

Mogućnosti korištenja industrijskih ostataka važnijeg koštuničavog voća procesom pirolize u svrhu dobivanja energije

Lendler, Matko

Master's thesis / Diplomski rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Agriculture / Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:204:303721>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-20**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

**MOGUĆNOSTI KORIŠTENJA INDUSTRIJSKIH
OSTATAKA VAŽNIJEG KOŠTUNIČAVOG
VOĆA PROCESOM PIROLIZE U SVRHU
DOBIVANJA ENERGIJE**

DIPLOMSKI RAD

Matko Lendler

Zagreb, srpanj, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

Diplomski studij:
Agroekologija-Agroekologija

**MOGUĆNOSTI KORIŠTENJA INDUSTRIJSKIH
OSTATAKA VAŽNIJEG KOŠTUNIČAVOG
VOĆA PROCESOM PIROLIZE U SVRHU
DOBIVANJA ENERGIJE**

DIPLOMSKI RAD

Matko Lendler

Mentor: doc.dr.sc. Vanja Jurišić

Zagreb, srpanj, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

**IZJAVA STUDENTA
O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI**

Ja, Matko Lendler, JMBAG 0178089332, rođen 19. lipnja 1992. u Karlovcu, izjavljujem da sam samostalno izradio diplomski rad pod naslovom:

Mogućnosti korištenja industrijskih ostataka važnijeg koštuničavog voća procesom pirolize u svrhu dobivanja energije

Svojim potpisom jamčim:

- da sam jedini autor ovoga diplomskog rada;
- da su svi korišteni izvori literature, kako objavljeni tako i neobjavljeni, adekvatno citirani ili parafrazirani, te popisani u literaturi na kraju rada;
- da ovaj diplomski rad ne sadrži dijelove radova predanih na Agronomskom fakultetu ili drugim ustanovama visokog obrazovanja radi završetka sveučilišnog ili stručnog studija;
- da je elektronička verzija ovoga diplomskog rada identična tiskanoj koju je odobrio mentor;
- da sam upoznat s odredbama Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu (Čl. 19).

U Zagrebu, dana _____

Potpis studenta / studentice

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

IZVJEŠĆE

O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA

Diplomski rad studenta **Matka Lendlera**, JMBAG 0178089332, naslova

Mogućnosti korištenja industrijskih ostataka važnijeg koštuničavog voća procesom pirolize u svrhu dobivanja energije

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____, dana _____.

Povjerenstvo:

potpisi:

1. Doc. dr. sc. Vanja Jurišić
2. Doc. dr. sc. Ana Matin
3. Doc. dr. sc. Jelena Gadže

Zahvala

Veliku zahvalnost dugujem svojoj mentorici doc. dr. sc. Vanji Jurišić koja mi je ustupila svu potrebnu literature i pomogla svojim savjetima pri izradi diplomskog rada te imala strpljenja i vremena za moje brojne upite.

Veliko hvala i mag. ing. agr. Mateji Grubor na trudu, izdvojenom vremenu i pomoći koju mi je pružila u laboratoriju prilikom provedenih istraživanja.

I na kraju, najveće hvala mojoj obitelji, kolegama s fakulteta i mojoj djevojci, koji su za vrijeme cijelog mog studiranja bili uz mene i pružali mi veliku pomoć i podršku.

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

Sadržaj

1. Uvod.....	1
1.1 Cilj istraživanja.....	3
2. Pregled literature	4
2.1 Obnovljivi izvori energije.....	4
2.2 Biomasa	6
2.3 Breskva, marelica i šljiva.....	9
2.3.1 Uzgoj breskve.....	9
2.3.2 Uzgoj marelice	11
2.3.3 Uzgoj šljive	12
2.4 Procesi pretvorbe biomase u energiju.....	14
2.4.1 Termokemijski procesi	14
2.4.2 Piroliza i produkti pirolize.....	15
3. Materijali i metode	19
3.1 Materijali	19
3.2 Metode	19
3.2.1 Sadržaj vode	20
3.2.2 Sadržaj pepela	20
3.2.3 Sadržaj koksa.....	20
3.2.4 Ukupni ugljik, vodik, dušik i sumpor.....	21
3.2.5 Fiksirani ugljik	21
3.2.6 Hlapive tvari.....	22
3.2.7 Lignocelulozni sastav	22
3.2.8 Ogrjevna vrijednost	23
3.2.9 Piroliza	24
4. Rezultati i rasprava.....	25

4.1	Rezultati analiza sastava biomase, koštica šljive, breskve i marelice	25
4.2	Rezultati analize udjela produkata pirolize, bioulja i biougljena	35
4.3	Rezultati analiza sastava pirolizom dobivenog biougljena.....	36
4.4	Mogućnosti proizvodnje biougljena koštica breskve, šljive i marelice u Republici Hrvatskoj	41
5.	Zaključak	43
6.	Popis literature.....	45

Sažetak

Matko Lendler

Mogućnosti korištenja industrijskih ostataka važnijeg koštuničavog voća procesom pirolize u svrhu dobivanja energije

Dobivanje energije iz biomase jedan je od najperspektivnijih načina dobivanja energije putem obnovljivih izvora. Organski je otpad iz poljoprivredne, šumarske i prehrambene industrije moguće putem različitih procesa pretvorbe pretvoriti u visokovrijedna kruta, tekuća i plinovita biogoriva. Koštice breskve, marelice i šljive kao nusproizvodi prehrambene industrije predstavljaju potencijalno kvalitetnu sirovinu za jedan od takvih procesa.

Cilj je ovoga rada bio istražiti mogućnosti iskorištavanja koštica šljive, marelice i breskve za proizvodnju energije i proizvoda dodane vrijednosti putem procesa pirolize. Proces je to termalne razgradnje organske tvari pri temperaturama višim od 400°C i bez prisutnosti kisika.

Prije provedbe samog procesa pirolize analizirani su pripremljeni i osušeni uzorci koštica breskve sorte "*Redhaven*", marelice "*Goldrich*" i šljive "*Čačanska rodna*". Provedene su analize sadržaja vode, pepela, koksa, hlapivih tvari i fiksiranog ugljika, utvrđeni su lignocelulozni sastav, sadržaj ukupnog ugljika, vodika, dušika i sumpora te su određene gornja i donja ogrjevna vrijednost sirovine. Nakon provedenih analiza i procesa pirolize utvrđen je udio dobivenog biouglja i biougljena čija su svojstva i sadržaj potom detaljnije analizirani.

Nakon svih provedenih analiza potvrđeno je da koštice breskve, marelice i šljive mogu poslužiti kao vrlo dobre sirovine za dobivanje energije putem procesa pirolize.

Summary

Matko Lendler

Possibilities of utilization of industrial waste of important drupe fruit by the process of pyrolysis for the purpose of obtaining energy

Producing energy from biomass is one of the most promising ways of obtaining energy from renewable sources. Organic waste from agricultural, wood, and food industry is suitable for transformation into valuable solid, liquid and gaseous biofuels. Peach, apricot and plum pits are byproducts of the food industry and as such represent potentially valuable materials for transformation into biofuel.

The aim of this study was to investigate the efficiency of plum, apricot and peach pits in energy production through process of pyrolysis. It is a process of thermal decomposition of organic matter under temperatures exceeding 400 degrees Celsius and without oxygen.

Dried pit samples from *Redhaven* peach, *Goldrich* apricot and *Čačanska rodna* plum had been analyzed before the pyrolysis has been performed. This analysis included determination of moisture content, ash, coke, volatile substances and fixed carbon. Total carbon, hydrogen, nitrogen and sulfur contents as well as lignocellulosic composition were determined and the higher and lower heating values were determined. After the analysis and pyrolysis were conducted, the content of biooil and biochar was calculated. Further analysis of biochar properties was also undertaken.

