

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

**PIROLIZA POSLIJEŽETVENIH OSTATAKA ZOBİ, JEČMA I
RAŽI**

DIPLOMSKI RAD

Lori Kovačević

Zagreb, rujan 2018.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

Diplomski studij:
Ekološka poljoprivreda i agroturizam

**PIROLIZA POSLIJEŽETVENIH OSTATAKA ZOBİ, JEČMA I
RAŽI**

DIPLOMSKI RAD

Lori Kovačević

Mentor: doc. dr. sc. Vanja Jurišić

Zagreb, rujan 2018.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

**IZJAVA STUDENTA
O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI**

Ja, **Lori Kovačević**, JMBAG0703991335138 , rođena dana 07.03.1991. u Zagrebu, izjavljujem da sam samostalno izradio diplomski rad pod naslovom:

PIROLIZA POSLIJEŽETVENIH OSTATAKA ZOBI, JEČMA I RAŽI

Svojim potpisom jamčim:

- da sam jedina autorica 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 s odredbama Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu (Čl. 19).

U Zagrebu, dana _____

Potpis studenta / studentice

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

IZVJEŠĆE

O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA

Diplomski rad studentice **Lori Kovačević**, JMBAG0703991335138 ,naslova

PIROLIZA POSLIJEŽETVENIH OSTATAKA ZOBI, JEČMA I RAŽI

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____ , dana _____ .

Povjerenstvo:

potpisi:

1. doc. dr. sc. Vanja Jurišić mentor

2. doc. dr.sc. Ana Matin član

3. doc.dr.sc. Nikola Bilandžija član

Zahvala

Želim se zahvaliti mentorici dr. sc. Vanji Jurišić koja je pokazala veliku dozu strpljenja, razumijevanja i susretljivosti prilikom izrade ovog diplomskog rada. Kolegijalno i srdačno je vodila mene i moje kolegice kroz laboratorijski dio ovog istraživanja te nam dala potrebnu literaturu za pisanje teoretskog dijela rada. Također zahvaljujem mag. ing. Mateji Grubor za pomoć i podršku koju nam je pružila tijekom praktičnog dijela istraživanja u laboratoriju Agronomskog fakulteta.

Zahvaljujem Zavodu za poljoprivrednu tehnologiju, skladištenje i transport Agronomskog fakulteta na omogućavanju provođenja ovog istraživanja, te samom Agronomskom fakultetu na svom teoretskom i praktičnom znanju i iskustvu koje mi je omogućio u proteklih šest godina. Zahvaljujem svojoj obitelji, dečku, prijateljima i kolegama koji su mi bili konstantna podrška na ovom dijelu mog životnog puta. I zahvaljujem univerzumu, koji mi konstantno daje.

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Biomasa.....	4
2.1. Žitarice.....	6
2.1.1. Ječam (lat. <i>Hordeum vulgare</i>).....	7
2.1.2. Zob (lat. <i>Avena sativa</i>).....	8
2.1.3. Raž (lat. <i>Secale Cereale</i>).....	9
3. Biogoriva.....	11
3.1. Procesi dobivanja biogoriva.....	11
3.2. Piroliza.....	12
3.2.1. Produkti pirolize.....	13
4. Cilj istraživanja.....	15
5. Materijali i metode.....	16
5.1. Materijali.....	16
5.2. Metode.....	16
5.2.1. Sadržaj vode.....	17
5.2.2. Sadržaj pepela.....	17
5.2.3. Sadržaj koksa.....	17
5.2.4. Fiksirani ugljik.....	18
5.2.5. Hlapive tvari.....	18
5.2.6. Ukupni ugljik, vodik, kisik, dušik i sumpor.....	19
5.2.7. Ogrjevna vrijednost.....	19
5.2.8. Utvrđivanje lignoceluloznog sastava.....	20
5.2.9. Prosijavanje.....	20
5.2.10. Piroliza.....	21
6. Rezultati.....	23

6.1. Rezultati analiza sastava biomase kultura.....	23
6.2. Rezultati analiza sastava produkata pirolize.....	26
7. Rasprava.....	29
7.1. Sastav biomase kultura.....	29
7.1.1. Udio vode.....	29
7.1.2. Udio pepela.....	29
7.1.3. Sadržaj koksa.....	30
7.1.4. Elementarni sastav.....	31
7.1.5. Sadržaj fiksiranog ugljika.....	33
7.1.6. Sadržaj hlapivih tvari.....	34
7.1.7. Lignocelulozni sastav.....	34
7.1.8. Distribucija čestica.....	35
7.1.9. Ogrjevne vrijednosti.....	35
7.2. Udjeli biougljena i bioulja.....	36
7.3. Sastav produkata pirolize.....	37
7.2.1. Sadržaj pepela.....	37
7.2.2. Sadržaj koksa.....	37
7.2.3. Sadržaj fiksiranog ugljika.....	38
7.2.4. Sadržaj hlapivih tvari.....	38
7.2.5. Ogrjevne vrijednosti.....	39
8. Zaključak.....	40
9. Literatura.....	41

Sažetak

Diplomskog rada studentice Lori Kovačević, naslova

PIROLIZA POSLIJEŽETVENIH OSTATAKA ZOBI, JEČMA I RAŽI

U budućnosti, energija iz fosilnih goriva koštat će više od jednake količine energije iz biomase. Uslijed visoke potražnje za fosilnim, neobnovljivim izvorima energije i globalnim klimatskim promjenama, obnovljivi izvori energije dobivaju sve veći interes javnosti. Korištenje energije iz biomase doprinosi manjem stvaranju stakleničkih plinova u usporedbi s fosilnim gorivima. Biomasa je jedini obnovljivi izvor ugljika i sposobna je konvertirati se u prikladna kruta, tekuća i plinovita goriva. Sirovine biomase uključuju posliježetvene ostatke, energetske kulture, ostatke iz prerade, komunalni čvrsti otpad, životinjski otpad itd. Piroliza je termokemijski proces koji se koristi za pretvorbu biomase niske gustoće i druge organske tvari u produkte visoke energetske gustoće poznate kao bioulje i biougljen.

Cilj ovog rada bio je istražiti mogućnosti zbrinjavanja posliježetvenih ostataka ječma, raži i zobi, uzgojenih na području Zagrebačke županije, procesom pirolize. Dobiveni rezultati pokazali su da su promatrane žitarice poželjna sirovina za proizvodnju bioenergije procesom pirolize.

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

Ključne riječi: posliježetveni ostaci, ječam, raž, zob, piroliza, biomasa, biogoriva

Summary

Of the master's thesis – student **Lori Kovačević**, entitled

DISPOSING POSTHARVESTED REMAINS OF OATS, BARLEY AND RYE BY THE PROCESS OF PYROLYSIS

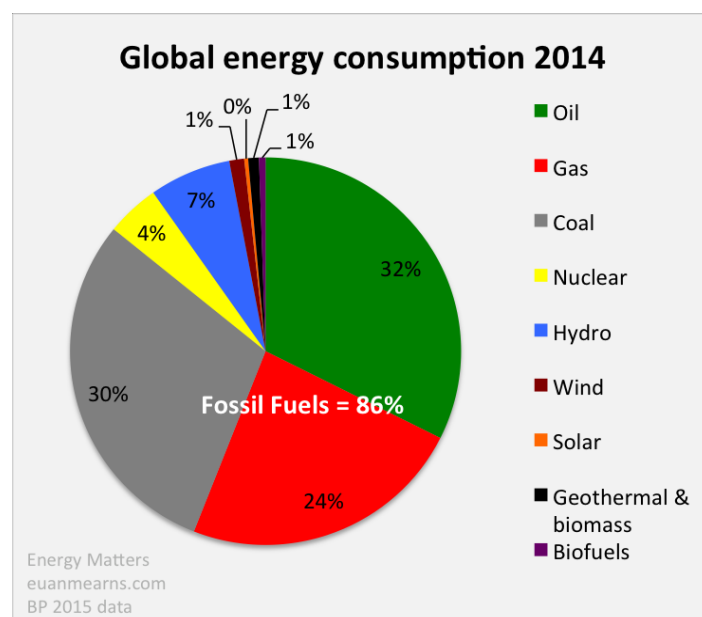
In the future, energy from fossil fuels will cost more than the same amount of biomass energy. Due to the high demand for fossil, non-renewable energy sources and global climate change, renewable energy sources are gaining ever greater public interest. The use of biomass energy contributes to lower greenhouse gas emissions compared to fossil fuels. Biomass is the only renewable carbon source and is capable of being converted into suitable solid, liquid and gaseous fuels. Biomass raw materials include post-harvest residues, energy crops, residues from processing, communal solid waste, animal waste, etc. Pyrolysis is a thermochemical process used to convert low-density biomass and other organic matter into high energy density products known as bio-oil and biochar.

The aim of this paper was to investigate the possibilities of disposal of barley, rye and oats residues, cultivated in the area of the Zagreb County, with pyrolysis process. The obtained results have shown that the observed cereals are desirable raw materials for the production of bioenergy by the pyrolysis process.

Key words: postharvest remains, barley, rye, oats, pyrolysis, biomass, biofuels

1. Uvod

Energija je jedna od temeljnih potreba čovječanstva. Ona igra važnu ulogu u socioekonomskom razvoju društva. Potražnja za energijom izravno je proporcionalna stopi ekonomskog razvoja i stopi rasta stanovništva zemlje. Energija je dostupna u obliku obnovljivih i neobnovljivih izvora energije (Komala, 2016.). Posljednjih nekoliko stoljeća čovječanstvo je ovisno o fosilnim gorivima kao izvorom energije. U današnje vrijeme ona osiguravaju 80-90% energije u svijetu. Najznačajnija je nafta koja se koristi oko 32%, zatim slijede ugljen s 30% i prirodni plin sa 24% (Slika 1.1.). Obnovljivi izvori energije kao što su drvo, energija vjetra ili vode, koriste se još od davnina. U današnje doba najzastupljenije su energija vode (7%) i nuklearna energija (4%) (Adhikari, 2016.). Obnovljivi izvori energije sve više dobivaju na značaju kao mjera borbe protiv globalnog zatopljenja i onečišćenja okoliša, a biomasa je jedan od potencijalnih.



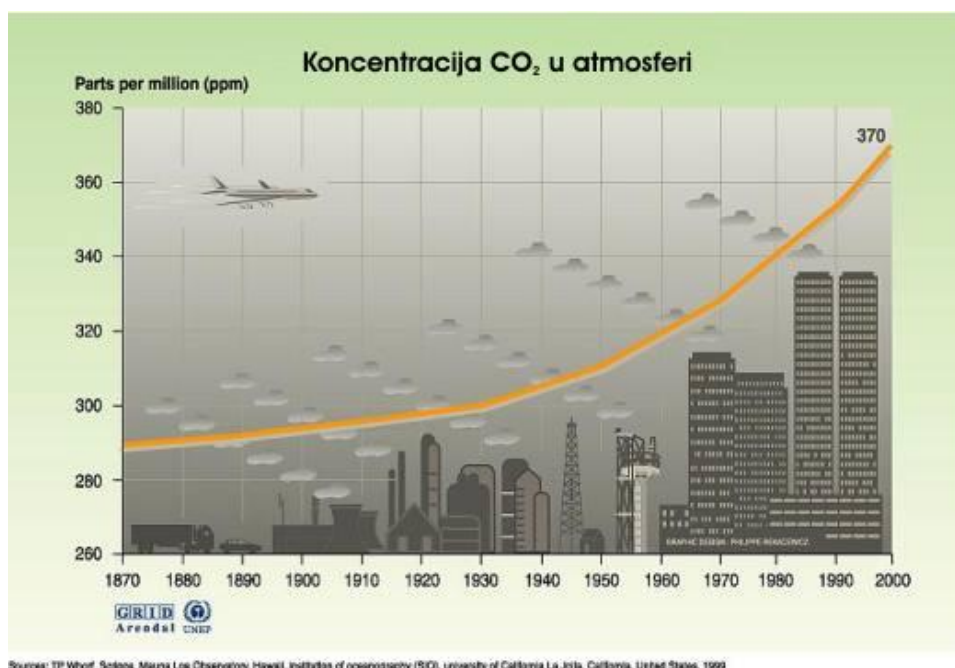
Slika 1.1. Prikaz udjela pojedinih izvora energije na globalnoj razini u 2014. godini
Izvor: https://www.researchgate.net/figure/Global-energy-consumption-2013-9_fig2_301197022

Saidur i sur. (2016.) predviđaju da će resursi fosilnih goriva nestati u idućih 40-50 godina. Uz neodrživost, fosilna goriva predstavljaju negativan utjecaj na okoliš s velikim doprinosom "efektu staklenika" tj globalnom zagrijavanju planete. Fosilna goriva su izvor

plina, ugljikovog dioksida (CO₂), koji uz metan(CH₄), vodenu paru (H₂O), i dušikov oksid (N₂O) čini toplinski omotač Zemlje. Povećanjem udjela CO₂ i CH₄, povećava se toplina zadržana na površini planete. Od industrijske revolucije do danas, prvenstveno zbog veće uporabe fosilni goriva, globalna temperatura porasla je za 0,4-0,8°C (Grd, 2017.)

Posljednjih desetljeća aktivno se traži supstitucija fosilnim gorivima kao mjera smanjenja emisije stakleničkih plinova. Jedna od opcija je energija dobivena od biomase, kao obnovljiv i CO₂ neutralan izvor energije.

Na Slici 1.2. prikazan je porast koncentracije CO₂ u atmosferi kroz vremenski period u S.A.D.-u.



Sources: T.P. Whorf Scripps, Mauna Loa Observatory, Hawaii, Institute of Oceanography (SIO), University of California La Jolla, California, United States, 1999

Slika 1.2. Porast koncentracije CO₂ u atmosferi kroz vremenski period u S.A.D.-u

Izvor: <http://klima.mzoip.hr/default.aspx?id=4>

IEA (International Energy Agency) je 2014. izjavila da će u nadolazećim godinama nafta, ugljen i prirodni plin postati još "popularniji" te će s tadašnjih prosječnih 90 milijuna barela dnevno potrošnje nafte, porasti na 104 milijuna barela, a svjetska potrošnja ugljena će porasti između 15% i 20%. IAE navodi i sve veću potražnju za energijom u Aziji, Africi, Srednjem istoku i Latinskoj Americi, pa će te zemlje biti najveći uzrok povećanja potrošnje

fosilnih goriva za 37% do 2040. godine. Energija iz obnovljivih izvora polako će se povećavati i do 2014. predviđaju da će udio obnovljivih izvora energije činiti 50% globalne potrošnje energije, međutim, do tada bi svjetska populacija mogla ispustiti dodatnih milijardu tona ugljičnog monoksida a globalna temperatura mogla bi se povećati za 2°C.

