaj na okoliš dovode u pitanje racionalnost korištenja takvih goriva. Suprotnost tome su obnovljivi izvori energije među kojima je biomasa. Neke energetske iskoristive kulture su *Sida hermaphrodita*, *Miscanthus x giganteus* te *Arundo donax*. Jedna od mogućnosti iskorištenja biomase je njeno rasplinjavanje. Rasplinjavanje s energetske gledišta je kemijski proces pretvaranja neke krute ili tekuće tvari na primjer ugljena, biomase i sličnih tvari u plin. Osnovni proces rasplinjavanja sastoji se od sušenja, toplinske razgradnje organske tvari ili pirolize, djelomičnog izgaranja plinova, para i ugljena iz biomase i rasplinjavanja ostataka. Sama piroliza kao najvažniji proces u rasplinjavanju se odvija na visokoj temperaturi uz dovedenu toplinu bez prisutnosti kisika i vode nakon koje dobivamo dva proizvoda biouglje i biougljen.

Cilj ovog istraživanja je utvrditi mogućnost korištenja energetske poljoprivrednih kultura kao sirovine za izravno izgaranje, odnosno utvrditi potencijal primjene procesa pirolize upravo s ciljem proizvodnje biouglja te biougljena kao energenta.

Ključne riječi: biomasa, energetske kulture, *Sida hermaphrodita*, *Miscanthus x giganteus*, *Arundo donax* L., izravno izgaranje, piroliza, proizvodnja energije

10. Summary

Mislav Kontek

Pyrolysis properties of major agricultural energy crops

The widespread use of fossil fuels is burdened with the EU energy independence policy, environmental effects and fuel reserves. Non-renewability, price and impact on the environment question the rationality of such fuel use. Renewable energy is the opposite of it and includes biomass usage. Some energy usable crops are *Sida hermaphrodita*, *Miscanthus x giganteus* and *Arundo donax* L. One of the possibilities of biomass utilization is its gasification. Gasification in energy point of view is chemical process of converting some solid or liquid substances such as coal, biomass and similar substances into gas. Basic gasification process consists of drying, thermal degradation of organic matter or pyrolysis – partial gas, vapours and carbon combustion from biomass and gasification residues. Pyrolysis itself, as the most important process of gasification, takes place at high temperature with induced heat in the absence of oxygen and water. Two main products of pyrolysis are bio-oils and bio-char.

The aim of this study is to determine the possibility of using energy crops as feedstock for direct combustion, or to determine the potential application of pyrolysis process to produce bio-oil and bio-char as fuel.

Key words: biomass, energy crops, *Sida hermaphrodita*, *Miscanthus x giganteus*, *Arundo donax* L., direct combustion, pyrolysis, energy production