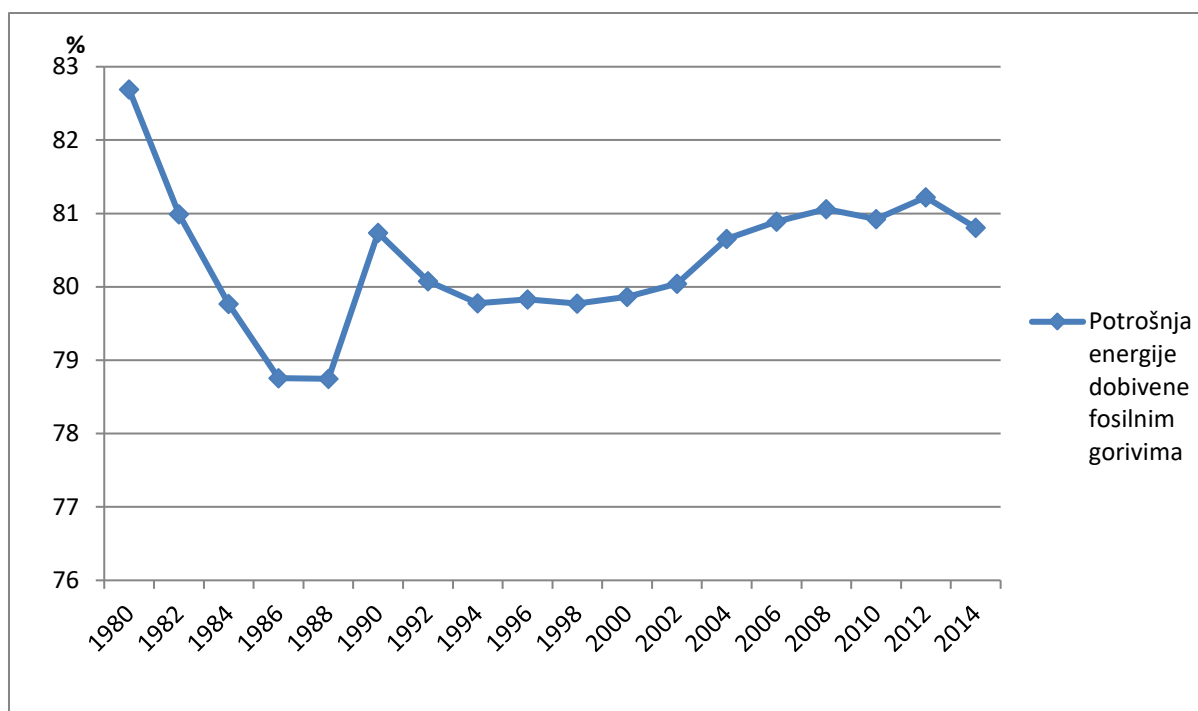
After all the analyses have been performed it is confirmed that apricot, peach and plum pits can serve as valuable raw materials for energy production through the process of pyrolysis.

1. Uvod

Od kada postoji čovjek postoji i njegova potreba za energijom. U počecima čovječanstva jedini su izvori energije koje je čovjek koristio bili drvena biomasa, snaga vlastitih mišića te snaga prvih pripitomljenih životinja. Drvo kojega je u prirodi bilo u izobilju koristilo mu je za paljenje i održavanje vatre koja mu je pružala svjetlost i toplinu prijeko potrebnu za preživljavanje u ondašnjim uvjetima. S vremenom i s ciljem olakšavanja izvršavanja svakodnevnih dužnosti čovjek počinje koristiti druge izvore energije, prije svega snagu vjetra i vode. Egipćani i narodi bliskog istoka počinju izrađivati brodove s jarbolima i jedrima pogonjenima vjetrom, a u Mezopotamiji se prvi puta javljaju mlinovi na vjetar te kotači za navodnjavanje pokretani vodenim tokom. Svi se navedeni izvori energije danas smatraju obnovljivima i bili su jedini izvori energije sve do industrijske revolucije i izuma parnog stroja sredinom 18. stoljeća.

Industrijska revolucija bila je prvi pravi pokretač upotrebe ugljena (Voća, 2015). Oko 1800. godine čovječanstvo je počelo većinu energije dobivati od ugljena iskopanog iz zemlje. Oko 1900. ljudi su počeli bušiti zemljinu površinu u potrazi za naftom i prirodnim plinom. Do 1950-ih ta su fosilna goriva gotovo u potpunosti zamijenila sve starije izvore energije osim snage vode. Fosilna goriva, ugljen, nafta i plin se uz nuklearnu energiju smatraju neobnovljivim izvorima energije jer ih čovječanstvo troši puno brže nego što nastaju i njihove je rezerve s vremenom moguće u potpunosti iscrpiti. Fosilna goriva čine oko 86% globalne potražnje za primarnom energijom koja se postupno povećava (Abas i sur., 2015). Globalna potrošnja energije dobivene iz neobnovljivih izvora prikazana je na slici 1.

Očite prednosti neobnovljivih izvora energije su: konstantnost, bolja mogućnost prilagodbe potrebama, uskladištenja i transporta u prirodnom obliku, manje investicije za izgradnju postrojenja za njihovo dobivanje, pretvorbu i uporabu te pogon i održavanje. Najvažniji su ipak razlozi njihovog većeg iskorištavanja do sada: veće tehničke mogućnosti i bolja ekonomska opravdanost (Šljivac i Šimić, 2009). Konvencionalni izvori energije bazirani na nafti, ugljenu i prirodnom plinu dokazali su se kao vrlo efektivni pokretači ekonomskog napretka, ali istovremeno onečišćuju okoliš i negativno utječu na ljudsko zdravlje (Herzog i sur., 2001).



Slika 1. Prikaz potrošnje energije dobivene fosilnim gorivima (postotak od ukupne potrošnje energije) u svijetu

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

Osim same činjenice da su neobnovljivi, odnosno da će se njihove zalihe kad tad iscrpiti, prijetnja koju predstavljaju za naš planet nikako nije zanemariva i pridaje joj se sve više pažnje. U kemijskom sastavu goriva, ugljik je jedan od osnovnih elemenata, njegov udio u gorivu iznosi i do 95%. Prilikom izgaranja, ugljik se veže s kisikom i odaje znatne količine toplinske energije. Spajanjem kisika i ugljika nastaje ugljikov dioksid (CO_2) koji odlazi u atmosferu. Ugljikov je dioksid jedan od stakleničkih plinova koji uzrokuju efekt staklenika i globalno zagrijavanje te posljedično tome podizanje svjetske razine mora (Voća, 2015).

Sedamdesetih i osamdesetih godina prošlog stoljeća bilo je nekoliko kriza vezanih uz fosilna goriva koje su imale i ekonomske i političke posljedice. Sve veće onečišćenje okoliša uzrokovano korištenjem fosilnih goriva i svijest o potrebi za održivim načinima gospodarenja, uz probleme koji su se pojavili u poljoprivredi, dovelo je do spoznaje da je potrebno razvijati i koristiti obnovljive izvore energije, što je ključni čimbenik budućih strategija razvitka (Čakija, 2007).