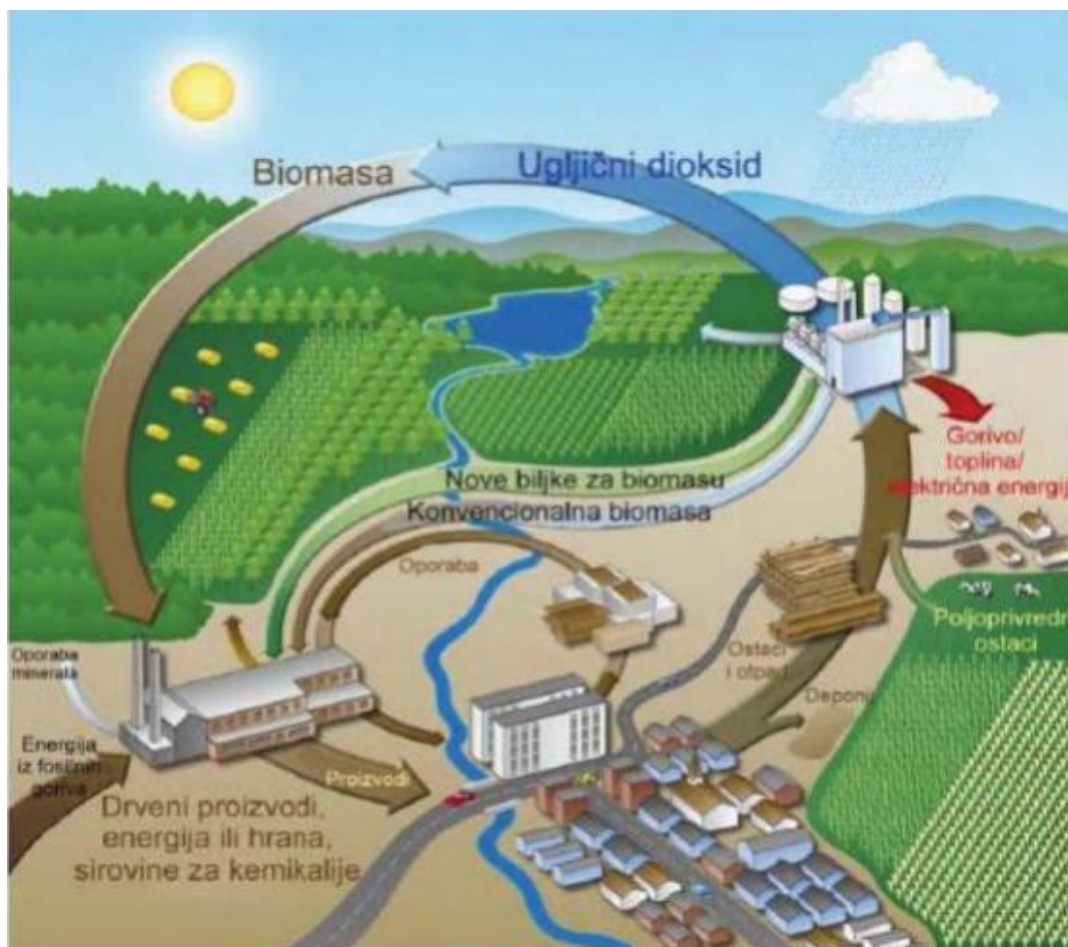
2015. godine održala se Pariška konferencija UN-a o klimatskim promjenama. Vijeće europske unije (2015.) navodi da je postignut globalni sporazum čiji je cilj ograničiti zagrijavanje planete Zemlje na razini "znatno manjoj od 2°C u usporedbi s predindustrijski razinama temperature. Ugovor će stupiti na snagu 2020. i treba omogućiti preusmjeravanje svjetskog gospodarstva prema modelu bez ili s malo ugljika. Takva revolucija uključuje progresivno napuštanje fosilnih izvora, ugljena, nafte i plina koji dominiraju svjetskom energetske proizvodnjom. Cilj Direktive o obnovljivoj energiji jest osigurati da do 2020. barem 20 % ukupne potrošnje energije u EU-u u području proizvodnje električne energije, prometa, grijanja i hlađenja bude dobiveno iz obnovljivih izvora kao što je energija iz biomase, vjetra, vode i sunca (Ohliger, 2018.).

2.Biomasa

Biomasa predstavlja svu organsku materiju dobivenu iz biljaka, drveća i usjeva te životinjskog izmeta. Biljke apsorbiraju sunčevu energiju procesom fotosinteze. U procesu fotosinteze pomoću energije sunčeva zračenja, ugljični dioksid iz zraka se konvertira u ugljikohidrate. Ta energija, koja se nalazi i u životinjama koje je unose hranjenjem biljkama, naziva se energija biomase. Proces gorenja biomase je suprotan od procesa fotosinteze jer se oslobađa energija u obliku topline i ugljikov dioksid. Količina ugljikovog dioksida koja se ispusti gorenjem biomase jednaka je količini ugljikovog dioksida koji je u biljci pohranjen procesom fotosinteze pa se iz tog razloga kaže da je biomasa CO₂ neutralno gorivo. Tako je energija iz biomase obnovljiva i za razliku od fosilnih goriva ne doprinosi količini stakleničkih plinova (Slika 2.1.). Dapače, korištenjem biomase za dobivanje energije smanjuje se emisija stakleničkih plinova. Prvo zato što se smanjuje ovisnost o elektranama koje se temelje na fosilnom gorivu, a drugo zato što se smanjuje emisija metana s odlagališta zbog iskorištavanja otpada za dobivanje energije. Od svih obnovljivih izvora energije, biomasa je jedinstvena u tome što efektivno skladišti solarnu energiju. Uz to, biomasa je jedini obnovljivi izvor ugljika i sposobna je konvertirati se u prikladna kruta, tekuća i plinovita goriva (Saidur i sur., 2016.).

Glavni sastav biomase čini lignocelulozni materijal a on se najvećim dijelom sastoji od lignina, ugljikohidrata, pektina i proteina. Lignin čini udio od 15-25% i sadrži velike količine energije. Celuloza čini 38-50% u biomasi, a hemiceluloza 23-32% (Li, 2014.).

Postoji široki spektar mogućnosti proizvodnje energije od biomase, od vrlo jednostavnih ruralnih postrojenja do komercijalnih industrijskih. Goriva iz obnovljivih izvora mogu se koristiti za proizvodnju električne energije, kao biogoriva za prijevozna sredstva te kao izvor topline. Biodizel ima energetska vrijednost od 37,2 MJ/L, bioetanol 26,8 MJ/L, drvo od 8,2 do 20 MJ/kg, a biljni ostaci od 5,8 do 16,7 MJ/kg (Bošnjak, 2015.).



Slika 2.1. Kruženje ugljičnog dioksida putem biomase
 Izvor: <https://repozitorij.unin.hr/islandora/object/unin:1721/preview>

Pojam biomase obuhvaća drvo i drvene ostatke, poljoprivredne kulture i ostatke iz prerade, komunalni čvrsti otpad, životinjski otpad, otpad iz prehrambene industrije, vodene biljke i alge (Saidur i sur., 2016.).

Zafar (2008.) navodi kao izvore biomase poljoprivredne ostatke, životinjske ostatke, šumske ostatke, otpad iz drvne industrije, industrija hrane, industrija celuloze i papira, komunalni otpad. Poljoprivredni ostaci podrazumijevaju slamu, stabljiku, lišće, ljuske, koru, itd. U suvremenoj poljoprivrednoj praksi, ostaci usjeva najčešće se zaoravaju u tlo, ili se spaljuju, ili budu hrana za stoku, ili budu ostavljeni na polju da se razgrade. Ovi ostaci mogu se preraditi u tekuća goriva ili se termokemijski razgraditi za proizvodnju električne energije i topline. Poljoprivredne ostatke karakterizira sezonska raspoloživost, visoki sadržaj hlapivih tvari, manja gustoća i vrijeme gorenja. Od širokog raspona životinjskog otpada koje se može koristiti kao izvor biomase, najčešće se iskorištava gnojivo.

2.1. Žitarice

Žitarice su jednogodišnje biljne vrste iz porodice *Poaceae*. One su najznačajnija skupina biljaka u prehrani stanovništva i ishrane stoke. Zauzimaju gotovo polovinu svih obradivih površina u svijetu i to ih čini najvažnijim ratarskim kulturama. U Hrvatskoj čine preko 60% poljoprivrednih površina (Dizdarević, 2017.).

S obzirom na morfološka, biološka svojstva te način uzgoja, žitarice se dijele na prave (strne) i prosolike (žute). Ječam, raž i zob, promatrane u ovom istraživanju, spadaju pod prave (strne) žitarice. Prave se žitarice uzgajaju u područjima umjerene klime, s većom količinom vlage i manjom temperaturom. To su biljke dugog dana a sade se kao jari i ozimi usjevi (Rapčan, 2014.).

Morfološke karakteristike žitarica (Rapčan, 2014.):

- stabljika je šuplja s nekoliko članaka
- listovi su manji
- cvat je klas (osim kod zobi gdje je metlica)
- zrno na trbušnoj strani ima jasno izraženu uzdužnu brazdicu
- u klasićima su bolje razvijeni donji listići.

Kod većine žitarica u uzgoju, više od polovice nadzemne organske mase ostane neiskorišteno. Copeland i Turley (2008.) su u svom istraživanju dali podatak o "višku" slame u Velikoj Britaniji u iznosu od 5,7 milijuna tona, od svih vrsti usjeva. Količina dostupne slame žitarica za proizvodnju biogoriva ovisi o količini proizvedene biomase, visini berbe slame, uzgojnim sortama i relativnom omjeru slame i zrna u biomasi (Glithero, 2013.).

Na suhim tlima ta nadzemna masa se ostavlja kao malč ili zaorava u tlo čime se povećava udio organskog ugljika u tlu, dok se na težim tlima nadzemna masa najčešće spaljuje. Stabljike žitarica (izuzev zobi) su nutritivno siromašne i ne mogu se iskoristiti kao hrana za stoku. One su potencijalni izvor energije, a njene glavne sastavnice su celuloza (40-

50 %) , hemiceluloza (25-35%) i lignin (15-20%). Omjer pojedinih komponenti u lignoceluloznoj masi uvelike utječe na kvalitetu biomase kao izvora energije, a ovisi o vrsti, sorti, starosti biljke, uvjetima uzgoja itd. (Bajpai, 2016.).

Ječam, zob i raž zauzimaju 10% ukupnih obradivih površina Republike Hrvatske. Ječam je značajno zastupljeniji od zobi i raži s 45.000 – 50.000 ha površine. Druga po redu je zob (20.000 ha), a raž je s oko 3000 ha najmanje zastupljena (Hrgović, 2016.).

2.1.1. Ječam (lat. *Hordeum vulgare*)

S obzirom na broj kromosoma, ječam se dijeli na diploidne, tetraploidne i heksaploidne vrste. Prvenstveno se uzgaja za stočnu hranu, gdje se dodaje u koncentrirane krmne smjese. U prehrani ljudi prerađuje se za prehrambene proizvode te je vrlo važna sirovina u pivarskoj industriji i industriji viskija. Plod ječma sadrži 10-15% bjelančevina, 70-75% ugljikohidrata, 4-5% celuloze, oko 2,5% ulja i 2,5-3,5% mineralnih tvari (Živković 2015.). Najpogodnije sorte za pivarsku industriju su dvoredne sorte, a u stočarskoj industriji uzgajaju se višeredne sorte (Hrgović 2006.).

Među žitaricama ječam ima najveći areal rasprostranjenosti te uspijeva na visokim nadmorskim visinama (do 4000 m). Razlog tome su njegovi skromni zahtjevi prema vlazi (dovoljno do 450 mm oborina godišnje) te prema temperaturi (podnosi do -20°C). Korijenov sustav mu je slabije razvijen u usporedbi s ostalim žitaricama i stoga je osjetljiv na plodnost i kiselost tla, te na visoke podzemne vode. Optimalan pH tla za uzgoj je od 6,5 do 7,2. (Živković, 2015.). Plazonić i su. (2016.) navode 4 tone po ha prinosa ječma.



Slika 2.2. Ječam (lat. *Hordeum vulgare*)
Izvor: <https://www.agroportal.hr/ratarstvo/1693>

2.1.2. Zob (lat. *Avena sativa*)

Zob se uzgaja za prehranu, stočnu hranu i zelenu krmu. Ona je glavna hrana konjima i za razliku od drugih žitarica, njena slama se koristi kao krmivo. U prehrani ljudi zob je sve zastupljenija zbog svojih nutritivnih vrijednosti (Hrgović 2006.). Zrno zobi prosječno sadrži oko 13% vode, 10-12% bjelančevina, 55-60% ugljikohidrata, oko 10% celuloze, oko 5% ulja i oko 4% mineralnih tvari.

Zob u usporedbi s ostalim žitaricama ima najveće potrebe za vodom tijekom vegetacijskog ciklusa. Iz tog razloga ne uspijeva na laganim propusnim tlima s manjom količinom oborina, ali zbog dobro razvijenog korijenovog sustava ima visoku sposobnost usvajanja hranjiva pa daje dobre rezultate i na siromašnim tlima i tlima niske pH vrijednosti te dobro podnosi suvišnu vodu u tlu. Optimalna temperatura je od 20 – 25 °C, a što se tiče niskih temperatura zob je osjetljivija. U Hrvatskoj, a posebno u sjeverozapadnom djelu, postoje vrlo povoljni klimatski uvjeti za proizvodnju zobi. (Hodak, 2015.). U uzgoju zobi dominira jara forma i ona se sije u brdsko-planinskim i ravničarskim područjima. Plazonić i su. (2016.) navode 3 tone po hektaru prinosa zobi.