Obnovljivim izvorima energije smatraju se svi oni izvori čije se zalihe s vremenom obnavljaju prirodnim procesima barem onolikom brzinom kolikom ih čovječanstvo troši. Najvažniji su oblici obnovljivih izvora energije: vodene snage, biomasa, energija Sunca, geotermalna energija i energija vjetrova. Dobivanje energije iz biomase jedan je od

najperspektivnijih načina dobivanja energije putem obnovljivih izvora. Ono ima veliki potencijal za proizvodnju energije diljem svijeta. Biomasa koja se koristi za dobivanje tako zvane bioenergije dolazi iz uzgoja energetske kulture namijenjenih za proizvodnju energije, ili pak iz ostataka i otpada nastalog tijekom prerade i proizvodnje usjeva i hrane, te iz drvne i šumarske industrije (Herzog i sur., 2001). Sva se biomasa, pa tako i koštice koje su ostatak iz prehrambene industrije može iskoristiti za direktno dobivanje energije spaljivanjem same sirovine. Drugi je pak način dobivanja energije iz biomase putem proizvoda dodane vrijednosti, odnosno biogoriva poput biougljena i bioulja. Ona se dobivaju iz biomase pomoću različitih procesa pretvorbe među kojima je i piroliza. U ovome radu naglasak je na mogućnostima korištenja koštica važnijeg koštuničavog voća putem pirolize u svrhu dobivanja energije. Korištene su koštice breskve (*Prunus persica*), marelice (*Prunus armeniaca*) i šljive (*Prunus domestica*), voćaka koje imaju dugogodišnju tradiciju uzgoja u Hrvatskoj i Europi. Analiziran je sastav te ogrjevna vrijednost pirolizom dobivenog biougljena kako bi se odredila kvaliteta i primjenjivost toga goriva budućnosti.

1.1 Cilj istraživanja

Cilj ovoga rada je istražiti mogućnosti iskorištavanja koštica šljive, marelice i breskve za proizvodnju energije i proizvoda dodane vrijednosti, prvenstveno biougljena i bioulja putem procesa pirolize.

2. Pregled literature

2.1 Obnovljivi izvori energije

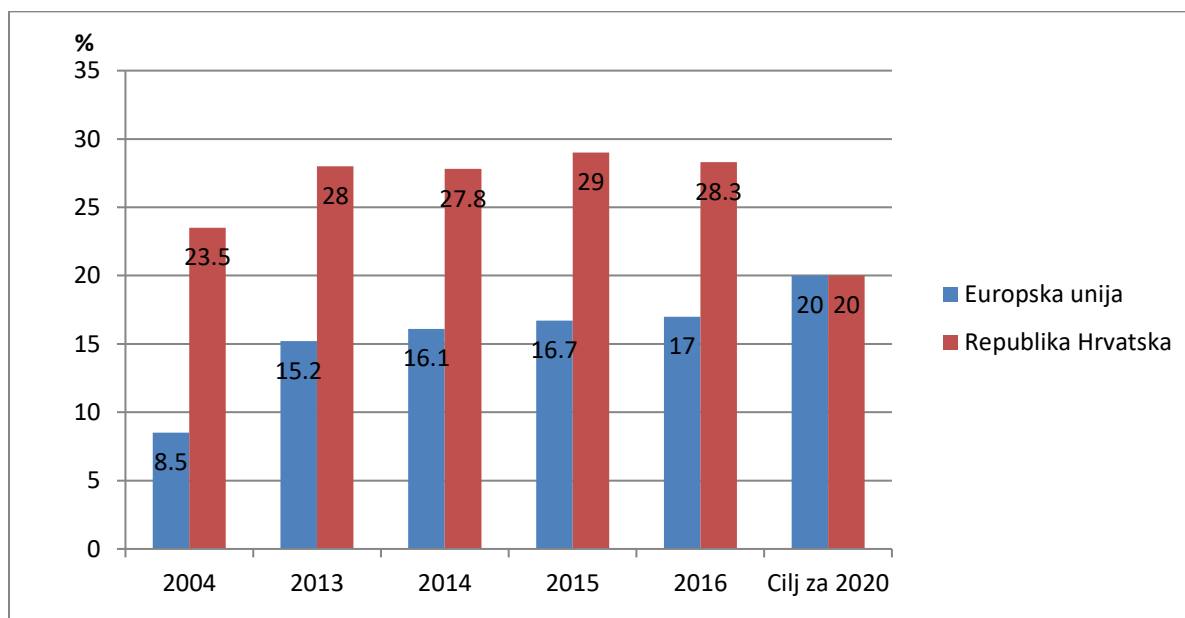
Cijene nafte, prirodnog plina i svih drugih konvencionalnih oblika energije u posljednjih su nekoliko desetljeća u velikom porastu, a samo u posljednjih osam godina taj je porast bio veći od 400%. To utječe na razvoj tehnologija koje efikasnije koriste energiju, ali i na iskorištavanje onih oblika energije čije korištenje do sada nije -zbog cijene- bilo ekonomski isplativo (Ivanović, 2007). Ovdje se prije svega misli na obnovljive izvore energije koji se u hrvatskom "Zakonu o energiji" definiraju kao: "izvori energije koji su sačuvani u prirodi i obnavljaju se u cijelosti ili djelomično, posebno energija vodotoka, vjetra, neakumulirana sunčeva energija, biodizel, biomasa, bioplin, geotermalna energija itd." Treba reći da je njihove zalihe moguće iscrpiti ako se troše neracionalno i brže nego što se obnavljaju, ali ako se iskorištavaju mudro i racionalno zalihe obnovljivih izvora energije mogu trajati zauvijek za ljudsko poimanje vremena.

Obnovljivi izvori energije trenutno zadovoljavaju oko 15-20% ukupne svjetske potrebe za energijom, ali njihov potencijal je puno veći od toga. Prema Herzog i sur. (2001) obnovljivi izvori energije imaju potencijal da višestruko zadovolje svu potrebu za energijom na svjetskoj razini. Unatoč stalnim naporima da se poveća efikasnost uporabe energije svjetska potreba za energijom neprestano raste. Prema Johansson i sur. (1992), obnovljivi bi izvori energije uz odgovarajuću potporu mogli ispunite rastuće potrebe za energijom i to po nižim cijenama nego što bi to mogli konvencionalni, tj. neobnovljivi izvori energije. Johansson i sur. (1992) također navode kako bi do sredine 21. stoljeća obnovljivi izvori energije mogli pokrivati tri petine svjetskog tržišta električnom energijom te dvije petine tržišta gorivima.

Sama činjenica da su obnovljivi izvori energije praktički neiscrpivi te da imaju neizmjeran potencijal zadovoljavanja svjetske potrebe za energijom pridaje im veliko značenje i daje im veliku prednost nad neobnovljivim izvorima energije. Voća (2016) kao osnovne prednosti obnovljivih izvora energije ističe: obnovljivost u smislu mogućnosti dugoročnog razvoja i korištenja, niski ili gotovo nikakvi varijabilni troškovi te općenito mali utjecaj na okoliš. Osim navedenoga, buduće iskorištavanje i uvođenje obnovljivih izvora energije moglo bi potaknuti otvaranje novih radnih mjesta te regionalni i održivi razvoj.

Kako postoje njihove brojne prednosti, postoje i nedostaci. Obnovljivi izvori energije imaju uglavnom male mogućnosti efektivnog iskorištavanja, imaju nisku energetska koncentraciju, većina ih nije prikladna za direktnu potrošnju (s izuzetkom drva) te ih većina trenutno nije ekonomski konkurentna klasičnim neobnovljivim izvorima (Voća, 2016). Dio obnovljivih izvora energije nije moguće uskladištiti i transportirati u prirodnom obliku, a dio jest. One koje nije moguće uskladištiti treba iskoristiti u trenutku kad se pojave ili ih pretvoriti u neki drugi oblik energije (Šljivac i Šimić, 2009).