Slika 2.3. Zob (lat. *Avena sativa*)

Izvor:<https://bc-institut.hr/zob/>

2.1.3. Raž (lat. *Secale Cereale*)

Raž se uzgaja za prehranu ljudi te zelenu krmu. Zrno raži može se koristiti za proizvodnju alkohola, škroba i sirupa, a od slame se proizvodi papir i građevni materijali (Gatro, 1997.). Zrno raži sastoji se od 70% ugljikohidrata, 12% bjelančevina, 1,8% masti i 3,5% djelatnih vlakana. (Belošević, 2016.). Postoje diploidne i tetraploidne sorte raži. Diploidne su sorte jačeg busanja, a tetraploidne imaju veću bujnost vegetativnih organa i zrna.

U pogledu uvjeta uzgoja, raž je najskromnija žitarica u odnosu na klimu i tlo. Izrazito je otporna na niske temperature (do -25°C) i zahtjeva manje vode u uzgoju od pšenice. Raž ima najmanje zahtjeve prema tlu te uspijeva na manje plodnim tlima i dobro podnosi tla s niskom pH vrijednošću (Međimurec, 2016.). Najčešće se uzgaja u monokulturi ili u plodoredu nakon drugih žitarica. Žetva raži je osjetljivija i kompliciranija zbog osipanja zrna iz pljevica te je važno sjetvu izvršiti na vrijeme (Hrgović 2006.). Plazonić i sur. (2016.) navode 3.4 tone po hektaru prinosa raži.



Slika 2.4. Raž (lat. *Secale Cereale*)

Izvor:<https://www.hippopx.com/hr/rye-cereals-spike-mature-immature-cornfield-field-505145>

3. Biogoriva

Lee i Lavoie (2013.) su biogoriva, s obzirom na vrstu biomase od koje se dobivaju, podijelili u tri generacije. Prva generacija biogoriva dobiva se od jestivih sirovina. To su životinjske masti, žitarice i sjemenja koja u sebi sadrže šećere, škrob i biljna ulja. Problem kod uzgoja sirovina za proizvodnju goriva prve generacije je to što se javlja kompeticija s hranom. Naime, sirovine koje se koriste za proizvodnju goriva prve generacije mogu se koristiti i kao hrana, a površine na kojima se one uzgajaju mogu se koristiti za uzgoj hrane. Krećemo se prema budućnosti sa sve većim brojem ljudi i sve manjom raspoloživom poljoprivrednom površinom. Saidur i sur. (2016.) upozoravaju da pri korištenju biomase kao goriva treba voditi računa na utjecaj na okoliš kao što su zemlja, resursi vode, erozija tla, gubitak biološke raznolikosti i deforestacija. Postoje biljne vrste kao npr. *Miscanthus* koje se sade na marginalnim, zapuštenim tlima nepogodnima za uzgoj hrane, a koriste se kao biomasa (Lee i Lavoie, 2013.).

Druga generacija biogoriva se definira kao goriva proizvedena iz širokog raspona različitih sirovina, od lignoceluloznih sirovina do krutog komunalnog otpada. To su održive sirovine zato što ne utječu negativno na okoliš, nisu u kompeticiji sa hranom, dostupne su i CO₂ neutralne. To su najčešće lignocelulozne sirovine i one su slabijeg energetskeg sastava te je proces pretvorbe u biogorivo kompliciraniji i time skuplji (Lee i Lavoie, 2013.).

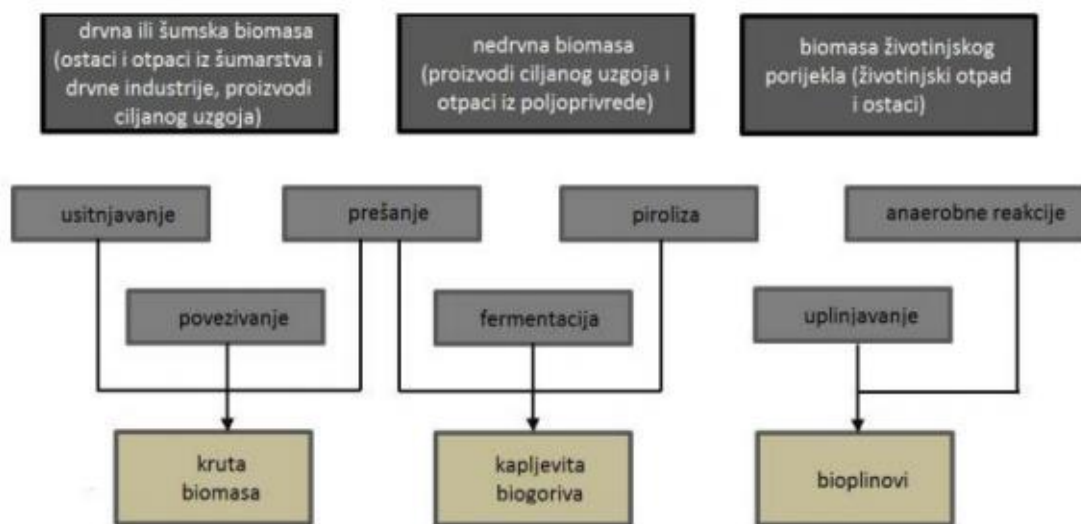
Treća generacija biogoriva se u ovom trenutku odnosi na biomasu alga, ali bi se u određenoj mjeri mogla povezati s korištenjem CO₂ kao sirovine (Lee i Lavoie, 2013.).

3.1. Procesi dobivanja biogoriva

Postoje termokemijski i biokemijski načini pretvorbe biomase u biogorivo. Odabir procesa za proizvodnju pojedinog biogoriva ovisi o vrsti i količini sirovine kojom se raspolaže (Slika 3.1.), kvantiteti i kvaliteti goriva koje se želi stvoriti, okolišnim čimbenicima, ekonomski čimbenicima itd. (Saidur i sur., 2011.).

S obzirom na brzinu obrade i trošak procesa, termokemijski procesi najčešće se primjenjuju za obradu lignocelulozne mase, koja zbog svoje kompleksne strukture teško podliježe biokemijskim procesima razgradnje. Termokemijski procesi koriste toplinu kao

dominantan mehanizam pretvaranja biomase i to procesima izgaranja, rasplinjavanja, ukapljivanja i pirolize. Izgaranje je proces spaljivanja biomase pri čemu se kemijska energija pohranjena u biomase pretvara u toplinu, mehaničku energiju ili struju. Plinifikacija je proces zagrijavanja biomase u medijima kao što su zrak, kisik ili para, a kao produkt nastaje plinsko gorivo. Ukapljivanje je proces obrade biomase pri niskim temperaturama pri čemu nastaje tekuće gorivo. Proces pirolize koristio se u ovom istraživanju a predstavlja termičku razgradnju biomase pri odsustvu kisika (Huang i sur., 2016.).



Slika 3.1. Proces dobivanja energije iz biomase
Izvor: <https://repozitorij.unin.hr/islandora/object/unin:1721/preview>

3.2. Piroliza

Piroliza je termokemijski proces depolimerizacije organske tvari. Pirolizom se biomasa zagrijava na temperaturama od 300 do 500°C uz odsustvo kisika, u inertnoj atmosferi. To je endotermna reakcija kojom dobivamo biogorivo (Dhyani i Bhaskar, 2017.).

Walker (2013.) ukazuje na to da je praktički nemoguće postići okolinu bez kisika, te da se u procesu pirolize uvijek pojavljuje mala količina oksidacije. Organski materijal se termički razgrađuje i otpušta parnu fazu dok kruta faza ostaje u obliku ugljena. Dio parne faze sastoji se od spojeva visoke molekulske težine koji se hlađenjem kondenziraju u tekućinu, tj ulje, te od hlapljivih spojeva niske težine koji ostaju u plinovitoj fazi kao rezidualni plin (Saidur i sur., 2016.).

Laird i sur. (2009.) navode tri vrste pirolitičkih reakcija s obzirom na vrijeme obrade i temperaturu biomase. Sporu pirolizu karakteriziraju niske temperature i spore stope zagrijavanja biomase pri čemu je čvrstoća mase i prisutnost plinova dugotrajnija nego kod brzih vrsta pirolize. Temperature zagrijavanja kreću se od 0,1°C do 2°C po sekundi i rasponom dolaze do 500°C. Vrijeme zadržavanja plina može biti više od 5 sekundi, a biomasa može biti u rasponu od nekoliko minuta do jednog dana. Tijekom spore pirolize, u kojem se biomasa polagano devoltizira, biougljen je glavni produkt s 35% zastupljenosti, parna faza iznosi 30% te sintetički plin 35%. "Flash" piroliza odvija se pri velikim brzinama zagrijavanja i umjerenim temperaturama od 400°C do 600°C. Vrijeme zadržavanja pare kod ovog procesa je manje od 2 sekunde, te je količina proizvedene parne faze ali i krute faze manja nego kod procesa spore pirolize. Dobiva se 60% ugljena i 40% hlapivih tvari. Proces brze pirolize se odvija pri temperaturama od 650 do 1000°C i prvenstveno se koristi za proizvodnju bioulja i bioplina. Biomasa se brzo zagrijava a temperatura zagrijavanja ovisi o željenoj količini dobivenog bioulja ili plina. Udio produkata iznosi 50-70% za ulje, 10-30% ugljen, i 15-20% plina.

Piroliza biomase nudi fleksibilan i atraktivan način pretvaranja organske tvari u energetske proizvode koji se mogu uspješno koristiti za proizvodnju topline, energije i kemikalija. Ona se može koristiti kao način dobivanja biogoriva u lokalnim, manjim postrojenjima a njome se može obraditi široki raspon sirovina. Isto tako predstavlja efikasan način zbrinjavanja otpada. (Zafar, 2018.) Njome se na praktičan, učinkovit i ekološki održivi način mogu proizvesti velike količine obnovljivih izvora energije i dati energetske neovisnost što je od posebne važnosti za države koje su ovisne o uvozu energije.

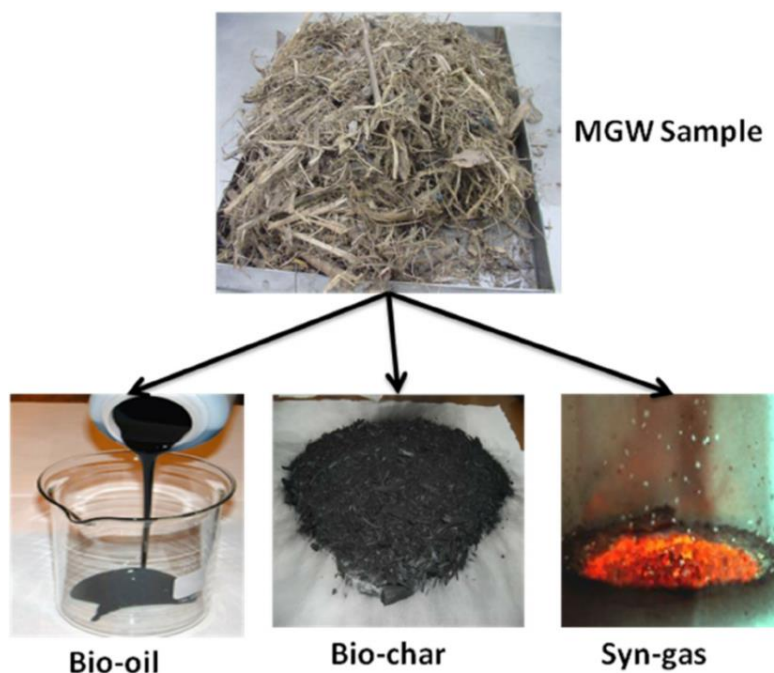
3.2.1. Produkti pirolize

Produkti pirolize su bio-ulje, biougljen te rezidualni plin (Slika 3.2.). Bio-ulje je glavni produkt pirolize. To je sintetičko ulje tamno smeđe boje, visoke gustoće i energetske vrijednosti. Udio kisika i ugljikovodika ovisi o sastavu biomase (Rutkovski 2012.). Ono nije pogodno za izravnu upotrebu u motorima s unutarnjim izgaranjem jer se uvelike razlikuje od standardnih goriva. Koristi se izravno kao gorivo u industrijskim kotlovima i pećima. Bio-ulje

sadrži složene mješavine organskih tvari kao što su aromatski ugljikovodici, fenoli, ketoni, esteri, eteri, šećeri, amini, alkoholi, furani (Guedes i sur, 2018.).

Biougljen je kruto gorivo prosječne energetske vrijednosti oko 18MJ/kg. On je po svom sastavu vrlo heterogen, a sastoji se od stabilnih i reaktivnih komponenti (Jurišić i sur., 2016.). Biougljen se može koristiti u postojećoj infrastrukturi kao zamjena za ugljenu prašinu, kao gorivo u kućanstvima ili vanjskom rekreativnom kuhanju (Laird i sur., 2009). On se briketira i u tom obliku gori dulje nego u obliku gruda. Kvaliteta biougljena ovisi o vrsti procesa i sastavu sirovine. Efektivan je adsorbent nutrijenata i organske materije te poboljšavač vodne bilance u tlu. (Walker 2013.)

Rezidualni plin ima najnižu ogrjevnu vrijednost, otprilike 6 MJ/kg. Sastoji se najvećim dijelom od ugljikovog monoksida (CO) i vodika (H₂). Može se koristiti kao izvor topline za sami proces pirolize ili u plinskim turbinama za proizvodnju struje (Guides i sur, 2009.).



Slika 3.2. produkti pirolize: bioulje, biougljen i rezidualni plin

Izvor: https://www.researchgate.net/figure/MGW-Pyrolysis-products-Bio-oil-Bio-char-Syn-gas_fig2_282201521

4. Cilj istraživanja

Cilja ovog rada bio je utvrditi te usporediti potencijal pirolize posliježetvenih ostataka zobi, ječma i raži te svojstva biougljena nastalih pirolizom navedenih posliježetvenihostataka.

5. Materijali i metode

5.1. Materijali

U ovome radu istraživana je mogućnost dobivanja biogoriva iz posliježetvenih ostataka tri vrste krušarica: ječam Jarilo ,

raž Petkus,

i zob Zvolen.

Sve tri žitarice dobivene su s područja Zagrebačke županije, sa fakultetskog pokušališta Šašinovečki lug.

Ječam Jarilo pripada dvorednoj sorti jarog usjeva ječma, raž Petkus pripada tetraploidnoj sorti ozimog usjeva a zob Zvolen jarom usjevu.

5.2. Metode

Istraživanje priloženo u ovom radu provedeno je u ožujku 2017. godine. Analize uzoraka provedene su u laboratoriju Zavoda za poljoprivrednu tehnologiju, skladištenje i transport Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, s iznimkom lignoceluloznog sastava uzorka čija je analiza provedena na Šumarskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

Posliježetveni ostaci žitarica osušeni su prirodnim putem te usitnjeni na laboratorijskom mlinu (IKA Analysentechnik GmbH, Njemačka). Nakon usitnjavanja na laboratorijskom mlinu provedeno je prosijavanje u sito tresilici (EN 15149-2:2010).

5.2.1. Sadržaj vode

Postupak utvrđivanja sadržaja vode proveden je tehnikom sušenja mase uzorka (30g) u sišnici na temperaturi od 105°C (± 2 °C) tijekom 4 sata ili do konstantne mase. Uzorak je osušen do konstantne mase što znači da ne sadrži nikakve druge hlapive sastojke ili produkte koji bi mogli izazvati promjenu mase istraživanog uzorka. Sušenje uzoraka provedeno je u laboratorijskoj sušnici (INKO ST-40, Hrvatska; Slika 4.1.) Iznos vode dobiven je razlikom mase uzorka prije i poslije sušenja, sukladno standardnoj metodi HRN EN 18134-2:2015. Analiza je provedena u tri ponavljanja.



Slika 4.1. Prikaz laboratorijskog sušionika

5.2.2 Sadržaj pepela

Utvrđivanje sadržaja pepela u uzorcima provedeno je postupkom izgaranja uzoraka u mufolnoj peći (Nabertherm Controller B170, Njemačka; Slika 4.2.). U porculanski lončić odvagano se 1,5g po uzorku te ih se tretiralo na temperaturi od $550\pm 10^{\circ}\text{C}$ tijekom 4sata ili do konstantne mase, sukladno standardnoj metodi HRN EN 18122:2015. Sadržaj pepela izračunat je razlikom mase uzorka prije i poslije postupka izgaranja. Analiza je provedena u tri ponavljanja.

5.2.3. Sadržaj koksa

Sadržaj koksa je određen utvrđivanjem razlike u masi uzorka prije i poslije izgaranja u mufolnoj peći (Nabertherm Controller B170, Njemačka) pri temperaturi od $900\pm 10^{\circ}\text{C}$ u trajanju od 5 minuta, sukladno standardnoj metodi za određivanje koksa (CEN/TS 15148:2009). Analiza je provedena u tri ponavljanja.



Slika 4.2. Prikaz mufolne peći

5.2.4. Fiksirani ugljik

Pojam fiksirani ugljik (Cfix) označava krutu frakciju koja ostaje u uzorku nakon isparavanja hlapivih komponenti. Uglavnom se sastoji od ugljika, ali i određene količine vodika, kisika, sumpora i dušika. Analize su provedene u tri ponavljanja.

Sadržaj fiksiranog ugljik odredio se računski (CEN/TS 15148:2009):

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

5.2.5. Hlapive tvari

Udio hlapivih tvari dobio se razlikom iznosa sagorivih tvari i fiksiranog ugljika. 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). Analize su provedene u tri ponavljanja.

Sadržaj hlapivih tvari odredio se računski (HRN EN 18123:2015) :

$$\text{Sagorive tvari} (\%) = 100 - \text{Sadržaj pepela} (\%) - \text{Sadržaj vode} (\%)$$

Hlapive tvari (%) = Sagorive tvari (%) – Cfix (%)

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

Određivanje ukupnog ugljika, vodika, dušika i sumpora, provedeno je metodom suhog spaljivanja na Vario, Macro CHNS analizatoru (Elementar Analysensysteme GmbH, Njemačka; Slika 4.3.) prema protokolima za ugljik, vodik i dušik (HRN EN 16948:2015) te sumpor (HRN EN 15289:2011). Postupak se bazira na spaljivanju uzorka u struji kisika na 1150°C uz prisutnost volfram (VI) oksida kao katalizatora. Prilikom spaljivanja oslobađaju se plinovi NO_x, CO₂, SO₂ i H₂O. U redukcijskoj koloni, koja je zagrijana na 850°C, uz pomoć bakra kao redukcijskog sredstva, NO_x plinovi se reduciraju do N₂, a SO₃ plinovi do SO₂. Nastale N₂ plinove, helij (plin nosioc) nosi direktno na detektor TCD (termo-vodljivi detektor). Dok ostali plinovi, CO₂, H₂O, SO₂ prije dolaska na detektor prolaze kroz adsorpcijske kolone za CO₂, H₂O i SO₂. Analize su provedene u tri ponavljanja.

Ukupni kisik dobiven je računski:

Kisik (%) = 100 - C (%) – H (%) - N (%) - S (%).



Slika 4.3. Prikaz CHNS analizatora s autosamplernom

5.2.5. Ogrjevna vrijednost

Gornja ogrjevna vrijednost (Hg) utvrđena je korištenjem standardne ISO metode (HRN EN 14918:2010) pomoću adijabatskog kalorimetra (IKA C200 ANALYSENTHEKNIK GmbH, Njemačka; Slika 4.4.). U kvarcnu posudicu kalorimetra odvagano je oko 0.5 grama uzorka koji

je potom spaljen u kalorimetru. Gornja ogrjevna vrijednost (Hg)dobivena je korištenjem IKA C200 programskog paketa.

Donja ogrjevna vrijednost (Hd) dobivena je računski:

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

Pri čemu je:

* Energija potrebna za isparavanje vode

**Odnos molekularne mase između H₂O i H₂

Analize su provedene u tri ponavljanja.



Slika 4.4. Prikaz adijabatskog kalorimetra

5.2.6. Utvrđivanje lignoceluloznog sastava

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

5.2.7. Prosijavanje

Zbog potrebe procesa pirolize prethodno je obavljeno prosijavanje osušene biomase usito tresilici (EN 15149-2:2010).

3.2.8. Piroliza

Proces pirolize odvijao se na temperaturi od 300°C - 500°C do prestanka izgaranjaorganske tvari. Za pirolizu je korištena odvaga od 10 g mase uzorka veličine čestica 630 μm. U procesu pirolize koristila se ova oprema: tikvica, Leibigovog hladilo, lijevak za sakupljanje i odlijevanje i Bunsenov plinski plamenik (Slika 4.5.).

U tikvicu se stavljao uzorak od kojeg je dio u obliku hlapivih tvari ispario i u hladilu se kondenzirao te se sakupio u lijevku za sakupljanje u obliku bio ulja i vode, dok je drugi dio uzorka ostao u tikvici kao biougljen. Dobiveni je biougljen podvrgnut daljnjim analizama. Provedene su analize sadržaja pepela, koksa, fiksiranog ugljika, hlapivih tvari i gornje i donje ogrjevne vrijednosti.

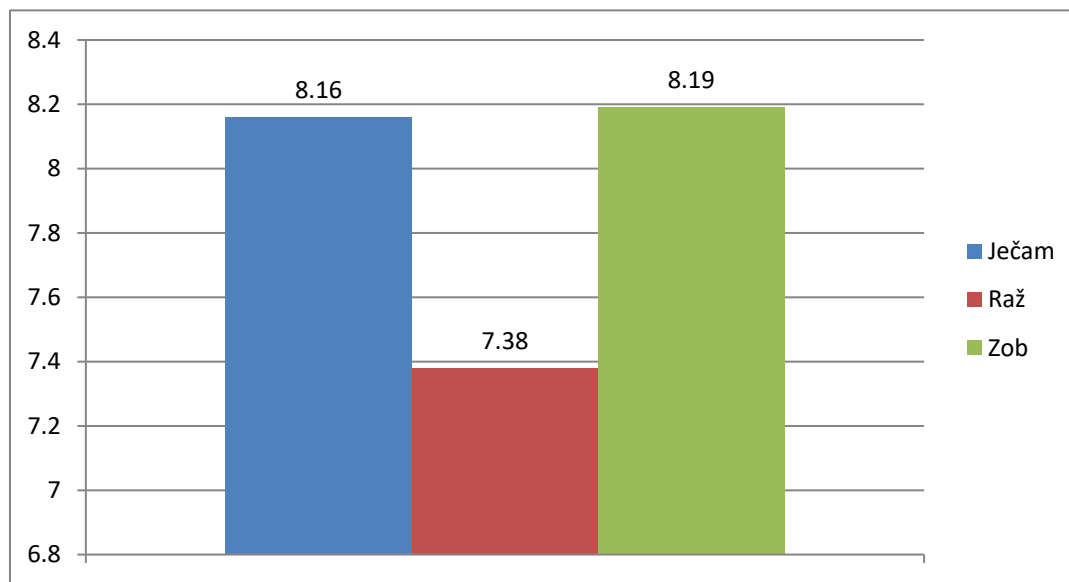


Slika 4.5. Prikaz aparature i procesa pirolize

6. Rezultati

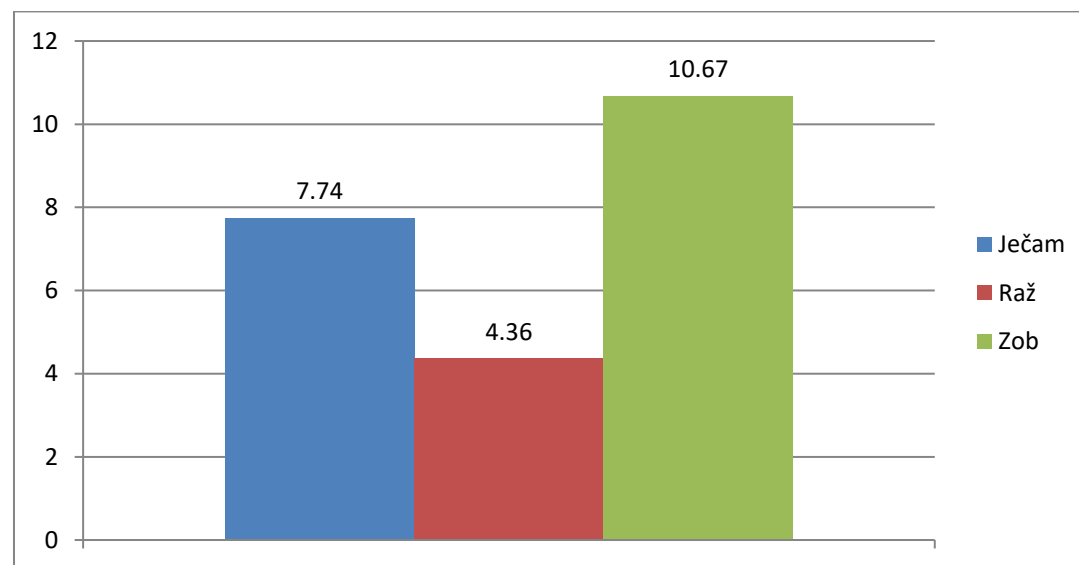
6.1. Rezultati analiza sastava biomase kultura

Na slici 6.1. prikazana je srednja vrijednost sadržaja vode u istraživanim kulturama.



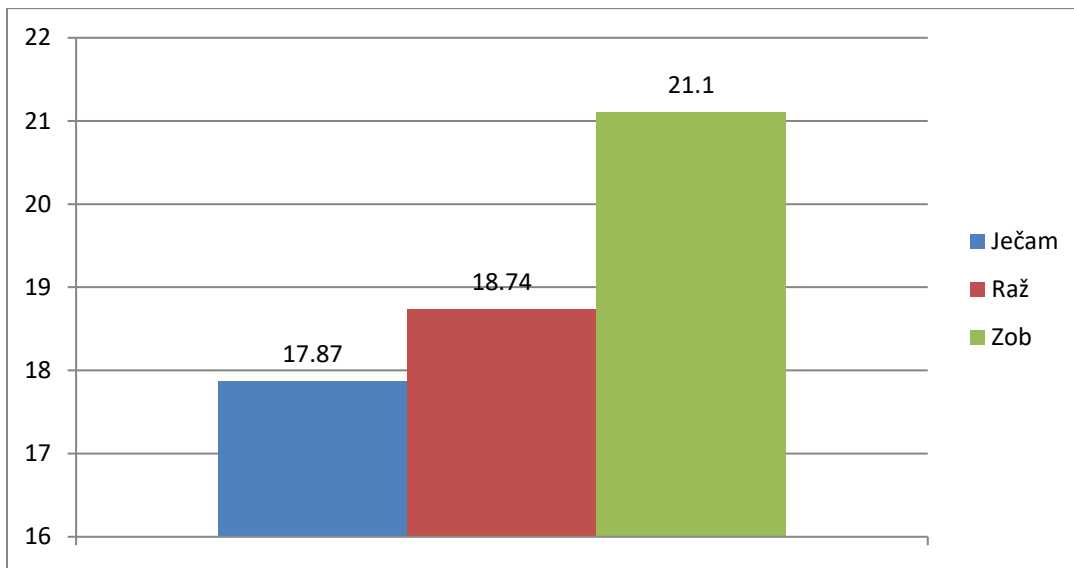
Slika 6.1. Sadržaj vode (%) u istraživanim kulturama

Na slici 6.2. prikazana je srednja vrijednost sadržaja pepela u istraživanim kulturama.



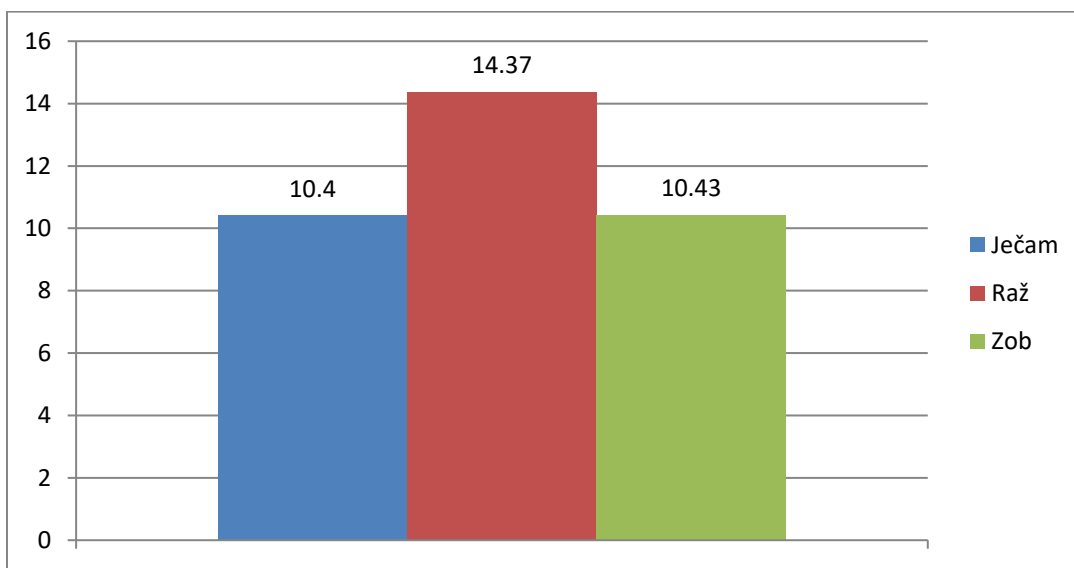
Slika 6.2. Sadržaj pepela (%) u istraživanim kulturama

Na slici 6.3. prikazana je srednja vrijednost sadržaja koksua u istraživanim kulturama.