Europska je unija 2001. godine usvojila Direktivu o obnovljivim izvorima (2001/77/EC), ona predstavlja obvezu za zakonodavstva zemalja-članica EU, u smislu povećanja udjela obnovljivih izvora u proizvodnji električne energije. Prijedlog Direktive ima cilj uspostaviti ukupan udio od 20% udjela obnovljivih izvora energije u ukupnoj energetska potrošnji i minimalan udio od 10% zastupljenosti biogoriva u prijevozu unutar EU. Europsko vijeće za obnovljivu energiju (EREC) postavilo je scenarij da obnovljiva energija 2040. godine čini gotovo polovinu ukupne potrošnje energije u Europskoj uniji. Prema tome udio obnovljivih izvora energije u ukupnoj potrošnji energije u EU trebao bi se povećati sa 13% 2001. na 47,7% 2040. godine. U istom tom vremenskom periodu zastupljenost obnovljivih izvora u proizvodnji električne energije trebala bi se povećati sa 19% na 82%.



Slika 2. Zastupljenost (%) obnovljivih izvora energije u ukupnoj potrošnji energije u EU i RH

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

Prijelaz na obnovljive izvore energije postaje sve vjerojatnija opcija jer cijene solarnih panela i sustava za pretvorbu energije vjetra konstantno i značajno padaju u zadnjih tridesetak godina dok cijene nafte i plina nastavljaju oscilirati (Herzog i sur., 2001). Istraživanje i analize koje su proveli Foster i sur. (2017) ukazuju na to da bi smanjenje potrebe za fosilnim gorivima uzrokovano uvođenjem obnovljivih izvora energije vrlo vjerojatno bilo mnogo manje nego uvedena količina obnovljive energije. Unatoč tome, uvođenje obnovljivih izvora energije moglo bi znatno utjecati na cijene i tržište fosilnih goriva. Iz toga bi razloga bilo preporučljivo i vrlo važno da se prije uvođenja obnovljivih izvora energije razmotri kakav bi to imalo utjecaj na cijene fosilnih goriva koja danas uvelike dominiraju proizvodnjom energije.

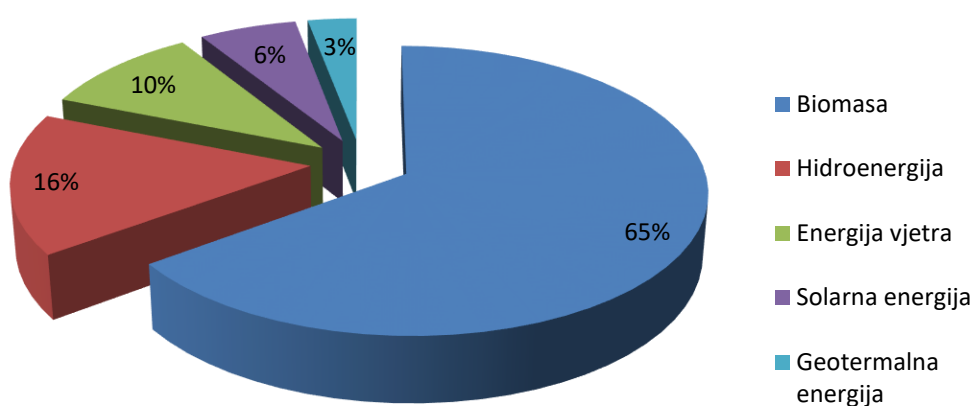
2.2 Biomasa

Od svih obnovljivih izvora energije, biomasa je jedan od onih kojima se u zadnje vrijeme pridaje najveća pažnja i zanimanje. Obećavajući je to izvor "zelene" energije koji se danas često i mnogo promovira te subvencionira (slika 3). 2012. godine biomasa je predstavljala četvrti najveći izvor energije, odmah nakon nafte, plina i ugljena, iz nje se proizvodilo oko 14% ukupne potrebe za energijom s tendencijom rasta u razvijenim zemljama (Garcia i sur., 2012). U zemljama u razvoju, na biomasu otpada oko jedna trećina ukupne potrošnje primarne energije, dok u najsiriromašnijim zemljama zastupljenost biomase dostiže čak 90% od ukupne potrošnje energije (Herzog i sur, 2001.) Unatoč značajnom potencijalu biomase za proizvodnju energije, Republika Hrvatska biomasom pokriva samo mali dio potreba za energijom, a time znatan dio prirodnog bogatstva ostaje neiskorišten (Sušnik i Benković, 2007).

Voća (2016.) biomasu definira kao sve biorazgradive tvari biljnog i životinjskog podrijetla, dobivene od otpada i ostataka poljoprivredne i šumarske industrije. Biomasu stvaraju biljke pretvarajući sunčevu energiju putem fotosinteze u biljni materijal i ona prema McKendry (2002) uključuje svu kopnenu i vodenu vegetaciju te sav organski otpad. Uključuje razne prirodne i prerađene materijale, kao što su drvenaste i biljne kulture, otpad iz drvne industrije, energetske usjeve, poljoprivredne i industrijske ostatke, stari papir, komunalni otpad, trave, otpad od prerade hrane, životinjski otpad, vodeno bilje i alge itd. (Krička i sur., 2017). Prema McKendry-u (2002.) postoje četiri glavna tipa biomase a to su: drvenaste biljke, zeljaste biljke/trave, vodeno bilje i životinjski izmet.

Neovisno o tome o kojem je tipu biomase riječ, ona je uvijek pretežno sačinjena od četiri elementa, ugljika, vodika, kisika i dušika. Sadrži i sumpor, ali u puno manjim količinama. Kemijska struktura i glavne organske komponente u biomasi iznimno su važne za razvoj procesa kojima se proizvode biogoriva i ostale kemikalije. Njene glavne organske komponente čine celuloza, hemiceluloza i lignin (Yaman, 2003). Ugljikovodični su to spojevi nastali iz CO₂ i vode putem procesa fotosinteze. Njome se pretvara manje od 1% raspoloživog sunčevog zračenja u kemijsku energiju vezanu u navedenim biljnim spojevima (McKendry, 2002).

Tu je pohranjenu energiju u biljnom materijalu, odnosno biomasi moguće osloboditi i iskoristiti na brojne načine. Izravno sagorijevanje biomase u svrhu dobivanja toplinske energije poznato je od pamtivijeka, ali ta metoda dobivanja energije više nije tako popularna jer biomasa sadrži previše vlage za stabilno izgaranje. Osim toga, za dobivanje male količine energije potrebna je velika količina odnosno volumen biomase što predstavlja ekonomski nedostatak. Iz tog se razloga biomasa najčešće pomoću različitih procesa pretvorbe konvertira u kruta, tekuća ili plinovita goriva koji se kasnije mogu upotrijebiti za daljnju proizvodnju energije. Biokemijski i termokemijski procesi najčešći su procesi pretvorbe, ali o njima će biti više riječi u idućim poglavljima. Baxter (2005) kao najučinkovitiji način iskorištavanja biomase, ali i vrlo efektivan način smanjivanja emisija CO₂ iz termoelektrana na ugljen ističe simultano sagorijevanje biomase i ugljena u takvim postrojenjima.