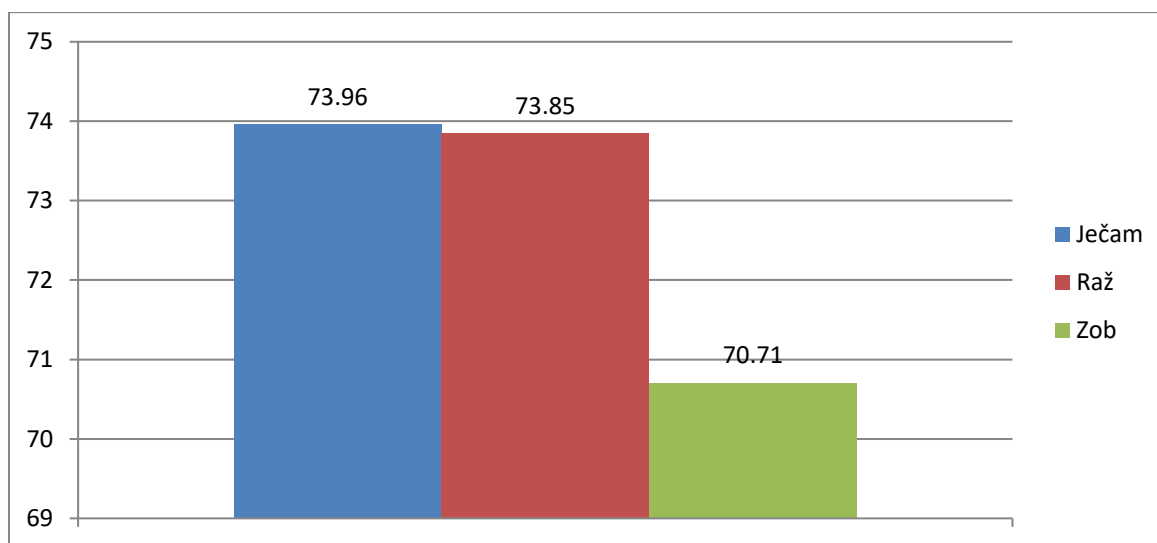
Slika 6.3. Sadržaj koksua (%) u istraživanim kulturama

Na slici 6.4. prikazana je srednja vrijednost udjela fiksiranog ugljika u istraživanim kulturama.



Slika 6.4. Udio fiksiranog ugljika (%) u istraživanim kulturama

Na slici 6.5. prikazana je srednja vrijednost sadržaja hlapivih tvari u istraživanim kulturama.



Slika 6.5. Sadržaj hlapivih tvari (%) u istraživanim kulturama

Tablica 6.1. prikazuje distribuciju čestica korištene biomase prije procesa pirolize.

Tablica 6.1. Distribucija čestica istraživanih kultura

Veličina sita	RAŽ	JEČAM	ZOB
2mm	4,54%	18,31%	1,61%
1.25mm	17,97%	10,74%	10,1%
630µm	33,92%	24,08%	34,05%
300 µm	18,77%	18,24%	21,95%
160 µm	14,26%	15,13%	16,85%
Dno	10,04%	13,22%	15,11%

U tablici 6.2. prikazan je udio celuloze, hemiceluloze i lignina u istraživanim kulturama.

Tablica 6.2. Lignocelulozni sastav istraživanih kultura

	Celuloza (%)	Hemiceluloza (%)	Lignin (%)
Ječam	45,38	29,71	13,57
Zob	42,13	30,91	13,62
Raž	51,97	31,88	8,24

U tablici 6.3. prikazani su sadržaji ugljika, vodika, kisika, dušika i sumpora u istraživanim kulturama.

Tablica 6.3. Sadržaj ukupnog ugljika, vodika, kisika, dušika i sumpora

	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)
Ječam Jarilo	42,675	6,060	49,686	1,290	0,290
Zob Zlatna grana	40,665	5,953	51,474	1,552	0,356
Raž Petkus	44,215	6,122	48,304	1,081	0,279

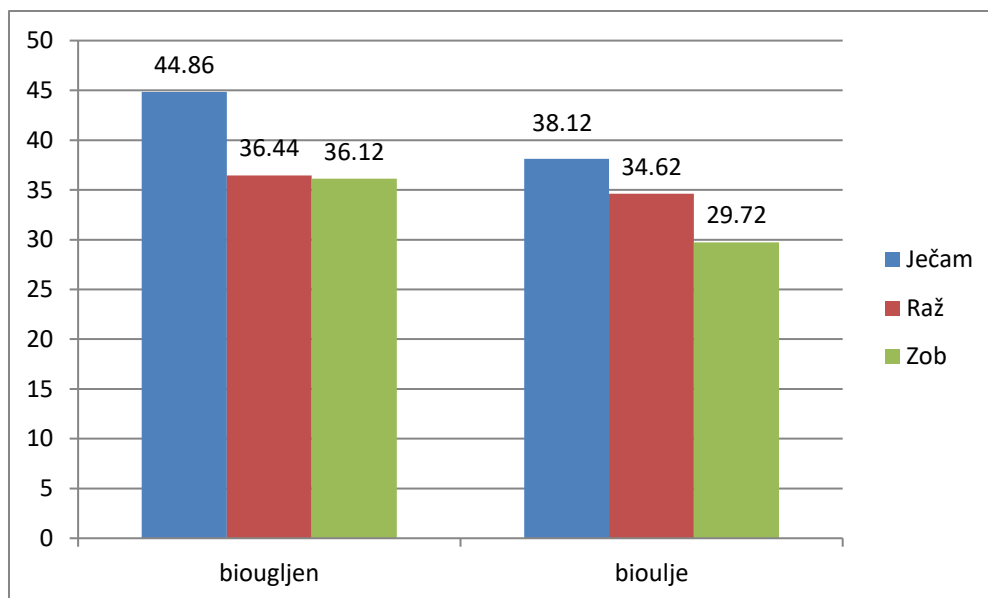
U tablici 6.4. prikazane su srednje vrijednosti gornje i donje ogrjevne vrijednosti istraživanih kultura.

Tablica 6.4. Gornja i donja ogrjevna vrijednost istraživanih kultura

	Donja ogrjevna vrijednost	Gornja ogrjevna vrijednost
Ječam	14,63 MJ/kg	15,96MJ/kg
Zob	14,60 MJ/kg	15,89 MJ/kg
Raž	15,84 MJ/kg	17,18 MJ/kg

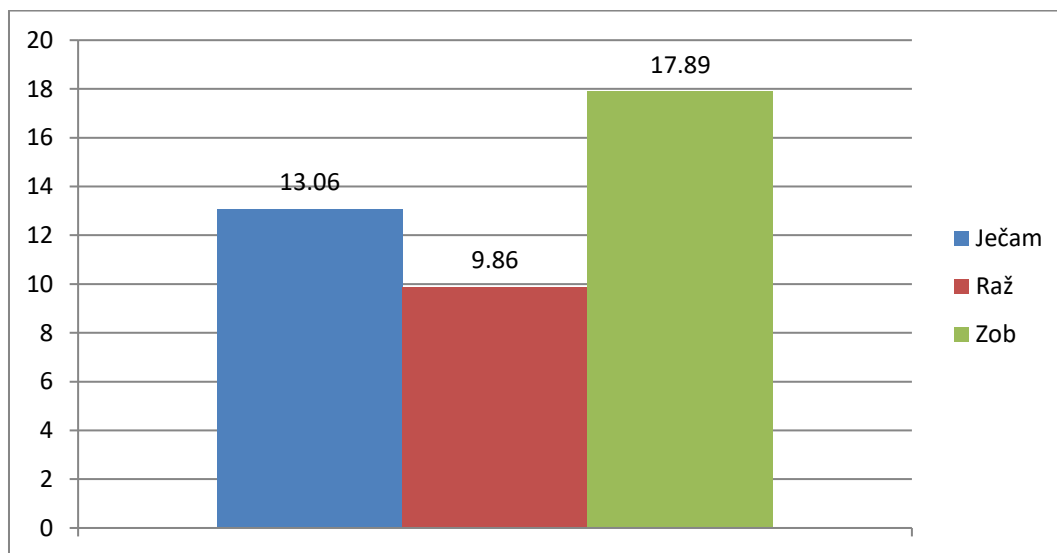
6.2. Rezultati analiza sastava produkata pirolize

Na slici 6.6. prikazana je srednja vrijednost udjela bioulja i biougljena nakon provedene pirolize istraživanih kultura.



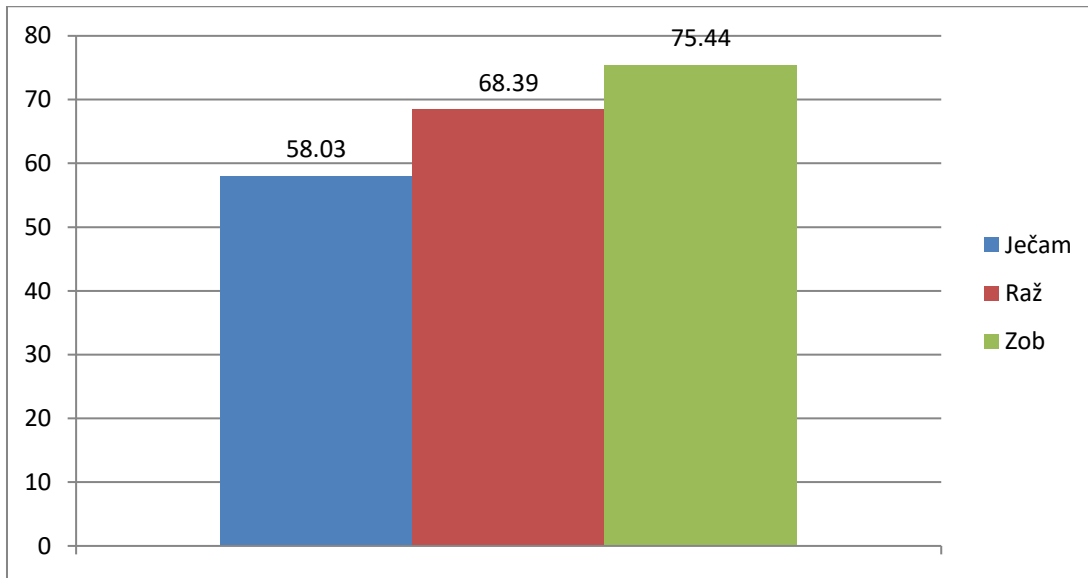
Slika 6.6. Udio bioulja i biougljena nakon pirolize (%)

Na slici 6.7. prikazana je srednja vrijednost sadržaja pepela u biougljenu.



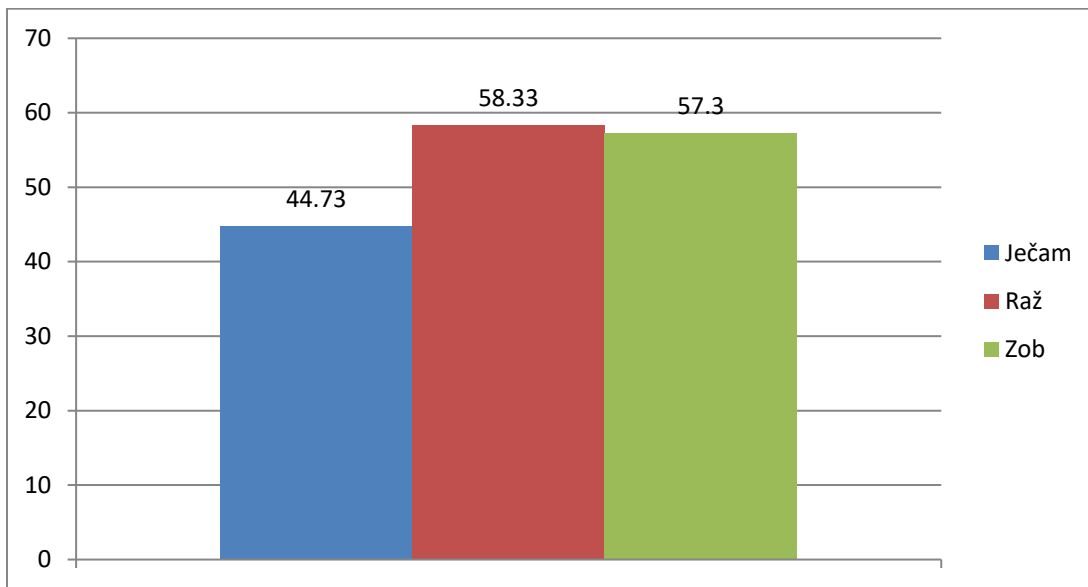
Slika 6.7. Sadržaj pepela (%) u biougljenu

Na slici 6.8. prikazana je srednja vrijednost sadržaja koksa u biougljenu.