Slika 3. Zastupljenost pojedinih vrsta obnovljivih izvora energije u ukupnoj potrošnji od 196 724 TOE energije dobivene iz obnovljivih izvora, podaci za EU-28 2013. godine
(Izvor: http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Main_Page)

Glavna prednost u korištenju biomase kao izvora energije su obilni potencijali koje ne čine samo u tu svrhu zasađene biljne kulture već i otpadni materijali u poljoprivrednoj i prehrambenoj industriji (Šljivac i Šimić, 2009). Osim toga, biomasa i njezini produkti dovoljno su slični fosilnim gorivima tako da je moguća njihova direktna zamjena (Sušnik i Benković, 2007). Prilikom sagorijevanja biomase i njenih produkata dolazi do manje emisije štetnih plinova i otpadnih tvari u usporedbi sa fosilnim gorivima. Opterećenje atmosfere s ugljikovim dioksidom prilikom korištenja biomase može biti jednako nuli ako se iskorištena biomasa stalno nadomješta sadnjom nove, jer CO₂ koji se oslobađa pri izgaranju biva apsorbiran putem fotosinteze od strane novo zasađene biomase. Korištenje biomase omogućava i zapošljavanje, povećanje lokalne i regionalne gospodarske aktivnosti te ostvarivanje dodatnog prihoda u poljoprivredi, šumarstvu i drvenoj industriji kroz prodaju biogoriva (Šljivac i Šimić, 2009). Glavni je nedostatak biomase što njena proizvodnja zahtijeva velike površine, time se riskira pretvaranje prirodnih staništa u površine pod monokulturom što bi negativno utjecalo na bioraznolikost flore i faune, osim toga moguće je zagađivanje tla i voda što predstavlja prijetnju za sigurnost opskrbe hranom i zdravlje ljudi. Problem pri iskorištavanju biomase predstavlja i periodičnost nastajanja te visoke cijene prikupljanja, skladištenja i transporta.

Nedvojbeno je da biomasa kao obnovljivi izvor energije ima veliki potencijal i predstavlja gorivo budućnosti. Prema predviđanjima Međuvladinog panela za klimatske promjene (IPCC) biomasa će do sredine 21. stoljeća zadovoljavati oko jedne trećine globalne potrebe za energijom, u zemljama u razvoju čak do pola ukupne potrebe za energijom. Prema istim predviđanjima, dvije će trećine biomase dolaziti sa plantaža energetske usjeva visokih prinosa koje će prekrivati gotovo 400 milijuna hektara. Field i sur. (2007.) navode kako je uz rastući interes za iskorištavanje biomase od ključne važnosti prepoznati i rizike koji s njime dolaze, navode kako bi masovno iskorištavanje biomase za energiju moglo dovesti do ugrožavanja sigurnosti hrane i pojačati negativne klimatske promjene.

2.3 Breskva, marelica i šljiva

Breskva, marelica i šljiva spadaju u skupinu koštuničavog voća. Plodovi im se sastoje od kože (ljuske), mesnatog usplođa i jedne koštice unutar koje se nalazi sjemenka. Koštuničavo voće sadrži oko 83 do 85% vode, oko 1% proteina, vrlo malo masti, oko 0,2 do 0,5% i različitu količinu ugljikohidrata. Količina ugljikohidrata ovisi o vrsti i sorti, a obično se kreće od 12% u breskvi do 17% u crvenoj slatkoj trešnji. Kalorijska vrijednost na 100g svježeg voća im se kreće od 47 kcal do 71 kcal. Koštuničavo se voće uzgaja diljem svijeta te ima široku primjenu u domaćinstvu i prehrambenoj industriji.

2.3.1 Uzgoj breskve

Breskva (*Prunus persica* L.) najviše se uzgaja u Aziji i Europi, pretežito na Mediteranu. Potječe iz Kine koja je ujedno i najveći svjetski proizvođač, u Europi su najveći proizvođači Italija, Grčka, Španjolska i Francuska. To je voćna vrsta koja je najtraženija u svježem stanju ljeti, a s obzirom da postoji širok asortiman sorata po vremenu dozrijevanju, moguća je neprekidna potrošnja tijekom ljeta (Krpina i sur., 2004).

Breskve se uglavnom uzgajaju u umjerenom pojasu s dva tipa klime: kontinentalna klima s oborinama u razdoblju od svibnja do listopada, koje su nedovoljne u odnosu na temperature, i sredozemna klima s vlažnim zimama i toplim suhim ljetima. Od ekoloških uvjeta, na rast i razvoj breskve najviše utječu temperatura zraka i oborine. Krpina i sur. (2004.) navode kako kritične temperature za breskvu u tijeku dubokog zimskog mirovanja iznose od -20 do -24 C°, za pupove u otvaranju od -0,7 do -5,5 C°, za otvorene cvjetove od -1,1 do -3,5 C°, a za zametnute plodove -1,1 do -2,2 C°. Voda kao drugi ograničavajući faktor za intenzivan uzgoj breskve najpotrebnija je tijekom kasnog proljeća i ljeta, odnosno u vrijeme intenzivnog rasta mladica i plodova te diferencijacije cvjetnih pupova. Za uspješan uzgoj nasada breskvi najpovoljniji su laki tipovi tala koja imaju mrvičastu strukturu, poput pjeskovito ilovastih tala sa niskim nivoom podzemnih voda, poželjna pH reakcija tla iznosi 6,0 - 7,0.

Breskva se cijepi na podlogama više vrsta voćaka: breskve, badema, hibrida breskve i badema, šljive i marelice. U proizvodnji breskvi primjenjuju se sljedeći uzgojni oblici: kotlasta krošnja, pravilna i nepravilna palmeta s kosim granama te u novije vrijeme slobodna i poluslobodna palmeta. Poluslobodni uzgojni oblik bez armature, koji se ubraja u plošne

uzgojne oblike preporuča se jer voćka ranije stupa u rodnošć, veći je prirod u prvim godinama, manji su troškovi investicijskog ulaganja i troškovi proizvodnje. Za uspješno održavanje nasada i maksimiziranje prirod oblikovanje krošnje provodi se u prvoj, drugoj i trećoj godini uzgoja. Tijekom uzgoja provodi se jesenska obrada tla na dubini 25-30 cm (naoravanje), zatim proljetno odoravanje, kultivacija tanjuračom ili kultivatorom tokom ljeta te suzbijanje korova herbicidima (Krpina i sur., 2004). Kako bi voćke usvojile potrebne količine najvažnijih biogenih elemenata, dušika, fosfora i kalija preporuča se gnojidba KAN-om ili NPK gnojivima.

Sorta *Redhaven* (slika 4) čije su koštice korištene u ovom radu, podrijetlom je iz SAD-a i standardna je sorta sortimenta svih zemalja gdje se uzgajaju breskve. Stablo je srednje bujno i vrlo rodno. Plod je osrednje krupan, okruglasto ovalnog oblika sa zaobljenim ili lagano ispupčenim vrhom. Kožica ploda umjereno je dlakava, žute je boje, pokrivena na većini površine crvenom bojom. Kako bi se postigla željena obojenost ploda potrebna je jaka rezidba (Olsen, 2002). Meso ploda žute je boje, a crveno u blizini koštice, čvrsto je i otporno na manipulaciju tokom berbe i sortiranja do prijevoza. *Redhaven* spada u kalanke što znači da se koštica lako odvaja od mesa ploda. To je poželjno svojstvo za bilo kakvu preradu ploda, osobito ako se iskorištava i koštica koja u tom slučaju nema puno ostataka mesa ploda na sebi. Medin (1998.) navodi da je u Hrvatskoj vodeća sorta u svim krajevima.



Slika 4. Plodovi breskve *Redhaven*

(Izvor: <https://womacknursery.com>)

2.3.2 Uzgoj marelice

Marelica (*Prunus armeniaca L.*) potječe iz sjeveroistočne Kine, odakle je prenijeta u središnju Aziju, Iran, Malu Aziju, Kavkaz, Siriju i Istočnu Europu (Krpina i sur., 2004). U Europi se najviše uzgaja na Mediteranu, a Italija je najveći proizvođač. Ima vrlo važno mjesto u ljudskoj prehrani te se može konzumirati kao svježe, sušeno ili prerađeno voće (Gezer i sur., 2011).

Marelica najbolje uspijeva u umjerenom pojasu, može se uzgajati sjevernije od breskve i otpornija je na niže temperature nego breskva. Tijekom dubokog zimskog mirovanja može izdržati do $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ s manjim oštećenjem, cvjetovi podnose temperature od $-1,1$ do $-5,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, dok su za mlade plodove kritične temperature $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kod marelice je problem to što rano cvate i to često dovodi do smrzavanja cvjetova i mladih plodova u slučaju kasnih mrazova. Marelica vrlo dobro podnosi visoke temperature tijekom ljetnih mjeseci i prilično je otporna na sušu, zbog toga je proširena u aridnom i semiaridnom području na dubokim tlima koja dobro gospodare vodom. Najbolje uspijeva na dubokim, dobro dreniranim tlima koja sadrže 60 do 65% sitnog i krupnog pijeska i 35 do 40% praha i gline. Ne podnosi alkalna ni jako kisela tla, za nju su najprikladnija slabo kisela do s slabo alkalna tla s najmanje 2 do 3% humusa.

Izbor podloge za marelicu ovisi o sorti, o tlu na kojem se planira uzgoj te o ekološkim uvjetima. Podloge se mogu podijeliti u generativne (sjemenjaci različitih vrsta i sorata marelica, vinogradarske breskve, badem, šljiva) i vegetativne (klonovi raznih vrsta šljiva i hibridi između breskve i badema). Što se tiče izbora uzgojnog oblika, marelica se uzgaja na različite načine. Oblik pravilne vaze, piramidalne krošnje, oblik pravilne palmete s kosim granama, oblik slobodne palmete te oblik vretenastog grma najčešći su uzgojni oblici u komercijalnim voćnjacima marelica (Krpina i sur., 2004).

U ovome radu analizirane su koštice sorte *Goldrich* (slika 5). Tradicionalna je to sorta marelice koja je razvijena u SAD-u. Stablo je osrednje bujnosti i rodnosti. Plod je duguljast, krupan do vrlo krupan. Kožica ploda je intenzivno narančaste boje s mjestimičnim rumenilom, meso ploda je narančasto, čvrsto, sočno, ugodne arome i okusa (Krpina i sur., 2004). Sorta je kalanka kao i breskva *Redhaven* što znači da se koštica lako odvaja od mesa ploda.



Slika 5. Plodovi marelice sorte *Goldrich*

(Izvor: <https://www.nogalfruits.es>)

2.3.3 Uzgoj šljive

Šljive pripadaju rodu *Prunus* i dijele se na Europske vrste šljiva (*Prunus domestica* L.), Japanske (*P. salicina*, *P. simonii*, *P. ussuriensis*) i Sjeverno američke vrste (*P. americana*, *P. nigra*). Voćna je to vrsta koja se danas uzgaja na svim kontinentima osim na Antarktici. Od svih navedenih vrsta, najveći značaj u svijetu ima *Prunus domestica* L. koja potječe iz područja između Južne europa, Male azijske, Kavkaza i Kaspijskog jezera (Botu i sur. 2012). Njen se plod koristi u ljudskoj prehrani u svježem, sušenom i prerađenom stanju te se koristi za proizvodnju žestokih pića. Hrvatska ima, po statistici, velik broj stabala šljiva, no urod je malen zbog ekstenzivnog uzgoja. S druge se pak strane intenzivnim uzgojem postižu visoki i izjednačeni prirodi i time se osigurava isplativost ove dosad u Hrvatskoj najzapuštenije kulture (Krpina, 2004).

Za razliku od drugih voćnih vrsta, šljiva je manje zahtjevna glede ekoloških uvjeta, zadovoljava se i lošijim tlom i oštrijom klimom. Tijekom dubokog zimskog mirovanja podnosi apsolutne minimalne temperature, čak i ispod $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. U fazi otvaranja cvjetnih pupova, cvjetovi mogu pozepti na temperaturi od -1 do $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, a u fazi cvatnje pozeba se očekuje na temperaturama od $-0,5$ do $-2,2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Mali plodovi su najosjetljiviji, stradavaju pri temperaturama od $-0,5$ do $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Što se tiče oborina, kritična granica za uzgoj šljive je 600

mm oborina godišnje, ali ta količina ovisi o nekoliko čimbenika, prije svega o rasporedu oborina, o značajkama tla te o temperaturama u tijeku vegetacije. Za uzgoj šljiva najpogodnija su duboka, propusna, lagana, humusna tla bogata fosforom i kalijem, pH reakcije 6,0-7,5 (Krpina i sur., 2004). Kao i breskva i marelica, šljiva se može uzgajati u različitim uzgojnim oblicima. U prirodi najviše naginje piramidalnom uzgojnom obliku, ali ako ju prepustimo prirodnom razvitku, u većini slučajeva rezultat neće biti zadovoljavajući. Prema Krpini i sur. (2004) uzgojni oblik koji joj najviše odgovara i koji se najlakše može ostvariti u praksi je piramidalna krošnja.

Čačanska rodna (slika 6) čije su koštice upotrijebljene u ovom radu srpska je sorta, križanac sorte *Stanley* i sorte *Bistrice*. Jedna je od najrodnijih i najstabilnijih sorti šljive. Srednje je bujna sorta, rano ulazi u rod i obilno rodi. Zbog velikog potencijala rodnosti obavezna je jaka rezidba. Samooplodna je, dozrijeva krajem kolovoza. Plod je krupan, ovalnog oblika, tamno plave kože s izraženom maškom. Meso ploda je sočno, slatko i aromatično. Plodovi su pogodni za sušenje, preradu i potrošnju u svježem stanju. Kalanka je što znači da se meso ploda lako odvaja od koštice.



Slika 6. Plodovi *Čačanske rodne*
(Izvor: <http://www.institut-cacak.org>)

2.4 Procesi pretvorbe biomase u energiju

Biomasa može biti pretvorena u korisne oblike energije putem više različitih načina i procesa. Čimbenici koji utječu na izbor procesa pretvorbe biomase u energiju su: vrsta i dostupna količina sirovine, željeni oblik energije, način upotrebe dobivene energije, okolišne norme, ekonomske mogućnosti i dr. Najčešće su željeni oblik energije i dostupnost određene vrste sirovine presudni za odabir procesa (McKendry, 2002). U većini slučajeva odabir pada na termokemijske ili biokemijske procese pretvorbe. U biokemijske procese ubrajaju se mikroba (anaerobna) digestija i fermentacija kojima se iz biomase dobivaju etanol i metan (Balat, 2006). Ta se vrsta procesa pretvorbe biomase najčešće koristi za biomasu sa velikim sadržajem vode (Saidur i sur., 2011). Najčešće korišteni termokemijski procesi su neposredno izgaranje, piroliza i gasifikacija, oni će biti detaljnije opisani u idućim poglavljima.