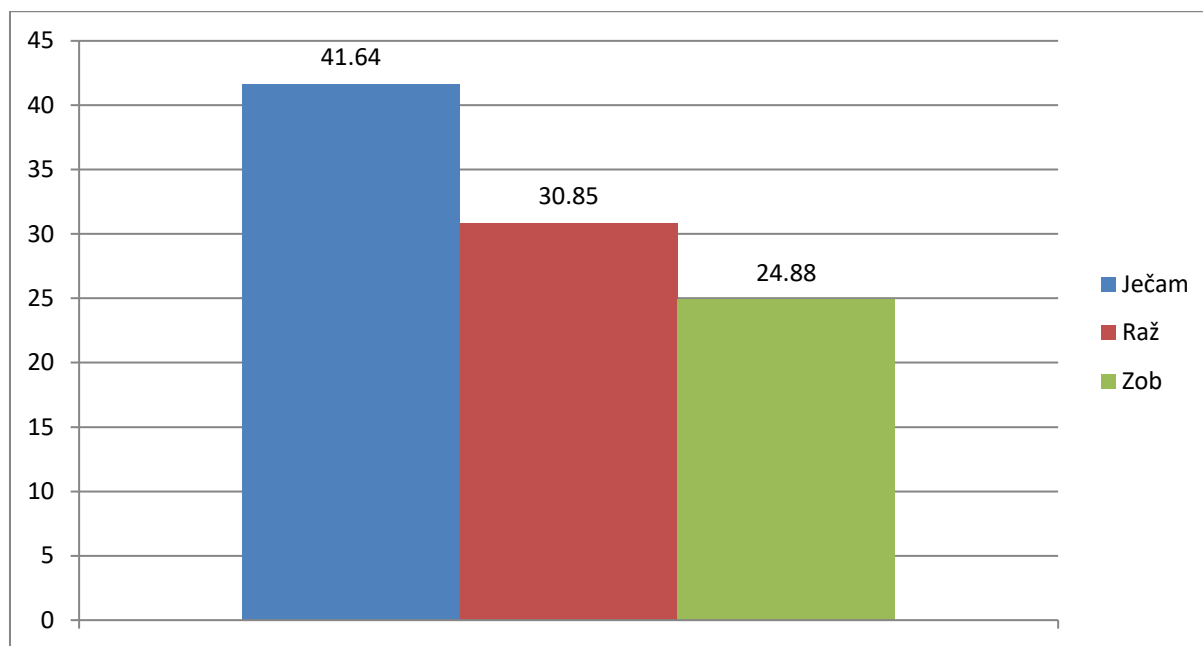
Slika 6.8. Sadržaj koksa (%) u biougljenu

Na slici 6.9. prikazana je srednja vrijednost udjela fiksiranog ugljika u biougljenu.



Slika 6.9. Udio fiksiranog ugljika (%) u biougljenu

Na slici 6.10. prikazana je srednja vrijednost sadržaja hlapivih tvari u biougljenu.



Slika 6.10. Sadržaj hlapivih tvari (%) u biougljenu

Tablica 6.5. prikazuje srednje vrijednosti gornje i donje ogrjevne vrijednosti biougljena.

Tablica 6.5. Gornja i donja ogrjevna vrijednost biougljena

	Donja ogrjevna vrijednost	Gornja ogrjevna vrijednost
Zob	24,34 MJ/kg	25,65 MJ/kg
Raž	26,87 MJ/kg	28,18 MJ/kg
Ječam	23,9 MJ/kg	25,21 MJ/kg

7. Rasprava

7.1. Sastav biomase kultura

7.1.1. Sadržaj vode

Udio vode u biomasi koja se koristi za proizvodnju biogoriva, vrlo je važan čimbenik kvalitete goriva. Voda je nesagorivi sastojak biomase. Njen visoki udio u biomasi snižava ogrjevnu moć goriva jer se za njezino isparavanje troši dio energije dobivene izgaranjem goriva (Bousdira i sur. 2014). U procesu pirolize koristi se suha biomasa, dok se mokra biomasa obrađuje biokemijskim procesima pretvorbe. Poželjno je da udio vode bude što manji. Prema Jurišić i Sur. (2015) optimalna količina vode u biomasi je između 10% i 15%. Zafar (2018.) navodi da bi sadržaj vode u sirovinama za dobivanje biogoriva procesom pirolize trebao biti oko 10%, jer se većim sadržajem vode dobiva nepoželjna visoka razina vode u produktima, a manjim sadržajem vlage dobiva se prevelika količinu pepela naspram biouglja.

Udio vode u analiziranim kulturama iznosio je u prosjeku 8,16% za ječam, 8,19% za zob te 7,38% za raž. Ti udjeli su manji nego kod Ghaly i Al-taweel-a gdje su navedeni postoci za ječam iznosili 11-15%, za zob 10-12% te za raž 17-18%. Zhang i sur. (2014.) su također prikazali više udjele vode, u iznosu od 15% vlage kod ječma, 10% vlage kod zobi te 17% vlage kod raži. Zhang i sur. (2014.) navode da udio vlage u biomasi ovisi o sorti usjeva, vrsti tla, vrsti gnojiva koja se koriste tijekom uzgoja, metodama uzgoja te klimatskim uvjetima. Kao što će se vidjeti dalje u radu, niži udio vode u istraživanim žitaricama utjecao je na viši sadržaj pepela kao nusprodukta što je neželjena pojava jer je pepeo nesagorivi dio biomase i nema energetska vrijednost.

7.1.2. Sadržaj pepela

Pepeo je nesagorivi dio biomase koji nastaje nakon potpunog izgaranja sirovine. Sastoji se od kompleksne mješavine anorganskih i organskih spojeva. Saidur i sur. (2016.) za biomasu dobivenu od agrikulturnih ostataka tvrde da je bogata elementima Si, Ca, K i Cl. S obzirom na to da veći sadržaj pepela u biomasi degradira proces izgaranja biomase, poželjnija je biomasa s manjim udjelom pepela. Jurišić i sur. (2015.) navode kako se sadržaj pepela u biomase kreće od 2% do 25%. U provedenom istraživanju, prosječan sadržaj pepela

za ječam iznosio je 7,74%, što je približno u vrijednostima koje su naveli Saidur i sur. (2016.) u iznosu od 5-7% udjela pepela. Zhang i sur. (2014.) dobili su znatno niži udio od 3,58% udjela pepela u ječmu. Raž je u provedenom istraživanju imao udio pepela od 4,36% što je unutar vrijednosti od 2-5% pepela navedenih u istraživanju Saidur i sur. (2016.), ali nešto više od vrijednosti Zhang i sur. (2014.) koji su naveli udio od 1,63%. Zob je u provedenom istraživanju sadržavala više pepela od druge dvije krušarice, što je povezano s najvećim udjelom vode. Udio pepela je iznosio 10,67% što je veći iznos i od Saiduri i sur.(2016.) kod kojih se udio pepela kretao između 6-8% i od Zhang i sur. (2014.) gdje je iznosio 4,55%. Ovaj parametar je vrlo varijabilan i ovisi o čimbenicima uvjeta uzgoja biljaka, zemljopisnom području, zračenju, sastavu vode za navodnjavanje, oplodnji te kvaliteti tla. (Zhang i sur., 2014.) Jurišić i sur.(2016.) su u istraživanju udjela pepela u košticama trešnje i višnje dobili iznose od 0,88% za trešnju te 1,1% za višnju, a Nuhbegović (2018.) za promatrane ljuske oraha, lješnjaka i badema dobio udjele od 1,98% do 2,53%. Kontek (2016.) u svom radu proučava svojstva troje vrsta energetskih biljaka (*Sida Hemaphrodita*, *Mischanthus x giganteus*, *Arundo donax L.*) i navodi da je srednja vrijednost pepela u promatranim kulturama 3,14%. U usporedbi sa vrijednostima navedenih istraživanja može se ustvrditi da raž promatrana u ovom istraživanju ima zadovoljavajući udio pepela, dok je udio pepela u zobi znatno viši od prosjeka te da će kao sirovina proizvesti manju količinu biogoriva s obzirom na količinu uložene sirovine.

6.1.3. Sadržaj koksa

Koks je ostatak suhe destilacije, nastaje isparavanjem ostalih sastojaka iz ugljena. Sastoji se od ugljika i primjesa mineralnih tvari. Što je veći udio koksa u ugljenu, gorivo je kvalitetnije (Jurišić i sur. 2015.). U provedenom istraživanju, dobivena je približno slična srednja vrijednost koksa kod ječma od 17,87% kao kod Jurišić i sur. (2015.) s iznosom od 17,76%, dok se udio dobivenog koksa kod zobi u iznosu od 21,1% znatno razlikovao u odnosu na 14,9% udjela dobivenog kod Jurišić i sur. (2015.) Raž je u provedenom istraživanju sadržavao udio koksa od 18,74%. U radu Konteka (2016.) i kao srednja aritmetička vrijednost sadržaja koksa navedeno je 14,97%, dok Nuhbegović (2018.) kao srednju vrijednost udjela koksa u ljuskama oraha, lješnjaka i badema navodi 18,53%. Bilandžija i sur. su 2014. analizirali biomasu kulture *Mischanthus x giganteus* i dobili udjele koksa u iznosima između

15,74% i 17,21% a kao razlog varijacije u udjelu koksa naveli su vrijeme žetve biomase. U usporedbi s tim parametrima može se utvrditi da istraživane žitarice imaju sličan sadržaj koksa kao i ostala poljoprivredna biomasa te da istraživani uzorci, s aspekta sadržaja koksa, predstavljaju dobru sirovinu za proizvodnju energije.

6.1.4. Elementarni sastav

Ugljik je osnovna komponenta organske mase i predstavlja sagoriv dio biomase. Pri njegovom potpunom sagorijevanju oslobađa se CO₂. Ugljik se u biomasi ne nalazi slobodan već u organskim spojevima sa vodikom, kisikom, dušikom i sumporom. Povećanjem količine ugljika, poboljšava se kvaliteta goriva. (Brankov, 2016.) Raž je sadržavao najveći udio ugljika od promatranih krušarica sa 44,22% što je u odnosu na 45,67%- 46,61% spomenutih u istraživanju Ghaly i Al-taweela (1990.) znatno manje ali zato znatno veće od iznosa u istraživanju Zhang i sur.(2016.) gdje je udio ugljika u raži iznosio 38,68%. Ječam je u ovoj analizi sadržavao 42,67% što je također niža vrijednost od 44,54% do 46,01% spomenutih u istraživanju ječma Ghaly i Al-taweel (1990.). Zhang i sur.(2016.) naveli su niži udio ugljika kod ječma (39,11%), a udio pepela u njihovoj zobi s iznosom od 40,45% približan je iznosu od 40,66% udjela ugljika u zobi provedenom u ovom istraživanju. Ghaly i Al-taweel (1990.) su i za zob dobili veći udio ugljika u iznosu od 44,94% do 46,3%. Nuhbegović (2018.) je ispitivao sastav ljuski orašastih plodova te je dobio udio ugljika od 52% do 72% što je znatno veći udio nego u promatranim krušaricama.

Saidur i sur. (2016.) su promatrali 67 različitih vrsta biomase i proveli analizu elementarnog sastava. Udio ugljika u toj biomasi bio je u rasponu od 38,45% (slama riže) do 65,2% (lignit) a srednja vrijednost udjela ugljika u svih 67 promatranih kultura bila je otprilike 50%. Usporedno s tim vrijednostima, žitarice su se pokazale kao sirovine s nešto nižim sadržajem ugljika s time da je raž u ovom parametru najkvalitetnija sirovina od promatranih.

Vodik je kao slobodan element poželjan u sastavu biomase. Nuhbegović (2018.) navodi da veći udio vodika dovodi do veće ogrjevne vrijednosti. Međutim, on može biti vezan s kisikom i pri tome čini vodu što je nepoželjan sadržaj biomase. Količina vezanog vodika ovisi o količini vezanog kisika. (Brankov, 2016.). U ovom istraživanju dobiveni su udjeli vodika u ječmu 6,06%, u zobi 5,95% te u raži 6,12%. Ghaly i Al-taweel (1990.) su u svom istraživanju dobili prilično slične sadržaje vodika od 5,12% do 5,61% u ječmu, 5,51% do 6,02% u zobi te

5,62% do 6,04% u raži. Zhang i sur.(2016.) su u svom istraživanju dobili znatno manje udjele za ječam u iznosu od 4,63%, te također za zob od 4,96% i za raž 4,66%. Udio vodika u većini promatranih sirovina u istraživanju Saidur i sur. (2016.) iznosio je između 5,5% do 6,5%, i uspoređujući s tim vrijednostima, istraživane žitarice pokazale su zadovoljavajući udio vodika.

Kisik služi za oksidaciju gorivih elemenata u gorivu. On nije sagoriv element ali potpomaže sagorijevanje. Zbog svoje prisutnosti, kisik smanjuje toplinsku snagu poljoprivredne biomase, jer se kemijski veže za vodik i čini negorivi dio biomase (Brankov, 2016.). Hodgson i sur. (2010) navode kako se ogrjevna vrijednost biomase smanjuje povećanjem koncentracije kisika. U provedenom istraživanju dobiven je sadržaj kisika u ječmu u iznosu od 49,68%, u zobi 51,47% i u raži 48,3% što je veći udio nego u drugim istraživanjima i čini krušarice nepovoljnijom biomasom u pogledu izgaranja. Ghaly i Al-taweela (1990.) naveli su 41,59% do 44,57% za ječam, 43,47% do 46,62% za zob te 45,14% do 45,85% za raž. Zhang i sur. (2016.) naveli su znatno niži sadržaj kisika u sve tri krušarice sa 37,46% u ječmu, 41,96% u zobi te 38,06% u raži. Uspoređujući dobivene vrijednosti kisika u promatranim krušaricama i vrijednostima dobivenim u istraživanju Saidur i sur. (2016.) gdje su vršena testiranja na 67 različitih vrsta biomase i dobiveni su udjeli od 35% do 45%, možemo utvrditi da će promatrane žitarice, a naročito zob, nešto brže izgarati i time imati manju ogrjevnu vrijednost.

Dušika u pravilu ima u malim količinama i on ne sudjeluje u procesu gorenja. Smanjuje kvalitetu biomase jer svojim prisustvom smanjuje postotak gorive mase. U pirolizi prelazi u plinovite oblike a pri visokim temperaturama s kisikom tvori otrovne dušiče okside. (Brankov, 2016.) U ovom istraživanju dobiveni su visoki udjeli dušika u sve tri krušarice s obzirom na druga istraživanja provedena na tim krušaricama. Saidur i sur. (2016.) navode da se udjeli dušika u biomasi najčešće kreću u vrijednostima od 0,5% do 1,2% za većinu promatranih kultura. Udio dušika kod ječma u ovom istraživanju iznosio je 1,29%, 1,08% kod raži dok je kod zobi bio nešto viši od uobičajenog s udjelom od 1,55%. Ghaly i Al-taweela (1990.) su naveli sadržaj dušika od 0,2% do 0,82% za ječam, 0,13% do 1,33% za zob i 0,14% do 0,33% za raž. Kod Zhanga i sur. (2016.) postotak dušika u ječmu iznosio je 0,33%, u zobi 1,19% a u raži 0,12%. Od promatranih žitarica, zob ima najveći udio dušika i po tom parametru manju ogrjevnu vrijednost i veću štetnost po okoliš prilikom izgaranja nego druge dvije žitarice.