2.4.1 Termokemijski procesi

Termokemijskim se procesima u uvjetima kontrolirane temperature i dovoda kisika te uz dodatak katalizatora biomasa pretvara u pouzdanije i praktičnije "nosače" energije, tj. biogoriva. Biogoriva pohranjuju veću količinu energije po jedinici volumena i time smanjuju cijenu transporta ili pak imaju bolje karakteristike izgaranja u usporedbi sa sirovinom, a to im omogućava upotrebu u motorima s unutarnjim izgaranjem i plinskim turbinama (Sharma i sur., 2014). Brown (2011.) kao prednosti termokemijskih procesa pretvorbe biomase navodi sljedeće:

- mogućnost dobivanja širokog spektra različitih goriva
- širok raspon materijala koji se mogu preraditi tim putem
- nije potrebna sterilizacija uređaja koji se koriste u pretvorbi
- mogućnost sagorijevanja lignina što nije slučaj s drugim metodama

Neposredno izgaranje biomase označava gorenje, odnosno potpunu oksidaciju svih njenih gorivih sastavnica uz stalni dotok kisika. Pritom nastaju vrući plinovi temperature 800-1000 °C koji se mogu iskoristiti za grijanje prostora ili dobivanje električne energije. Problem je to što se ti plinovi ne mogu uskladištiti već moraju biti procesirani odmah i na licu mjesta. Moguće je neposredno izgaranje bilo koje vrste biomase, ali u praksi je to izvedivo samo za biomasu sa sadržajem vlage manjim od 50%, osim ako biomasa nije prije osušena (McKendry, 2002). Ta se metoda dobivanja energije iz biomase i sličnih materijala

komercijalno primjenjuje diljem svijeta. Tehnologija je komercijalno pristupačna i predstavlja minimalan rizik za investitore (Bridgwater, 2003). Klasičan primjer izravnog sagorijevanja je grijanje kućanstava sagorijevanjem ogrjevnog drva u pećima i otvorenim kaminima. Dobivanje energije na taj način vrlo je neefikasno, ali tehnološki napredak doveo je do razvoja složenih i poboljšanih sustava za grijanje koji su automatizirani, imaju katalitičke čistače plinova i koriste standardizirano gorivo poput peleta (Faaij, 2006).

Gasifikacija predstavlja pretvorbu biomase u zapaljivu mješavinu plinova putem djelomične oksidacije biomase pri visokim temperaturama, najčešće u rasponu od 800-900°C. Izmjenom uvjeta u kojima se proces odvija moguće je utjecati na sadržaj sintetiziranog plina. Sam proces odvija se u zatvorenim ili otvorenim rasplinjačima koji mogu raditi u uvjetima atmosferskog ili višeg tlaka. Koncentracija energije dobivenog plina obično je manja od 5,6 MJ/m³, što je vrlo malo u usporedbi sa prirodnim plinom koji sadrži 38 MJ/m³ (Sharma i sur., 2014). Dobiveni sintetizirani plin niske kalorijske vrijednosti može biti iskorišten izravnim sagorijevanjem ili kao gorivo u plinskim motorima i plinskim turbinama, osim toga može poslužiti kao sirovina za dobivanje drugih kemijskih produkata, na primjer metanola (McKendry, 2002). Demirbas (2003.) za plinove proizvedene gasifikacijom u rasplinjačima, dobiva rezultate gornje ogrjevne vrijednosti od 300-400 Btu/scf (11,18-14,9 MJ/m³) što je značajno više od rezultata dobivenih u radu Sharma i sur., 2014.

U ovom je radu za pretvorbu biomase u produkte dodane vrijednosti, biougljen i biouglje korišten proces pirolize koji će biti opisan u zasebnom poglavlju.

2.4.2 Piroliza i produkti pirolize

Riječ piroliza dolazi od grčkih riječi "pyro" što znači vatra i riječi "lysis" koja znači dekompoziciju, tj. razgradnju. Piroliza označava proces termalne razgradnje organske tvari bez prisutnosti kisika. Prema Saidur i sur. (2011) to je zapravo relativno spora kemijska reakcija koja se događa pri relativno niskim temperaturama kako bi se biomasa pretvorila u korisnije biogorivo poput plina bogatog ugljikovodicima ili kruti ostatak bogat ugljikom. Proces pirolize organske tvari je vrlo kompleksan te se sastoji od različitih simultanih i sukcesivnih reakcija koje se odvijaju tijekom zagrijavanja organske tvari u reaktivno neutralnom okruženju. Termalna razgradnja organske tvari u biomasi započinje pri temperaturama od 350-550°C i nastavlja se odvijati sve do maksimalnih temperatura od 700-800°C bez prisutnosti zraka odnosno kisika (Fisher i sur., 2002). Kako se organska tvar

razgrađuje, dio se njezinog sadržaja oslobađa u obliku para, a drugi dio ostaje kao kruti ostatak (biougljen). Za vrijeme hlađenja para, polarne molekule i molekule velike molekularne mase se kondenziraju i nastaje tekući produkt pirolize, bioulje, hlapivi spojevi male molekularne mase ostaju u plinovitoj fazi i čine sintetski plin (Laird i sur., 2009). Dobiveni biougljen, bioulje i sintetski plin glavni su produkti pirolize. Njihovi konačni udjeli ovise o čimbenicima poput veličine čestica u materijalu i temperaturi samog procesa (Jurišić i sur., 2017).

Ovisno o uvjetima u kojima se provodi, Babu (2008) i Jahirul i sur. (2012) pirolizu dijele u tri kategorije: konvencionalnu ili sporu, brzu i "flash" pirolizu. Prema njima, te se tri vrste pirolize razlikuju po temperaturi, brzini zagrijavanja, vremenu potrebnom za izgaranje, veličini čestica biomase itd. Promjena udjela različitih produkata pirolize u ovisnosti o samim uvjetima provedbe procesa prikazana je u tablici 1.

Tablica 1. Tri vrste procesa pirolize i njezini produkti (Jahirul i sur., 2012)

Proces pirolize	Vrijeme potrebno za izgaranje (s)	Brzina zagrijavanja (K/s)	Veličina čestica (mm)	Temperatura (K)	Udio pojedinog produkta (%)		
					Ulje	Ugljen	Plin
Spora	450-550	0.1-1	5-50	550-950	30	35	35
Brza	0.5-10	10-200	<1	850-1250	50	20	30
"Flash"	<0.5	>1000	<0.2	1050-1300	75	12	13

Vidljivo je kako veće temperature, veća brzina zagrijavanja, duže vrijeme izgaranja i veća usitnjenost čestica koje karakteriziraju "flash" pirolizu pogoduju stvaranju veće količine bioulja (75%), dok spori proces pirolize rezultira dobivanjem veće količine biougljena (do 35%).

Biougljen je visoko ugljični kruti proizvod pirolize koji može biti iskorišten kao gorivo za dobivanje energije (slika 7). Njegova je toplinska vrijednost usporediva s onom dobivenom iz lignita i koksa (Lee i sur., 2013). Laird i sur. (2009) navode kako može biti iskorišten za proizvodnju toplinske energije u većini sustava koji trenutno koriste pulverizirani ugljen. Sadržaj sumpora u biougļjenu je nizak te stoga prilikom njegova spaljivanja u većim industrijskim postrojenjima nije potrebna tehnologija za uklanjanje štetnih SO_x plinova. Emisije NO_x plinova pri njegovom spaljivanju slične su onima prilikom spaljivanja ugljena i zahtijevaju sličnu tehnologiju za njihovo smanjivanje.

Procesom pirolize moguće je dobiti 12-35% biougljena, najveći utjecaj na njegov prinos imaju temperatura samog procesa te vrsta biomase koja se koristi u procesu. Prema Jindo i sur. (2014) ta dva čimbenika snažno utječu i na same fizikalno kemijske karakteristike biougljena, a one pak utječu na njegovu kvalitetu kao poboljšivača tla.