Sumpor je prisutan u biomasi u vrlo malim količinama. On može biti u organskom obliku i u dva neorganska oblika, sulfatni i piritni. Organski i piritni obliku sumpora je sagoriv dio biomase, dok sulfatni čini dio pepela. Međutim, sagorijevanjem nastaju sumporni oksidi koji zagađuju okoliš stoga je poželjna što manja koncentracija sumpora u biomasi. (Brankov, 2016.). U ovom istraživanju dobiveni su znatno veći udjeli sumpora s obzirom na druga istraživanja o krušaricama. Udio sumpora u ječmu iznosio je 0,29%, u zobi 0,36% te u raži 0,28%. U istraživanju Ghaly i Al-taweela (1990.) udio sumpora iznosio je 0,1% do 0,19% za ječam, 0,05% do 0,16% za zob te 0,07% do 0,09% za raž. Zhang i sur. (2016.) dobili su da je sadržaj sumpora u ječmu 0,085%, u zobi 0,144% te u raži 0,058%. Većina biomase goriva ima sadržaj sumpora manji od 0,2% ali se kreće i do 0,7% (Demirbas, 2004.) stoga je udio sumpora u promatranim krušaricama unutar prihvatljivih vrijednosti te se njihovim izgaranjem neće oslobađati velike količine sumpornog oksida.

6.1.5. Sadržaj fiksiranog ugljika

Fiksirani ugljik je ugljikov ostatak koji je izoliran nakon uklanjanja hlapivih spojeva tijekom pirolize. (Bousdira i sur., 2014). On, uz pepeo, čini kruti ostatak nakon gorenja. (Jurišić i sur., 2015.) Povećanjem fiksiranog ugljika povećava se ogrjevna vrijednost i time kvaliteta biomase. U ovom istraživanju raž je sadržavala najveći udio fiksiranog ugljika sa 14,37%. Fiksirani ugljik u promatranom ječmu iznosio je 10,4% što je manje u usporedbi s rezultatima u drugim istraživanjima ječma u iznosima od 17,28% (Aqsha, 2016.) i 12,51% (Jurišić i sur., 2015.). Istraživana zob je imala skoro jednak udio kao ječam, u iznosu od 10,43%, što je također značajno manji iznos od 18,37% fiksiranog ugljika u istraživanju Aqsha (2016.), ali značajno veći iznos od udjela dobivenog u istraživanju zobi kod Jurišić i sur (2015.) od 5,27%. Jurišić i sur (2016.) su u istraživanju na košticama višnje i trešnje dobili vrijednosti od 15,54% i 16,73%, dok je Nuhbegović (2018.) u istraživanju ljuskica oraha, lješnjaka i badema dobio vrijednosti od 16,76%, 13,06% i 19,01% a Kontek (2016.) u istraživanju energetskih biljaka dobio srednju vrijednost od 11,41%. (Garcia i sur., 2012) navode prihvatljivu razinu fiksiranog ugljika do 20%. Usporedbom s vrijednostima u navedenim istraživanjima, može se zaključiti da će ogrijevne vrijednosti ječma i zobi biti svakako niže od navedenih kultura za razliku od raži koji je po ovom parametru značajno perspektivnija sirovina.

6.1.6. Sadržaj hlapivih tvari

Hlapive tvari predstavljaju paru koja se oslobađa prilikom zagrijavanja biomase. Maseni udio hlapivih tvari ovisi o brzini zagrijavanja te temperaturi do koje se masa zagrijava. (Brankov, 2016.) Goriva s većom koncentracijom hlapivih tvari imaju manju energetska vrijednost (Jurišić i sur., 2015.). Hlapive tvari se sastoje od zapaljivih ugljikovodičnih spojeva, ugljičnog monoksida ili vodika, negorivog sumpornog i ugljičnog dioksida te dušikovih oksida (Kontek 2016.). U navedenom istraživanju dobiven je skoro jedan udio hlapivih tvari u ječmu (73,96%) i raži (73,85%), dok je zob imala nešto manji udio sa 70,71%. Khan i sur. (2009) navode da biomasa općenito ima visok udio hlapivih tvari kojih iznosi od 75% pa čak do 90%. S obzirom na te vrijednosti, promatrane krušarice pokazuju bolja svojstva od prosjeka a također od svojstava raži, zobi i ječma u istraživanjima Jurišić i sur. (2015.) gdje je postotak hlapivih tvari u ječmu iznosio 76,4% i 79,66% u zobi, te Aqsha (2016.) gdje je iznos u ječmu iznosio 75,64% te 74,04% u zobi. Energetske kulture u istraživanju Konteka (2016.) također su pokazale nepovoljni sadržaj hlapivih tvari sa srednjom vrijednošću od 77,58%. Može se zaključiti da su zbog povoljnog sadržaja hlapivih tvari promatrane krušarice dobra sirovina za izravno sagorijevanje.

6.1.7. Lignocelulozni sastav

Sadržaj lignina, zbog svoje ogrjevne vrijednosti, u lignoceluloznom gorivu doprinosi više toplinskoj vrijednosti nego hemiceluloza i celuloza (Saidur i sur.,2010.). Međutim, Jurišić i sur. (2015.) navode kako je za proizvodnju biogoriva druge generacije poželjnija manja količina lignina u biomasi. Francescato i sur. (2008.) navode kako celuloza sadrži 17,2-17,5 MJ/kg, hemiceluloza 16 MJ/kg a lignin 26-27 MJ/kg. U provedenom istraživanju ječma i zobi imali su skoro podjednaki sadržaj lignina sa 13,57% i 13,62% dok je raž imala dosta niži udio sa 8,24%. Saidur i sur.(2010.) naveli da se sadržaj lignina u ječmu kreće od 14% do 15% a u zobi od 16% do 19%, što su nešto veće vrijednosti za ječma te znatno više za zob. Aqsha (2016.) je naveo vrijednosti koje su vrlo slične istraživanim kulturama i to sa udjelom od 13,8% kod ječma i 12,9% za zob.

Hemiceluloza ima nižu toplinsku vrijednost zbog svojeg većeg stupnja oksidacije (Saidur i sur., 2010.). U promatranim kulturama ječma je imao najniži udio hemiceluloze sa 29,71%, zob 30,91% a raž najviše sa 31,88%. Raspon udjela hemiceluloze kod Saidur i sur.

(2010.) iznosio je za ječam 24% do 29% te za zob 27% do 30% što odgovara vrijednostima dobijenim u ovom istraživanju.

Saidur i sur. (201.) navodi da je za proces neposrednog izgaranja poželjan što niži udio te u svom istraživanju navode rezultate za ječam 31% do 34% celuloze te 31% do 37% za zob. U ovom istraživanju dobiven je veći udio od 45, 38% u ječmu, sadržaj u zobi se podudara s rezultatima Saidur i sur.(2010.) s udjelom od 32,13% dok je najveći udio celuloze imala raži (51,97%). Dobiven udio celuloze u promatranom ječmu bio je znatno veći od vrijednosti dobivene u istraživanju Aqsha (2016.) gdje je iznosio 33,8%. Udio celuloze u zobi kod Aqsha (2016.) iznosio je 37,6%, što je veći udio nego u promatranj zobi ovog istraživanja.

6.1.8. Distribucija čestica

Veličina čestica sirovine je važan parametar kvalitete biomase u procesu pirolize jer utječe na stupanj zagrijavanja u reaktoru. Veće čestice (>630 μm) smanjuju stupanj zagrijavanja i povećavaju količinu proizvedenog biougljena, a manje pogoduju razgradnji ugljikovodika s povećanim sadržajem vodika (Jurišić i sur., 2016.). Iz tablice 1. (Strana 25.) je vidljivo da je raspodjela velikih i malih čestica kod raži bila donekle jednaka, dok je kod zobi bila veća zastupljenost manjih čestica i to je rezultiralo manjom količinom dobivenog biougljena. Ječam je zbog veće zastupljenosti velikih čestica proizveo najveću količinu biougljena.

5.1.9. Ogrjevne vrijednosti

Ogrjevna vrijednost je jedna od najvažnijih svojstava biogoriva jer karakterizira njegovu energetska vrijednost. Pomoću nje se izražava količina energije koja se otpušta tijekom potpunog izgaranja jedinice mase goriva (Francescato i sur., 2008.). Gornja ogrjevna vrijednost mjeri toplinu koju proizvodi gorivo uključujući latentnu toplinu isparavanja vode tijekom procesa sagorijevanja, dok niža ogrjevna vrijednost predstavlja iznos proizvedene topline bez latentne vodene pare (Daraban i sur., 2015.) a izračunava se oduzimanjem energije potrebne za isparavanje vlage sadržane u gorivu (Saidur i sur., 2010.). Francescato i sur., (2008.) gornju ogrjevnju vrijednost objašnjavaju kao "razliku specifičnih entalpija između mješavine zraka i goriva te produkata izgaranja, u kojima vlaga, nakon ohlađivanja na istu temperaturu, egzistira u kapljevitom agregatnom stanju". Ovo su najvažniji parametri jer

predstavljaju energiju dobivenu iz biomase i vrijednost njene prerade. Francescato i sur., (2008.) navode da se od biomase od poljoprivrednih ostataka dobiva gorivo ogrjevne vrijednosti 16,5 do 19 MJ/kg, dok Saidur i sur. (2011.) navode raspon od 14-21 MJ/kg standardne energetske vrijednosti biomase. Raž je od promatranih kultura imao najvišu gornju ogrjevnu vrijednost od 17,18 MJ/kg, dok su ječam i zob imale nešto manju, međusobno vrlo sličnu vrijednost od 15,96 MJ/kg (ječam) i 15,89 MJ/kg (zob). Zhang i sur., (2016.) su u svom istraživanju dobili značajnije veće gornje ogrjevne vrijednosti koje su iznosile 21,04 MJ/kg za ječam, 20,6 MJ/kg za zob te 20,08 MJ/kg za raž. Usporedbom navedenih vrijednosti možemo tvrditi da se ispitani raž pokazao kao sirovina sa dobrom ogrjevnom vrijednošću, koji je za 3MJ/kg manje od lignitskih briketa koji se koriste kao izvor energije a imaju ogrjevnu vrijednost od 20,20 MJ/kg (Francescato i sur., 2008.) Zob i ječam su se pokazale kao sirovine slabije ogrjevne vrijednosti, međutim, veće su ogrjevne vrijednosti od vrijednosti drva koje ima 14,40 MJ/kg (Francescato i sur., 2008.). Donja ogrjevna vrijednost uvijek je manja od gornje ogrjevne vrijednosti te predstavlja jedan od temeljnih parametara za klasifikaciju same biomase (Nuhbegović, 2018). Ghaly i Al-taweel (1990.) su dobili približno jednake donje ogrjevne vrijednosti koje su iznosile za ječam od 17-18 MJ/kg, za zob 17-18 MJ/kg te za raž 18 MJ/kg. Te vrijednosti su znatno veće od vrijednosti dobivenih u ovom istraživanju. Donja ogrjevna vrijednost ječma i zobi također je bila neznatna.

6.2. Udjeli biougljena i bioulja

Omjer produkata pirolize, biougljena, bioulja te rezidualnog plina usko je povezan sa sastavom biomase prije pirolize. Pri višim temperaturama u procesu pirolize dolazi do veće razgradnje organske tvari, jačeg oslobađanja hlapivih tvari te konačno, manje količine nastalog biougljena (Crombie i sur.,2013.). U ovom istraživanju koristila se metoda brze pirolize i kao produkt nastala je veća količina biougljena nego bioulja. U ovom istraživanju od slame ječma dodiven je udio biougljena od 44,86% a bioulja 38,12%. Piroliza slame zobi rezultirala je postotkom biougljena od 36,12% i bioulja 29,72%, a raži sa 36,44% biougljena i 34,62% bioulja. U istraživanju Aqsha i sur. (2016.) dobiveni su drugačiji omjeri dobivenog biougljena i bioulja i to 33,51% biougljena i 35,83% bioulja kod ječma te 32,65% biougljena i 40,04% bioulja kod zobi što može biti posljedica temperature na kojoj se vršila piroliza. Jurišić i sur (2015.) su dobili 55,19% biougljena u ječmu te 75,38% u zobi što su značajnije

veći udjeli nego u provedenom istraživanju.

7.3. Sastav biougljena

7.3.1. Sadržaj pepela

Nizak sadržaj pepela jedna je od pretpostavki energetske iskoristivosti biomase. Ogrjevna vrijednost obrnuto je proporcionalna udjelu vlage i koncentraciji pepela. Bousdira i sur. (2014) navode kako je udio pepela značajnije degradirajući čimbenik od udjela vode zbog utjecaja na kvalitetu tj. stupanj izgaranja goriva. Ghaly i Al-taweel (1990.) naveli su da visok sadržaj pepela podrazumijeva potencijal za stvaranje nepoželjnih vezanih naslaga na površinama sagorijevanja goriva. U ovom istraživanju udio pepela u biougljenu ječma iznosio je 13,06%, u raži znatno niže s udjelom od 9,86% dok je biougljen zobi sadržavao značajnije više pepela sa 17,98%. Aqsha (2016.) je u istraživanju dobio udio od 5,52% u biougljenu ječma te 9,15% u biougljenu zobi, a manji udio pepela dobili su i Jurišić i sur. (2015.) kod kojih je udio pepela u biougljenu ječma iznosio 12,64% a u zobi 9,15%. Maulina i Iriansyah (2018.) navode da standardna kvaliteta ugljena treba zadovoljavati udio od maksimalno 10% pepela u ugljenu. Može se zaključiti da je uzorak biougljena promatranog ječma i zobi u ovom istraživanju imao veći udio pepela nego što je poželjno dok je raž bio na granici poželjnog udjela. U istraživanju na biougljenu ljuski oraha, lješnjaka i badema, Nuhbegović (2018.) je dobio udjele pepela od 3,08 %, 2,89 % te 3,59 % što su znatno niži i znatno poželjniji udjeli. Dosta slične vrijednosti dobili su i Jurišić i sur.(2016.) analizom biougljena koštica trešanja (2,79 %) i višanja (3,67 %). S obzirom na dobivene vrijednosti u ovom svojstvu, ječma i zob pokazali su da će zbog većeg udjela pepela biti slabije energetske iskoristive te da će veća količina pepela u njima stvarati nepoželjne vezane naslage na površinama sagorijevanja goriva. (Ghaly i Al-taweel, 1990.) dok se raž u ovom parametru pokazao kao kvalitetna vrsta biougljena. Biougljen zobi se po ovom parametru, od promatranih kultura, pokazao kao gorivo najmanje kvalitete.

7.3.2. Sadržaj koksa

Velika količina koksa u biougljenu predstavlja dobru osobinu kod izgaranja (Jurišić i sur., 2015.) te je poželjan što veći njegov udio. U ovom istraživanju, srednja vrijednost udjela koksa u uzorku biougljena zobi bila je najveća sa 75,44%, dok je kod ječma sadržavao znatno

niži udio koksa sa 58,03%, a raži je prikazala srednju vrijednost od 68,39%. Ove vrijednosti se razlikuju od vrijednosti dobivenih u istraživanju Jurišić i sur. (2015.) gdje je zob sadržavala značajno manji udio koksa sa 51,17%, a vrijednosti za ječam su bile nešto veće, u iznosu od 62,89%. U istom tom radu, Jurišić i sur.(2015.) su istraživali udjele koksa u biougljenu slame pšenice koja je sadržavala 59,93% te slame tritikala s udjelom od 49,69%. Nuhbegović (2018.) navodi vrijednosti od 54,36% , 78,03% i 66,34% za ljuske lješnjaka, oraha i badema. Usporedbom navedenih vrijednosti može se zaključiti da su se sve tri krušarice pokazale dobrom vrstom biougljena za ispitivano svojstvo s tim da se biougljen zobi pokazao najboljim.

7.3.3. Sadržaj fiksiranog ugljika

Niži sadržaj fiksiranog ugljika pretpostavka je bolje energetske vrijednosti biougljena. Jurišić i sur.(2016.) navode da je očekivani udio fiksiranog ugljika u biougljenu poljoprivredne biomase između 50% i 90%. Udio fiksiranog ugljika u biougljenu u ovom istraživanju bio je vrlo sličan kod zobi (57,3%) i kod raži (58,33%), dok je kod ječma iznosio 44,73%. Fiksirani ugljik u istraživanju Aqsha (2016.) iznosio je znatno iše za ječam (69,09%) i nešto više za zob (63,08%) za razliku od Jurišić i sur.(2015.) koji su dobili znatno niže vrijednosti i to u iznosu od 50,25% za ječam te 42,02% za zob. Jurišić i sur. (2015.) su proučavali udio fiksiranog ugljika u biougljenu od deset različitih poljoprivrednih kultura te su im se vrijednosti kretale od 44,39% (ljuska oraha) do 58,90% (koštica nektarine). Vrijednosti promatranih kultura ječma, raži i zobi nalaze se unutar tih spomenutih vrijednosti, čime se može zaključiti da je udio fiksiranog ugljika u njima standardnih, zadovoljavajući vrijednosti, s time da je ječam pokazao najbolje karakteristike kao biougljen s obzirom na ovo svojstvo.

7.3.4. Sadržaj hlapivih tvari

Goriva s većom koncentracijom hlapivih tvari imaju manju energetska vrijednost a u biogorivima dobivenim iz poljoprivredne biomase očekivani udjeli su u rasponu od 0% do 40% (Jurišić i sur., 2015.). Od promatranih kulturabiougljen zobi imao je značajnije najniži udio hlapivih tvari sa 24,88%. Malo niži udio hlapivih tvari u zobi dobio je Aqsha(2016.) s udjelom od 20,18%, dok je za ječam dobio 23,14% što je značajno niže od rezultata za ječam u ovom istraživanju (41,64%). Za raž je dobivena srednja vrijednost od 30,85%. Jurišić i sur. (2015.) u svom istraživanju dobili su značajno veći udio hlapljivih tvari kod ječma u iznosu od

37,11%, te kod zobi od 48,83%. Jurišić i sur. (2015.) u istraživanju na deset različitih poljoprivrednih kultura dobili su raspon udjela hlapivih tvari od 39,45% (koštica nektarine) do 53,56% (ljuska oraha). Uspoređujući te i vrijednosti dobivene u ovom istraživanju može se zaključiti da su sve tri vrste imale prihvatljiv udio hlapivih tvari, s time da je zob imala daleko najpovoljniji udeo i po ovome parametu, najvišu energetska vrijednost.

7.3.5. Ogrjevne vrijednosti

Ogrjevna vrijednost biougljena dobivenog pirolizom iz drvnih ostataka iznosi 20 – 30 MJ/kg. Te vrijednosti možemo usporediti sa ogrjevnom vrijednošću fosilnog ugljena koja iznosi 28-40 MJ/kg (Jurišić, 2016.). Saidur i sur. (2011.) navode da se standardne energetske vrijednosti biougljena kreću od 23 do 28 MJ/kg. Dobivene vrijednosti iz biougljena istraživanih krušarica imale su veću ogrjevnu vrijednost nego li je to imala ulazna sirovina pa ih to čini boljim energentom po jedinici mase. Ogrjevne vrijednosti biougljena ječma i zobi bile su približne sa 25,07 MJ/kg (gornja) i 23,76 MJ/kg (donja) za ječam te 25,65 (gornja) i 24,34 MJ/kg (donja) za zob. Biougljen raži imao je najveću ogrjevnu vrijednost s iznosom od 28,18 MJ/kg (gornja) i 26,87 MJ/kg (donja) i time je potvrdio posliježetvene ostatke raži kao izvrsnom sirovinom za proizvodnju biougljena. Sve tri vrste biougljena pokazale su zadovoljavajuću razinu ogrjevne vrijednosti. Ako ih usporedimo s vrijednostima koje su dobili Jurišić i sur (2015.) za ječam (25,35 MJ/kg) i zob (25,7 MJ/ kg) vidjet ćemo da se vrijednosti značajno ne razlikuju iako su se drugi parametri nekih svojstava značajno razlikovali.

8. ZAKLJUČAK

U ovom istraživanju provedene su analize biomase posliježetvenih ostataka zobi, ječma i raži s ciljem utvrđivanja potencijala za proizvodnju energije postupcima izravnog sagorijevanja te njenog pirolitičkog izgaranja. Posliježetveni ostaci ozimog ječma Jarilo, ozime raži Petkus te jare zobi Zvolen pokazale su se kao kulture dobrog potencijala u dobivanju energije izravnim izgaranjem, zadovoljavajuće energetske vrijednosti, ali s povećanim nepoželjnim komponentama (udio dušika i sumpora). Procesom pirolize, posliježeteni ostaci zobi, ječma i raži konvertirane su u visoko vrijedne izvore energije, biougljen i bioulje. Vrijednosti dobivene u ovom istraživanju djelomično se podudaraju sa drugim istraživanjima vršenim na ovim kulturama.

Na temelju provedenog istraživanja može se zaključiti sljedeće:

- Biomasa posliježetvenih ostataka raži analizom svojstava pokazala se, u usporedbi s drugim kulturama, najkvalitetnijom kulturom za izravno izgaranje.
- Biomasa posliježetvenih ostataka ječma, u usporedbi s drugim kulturama, potencijalno predstavlja kulturu s najvišim prinosom biougljena u procesu pirolitičkog izgaranja.
- Biougljen posliježetvenih ostataka raži pokazao se kao gorivo najviše energetske iskoristivosti među analiziranim vrstama.
- Biomasa ječma i zobi pokazala se također kao vrijedna i ekološki prihvatljiva sirovina za proizvodnju energije, kao i biougljen dobiven od tih sorti.
- Razlozi odstupanja dobivenih vrijednosti u ovom i u drugim priloženim istraživanjima mogu biti posljedica različitih vrsti promatrane sorte, uvjeta pirolize, starosti biljke ili uvjeta uzgoja.

9. LITERATURA

1. Aqsha, A. (2016.). Study of the Pyrolysis of Straw Biomass for Bio-oil Production and its Catalytic Upgrading. University of Calgary.
2. Bajpai, P. (2016.). Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production. SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability, DOI 10.1007/978-981-10-0687-6_2.
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 CO₂ neutral energy source. *Collegium Antropologicum*, 38(1), 85-90.
4. Bousdira, K., Nouri, L., Legrand, J., Bafouloulou, Y., Abismail, M., Chekhar, H, Babahani, M. (2014.). An overview of the chemical composition of phoenicicole biomass fuel in Guerrara oasis. *Revue des Energies Renouvelables* 14: 99 – 108.
5. Crombie, K., Mašek, O, Sohi, S.P., Brownsort, P., Cross, A. (2013.). The effect of pyrolysis conditions on biochar stability as determined by three methods. *GCB Bioenergy*. 5: 122–131.
6. Daraban, A.E., Jurcoane, S., Voicea, I., Voicu, G. (2015.). *Miscanthus Giganteus* Biomass for Sustainable Energy in Small Scale Heating Systems. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*. 6: 538 – 544.
7. Demirbas, A. (2004). Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in energy and combustion science*, 30(2), 219-230.
8. Dhyani, V., Bhaskar, T. (2017.) A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy xxx* (2017) 1-22.
9. Dizdarević, A. (2017.) Projektiranje postrojenja i opreme za skladištenje žitarica. Fakultet strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.
10. Domingues, R.R., Trugilho, P.F., Silva, C.A., de Melo, I.C.N.A., Melo, L.C.A., Magriotis, Z.M., Sanchez-Monedero, M.A. (2017.). Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits. *Plos one*. 12 (5): e0176884.

11. Francesato, V., Antonini, E., Bergorni, L.Z. (2012.) Priručnik o gorivima iz drvene biomase. Regionalna energetska agencija Sjeverozapadne Hrvatske.
12. 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.
13. Ghaly AE, Al-taweel A (1990) Physical and thermochemical properties of cereal straws. *Energy Source* 12: 131–145.
14. Glithero, N.J., Wilson, P., Ramsden, S.J. (2013.). Straw use and availability for second generation biofuels in England. *Biomass Bioenergy*. 55: 311-321.
15. Grubor, M., Krička, T., Voća, N., Jurišić, V., Bilandžija, N., Antonović, A., Matin, A. (2015.) Iskoristivost slame žitarica za proizvodnju zelene energije. *Krmiva* 57, Zagreb 2:63-68.
16. Hodak, M. (2015.) Tehnologija proizvodnje zobi (*Avena sativa* L.) . Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.
17. 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.
18. Huang, Y., Chiueh, P., Lo, S. (2016.) A review on microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Sustainable Environment Research*. 26(3): 103-109.
19. 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.
20. Khan, J. A., Haneef, S. (2011). Antibacterial properties of punic granatum peels.
21. Komala H. P., Devi Prasad A. G. (2016.). Biomass: A key source of energy in rural households of Chamarajanagar district. *Applied Science Research*. 7(1):85-89.
22. Kontek, M. (2016.) Pirolitička svojstva važnijih poljoprivrednih energetskih kultura. Diplomski rad. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
23. Krička, T., Jurišić, V., Matin, A., Bilandžija, N., Antonović, A. (2016). Mogućnosti pretvorbe i iskorištenja ostataka poljoprivredne biomase nakon procesa pirolize. 51st Croatian and 11th International Symposium on Agriculture, Opatija, 485-488.
24. Maulina, S., Iriansyah, M. (2018.). Characteristics of activated carbon resulted from pyrolysis of the oil palm fronds powder. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 309 012072.

25. Nuhbegović, M. (2018.). Usporedba svojstava produkata pirolize ljuski važnih orašastih plodova. Diplomski rad. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
26. Paradžik, M. (2014.) Biljne droge u porodici trava. Prirodoslovno – matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
27. Plazonić, I., Barbarić-Mikočević, Ž., Antonović, A. (2016.) Chemical Composition of Straw as an Alternative Material to Wood Raw Material in Fibre Isolation. *Drvna industrija*. 67 (2): 119- 125.
28. Pronyk C, Mazza, G. (2010) Fractionation of triticale, wheat, barley, oats, canola, and mustard straws for the production of carbohydrates and lignins. *Bioresour Technol* 106: 117–124.
29. Rapčan, I. (2014.) Bilinogojstvo- sistematika, morfologija i agroekologija važnih ratarskih kultura. Diplomski rad. Poljoprivredni fakultet u Osijeku.
30. Rehraha, D., Reddye, M.R., Novak, J.M., Bansode, R.R., Schimmel, K.A., Yu, J., Watts, D.W., Ahmedna, M. (2014.). Production and characterization of biochars from agricultural by-products for use in soil quality enhancement. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 108:301-109.
31. Saidur, R., Abdelaziz, E.A., Demirbas, A., Hossain, M.S., Mekhilef, S. (2011.) .A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15: 2262–2289.
32. Voća, N. (2016). Energetska iskoristivost biomase i biogoriva u poljoprivredi 2. Interna skripta Zavoda za Poljoprivrednu tehnologiju, skladištenje i transport. Agronomski fakultet. Zagreb.
33. Yaman, S. (2004). Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management*. 45: 651-671.
13. Grd, M. (2017.). Godišnji izračun emisije CO₂ iz elektrolučnog postupka proizvodnje čelika. Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
34. Zafar, S. (2018.) Overview of Biomass Pyrolysis. *BioEnergy consult*.
35. Zhang, Y., Ghaly, AE, Li, B. (2014.). Influences of Physical and Thermochemical Properties on the Exergy of Cereal Straws. *J Fundam Renewable Energy Appl* 4: 134. doi: 10.4172/2090-4541.1000134.
36. <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WEO2015SpecialReportonEnergyandClimateChange.pdf> (pristupljeno 22. kolovoza 2018.)
37. <http://www.consilium.europa.eu/en/policies/climate-change/timeline/> (pristupljeno 23. kolovoza 2018.)

38. https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_en (pristupljeno 23. kolovoza 2018.)
39. http://www.europarl.europa.eu/ftu/pdf/hr/FTU_2.5.2.pdf (pristupljeno 22. rujna 2018.)
40. <https://www.agroklub.com/sortna-lista/zitarice/raz-101/> (pristupljeno 22. rujna 2018.)
41. <https://www.savjetodavna.hr/adminmax/publikacije/Agrotehnikajecam512017.pdf> (pristupljeno 23. rujna 2018.)