Naime, biougljen osim što može biti iskorišten kao gorivo, može poslužiti i kao sredstvo za povećanje produktivnosti tala. Biougljen često predstavlja iznimno veliku površinu za prihvaćanje korisnih mikroorganizama koji kataliziraju procese koji između ostalog smanjuju gubitke dušika u tlu te povećavaju pristupačnost biljnih hranjiva. Ugljik u biougljenu ne opskrbljuje biljke hranjivima direktno, no poboljšava strukturu tla te mogućnost zadržavanje vodu u tlu, povećava pristupačnost drugih biljnih hranjiva, smanjuje kiselost i toksičnost aluminija za biljno korijenje i mikroorganizme tla (Winsley, 2007).

Osim u ulogama poboljšivača tla i goriva, Lehmann i Joseph (2009) proizvodnju biougljena vide i kao dobar instrument za ublažavanje klimatskih promjena te zbrinjavanje otpada.



Slika 7. Biougljen (Izvor: <https://www.chardirect.com/>)

Bioulje je kompleksni tekući proizvod pirolize, homogena je to mješavina organskih spojeva ($75\pm 80\%$) i vode (oko $20\pm 25\%$). Bioulje se također spominje kao pirolizirana tekućina biomase, pirolizirano ulje ili bio-sirovo ulje, tamno smeđe boje, tekućina slobodnog toka s oštrim ili dimnim mirisima (Krička i sur., 2017). Sadrži širok spektar kemijskih spojeva i funkcionalnih grupa poput kiselina, aldehida, ketona, ugljikohidrata, furana, pirana, alkohola, aromatskih spojeva, estera, etera itd. Njegova svojstva i sastav, kao što je slučaj i kod biougljena uvelike ovise o uvjetima u kojima se provodi piroliza i o vrsti biomase iz koje se dobiva. Prema Jahirul i sur. (2012), pirolizom je moguće dobiti udio od 30 do 75% bioulja. Dobiveno bioulje sadrži pet do dvadeset puta više energije od volumno iste količine biomase koja je korištena u pirolizi.

Ono ima potencijal da bude zamjena komercijalnim fosilnim gorivima, ali još uvijek postoje neke prepreke za to. Bioulja u usporedbi s fosilnim gorivima imaju vrlo velik sadržaj vode u sebi, a to je loše svojstvo prilikom zapaljenja. Organske kiseline u bioulju djeluju korozivno na uobičajene konstrukcijske metale, a čvrste čestice u bioulju (biougljen) mogu blokirati ubrizgače goriva ili erodirati lopatice turbina. Osim toga, s vremenom je moguće da zbog reaktivnosti nekih komponenti dođe do formiranja velikih molekula što rezultira velikom viskoznošću i sporijim izgaranjem (Oasmaa i Czernik, 1999).

Unatoč navedenim negativnim svojstvima, bioulje se može koristiti kao industrijsko gorivo u industrijskim kotlovima prilagođenim za tu vrstu goriva. Bioulje, iako nije prikladno kao transportno gorivo, može biti unaprijeđeno u sintetičko gorivo i biti zamjena za dizel.

Sintetski plin kao treći produkt pirolize predstavlja nekondenzirajuće plinove koji su u osnovi mješavina vodika i ugljikovog monoksida, ali najčešće sadrže i metan, ugljikov dioksid, vodenu paru i nekoliko hlapivih organskih spojeva niske molekularne mase. Njegova je ogrjevna vrijednost u usporedbi sa prirodnim plinom niska, ali moguće ga je iskoristiti u različite svrhe, jedna od njih je proizvodnja električne energije (Laird i sur., 2009).

3. Materijali i metode

3.1 Materijali

U istraživanju su korištene koštice šljive (sorta *Čačanska rodna*), marelice (sorta *Gold Rich*) i breskve (sorta *Redhaven*) pri čemu je svaki uzorak uzet s jedne od ukupno tri lokacije u Zagrebačkoj županiji. Pojedini uzorak uzorkovan je s više stabala iz jednog voćnjaka. Svi su uzorci koštica prije analiza osušeni prirodnim putem te usitnjeni na laboratorijskom mlinu (slika 8) (IKA Analysentechnik GmbH, Njemačka) na manje čestice. Nakon usitnjavanja na laboratorijskom mlinu provedeno je prosijavanje u sito tresilici (EN 15149-2:2010).



Slika 8. Laboratorijski mlin

3.2 Metode

Istraživanje je provedeno u rujnu 2017. godine. Sve su analize osim utvrđivanja lignoceluloznog sastava provedene u laboratoriju Zavoda za poljoprivrednu tehnologiju, skladištenje i transport Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Lignocelulozni sastav uzoraka je utvrđen na Šumarskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

3.2.1 Sadržaj vode

Prije određivanja sadržaja vode svi su uzorci osušeni u sušnici na temperaturi od 105°C tijekom 4 sata, odnosno osušeni su do konstantne mase. Sadržaj vode u uzorcima određen je utvrđivanjem razlike između mase uzorka prije i poslije sušenja sukladno standardnoj metodi CEN/TS 14774-2:2009. Analiza je za sve uzorke provedena u tri ponavljanja, vaganjem oko 30 grama uzorka.

3.2.2 Sadržaj pepela

Sadržaj pepela u uzorcima određen je utvrđivanjem razlike između mase uzorka prije i poslije izgaranja u mufolnoj peći (Nabertherm Controller B170, Njemačka) na temperaturi od 550°C tijekom 4 sata, odnosno do konstantne mase, sukladno standardnoj metodi CEN/TS 14775:2009. Analiza je za sve uzorke provedena u tri ponavljanja, vaganjem oko 35 grama uzorka prije izgaranja.

3.2.3 Sadržaj koksa

Sadržaj koksa je određen utvrđivanjem razlike u masi uzorka prije i poslije izgaranja u mufolnoj peći (Nabertherm Controller B170, Njemačka) (slika 9) pri temperaturi od 900°C u trajanju od 5 minuta, sukladno standardnoj metodi za određivanje koksa (CEN/TS 15148:2009). Analiza je za sve uzorke provedena u tri ponavljanja odvagom oko 35 grama uzorka u porculanske lončice prije stavljanja u mufolnu peć.



Slika 9. Mufolna peć

3.2.4 Ukupni ugljik, vodik, dušik i sumpor

Određivanje ukupnog ugljika, vodika, dušika i sumpora, provedeno je metodom suhog spaljivanja na Vario, Macro CHNS analizatoru (slika 12) (Elementar Analysensysteme GmbH, Njemačka) 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.

Ukupni kisik dobiven je računski:

$$\text{Kisik (\%)} = 100 - \text{C (\%)} - \text{H (\%)} - \text{N (\%)} - \text{S (\%)}$$

Analize su provedene u tri ponavljanja.

3.2.5 Fiksirani ugljik

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

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

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

Analize su provedene u tri ponavljanja.

3.2.6 Hlapive tvari

Uz sadržaj pepela i vode, sadržaj hlapivih tvari u gorivu predstavlja jedan od ključnih parametara za određivanje kvalitete krutih goriva poput biougljena. Hlapive tvari predstavljaju one komponente goriva koje se oslobađaju ovisno o tlaku para i temperaturi. Pojam tlaka para koristi se najviše za opisivanje težnje tekućine ili krutine da hlapi. Što je tlak pare određene tvari pri nekoj temperaturi viši, to je vrelište niže, odnosno tvar lakše hlapi. Poznato je da biomasa u usporedbi sa fosilnim gorivima sadrži mnogo više hlapivih tvari (do 90% ovisno o uzorku, prema Khan i sur., 2009.), zbog toga su biogoriva lako zapaljiva čak i u uvjetima niskih temperatura.

Sadržaj hlapivih tvari određen je računski (HRN EN 18123:2015) na sljedeći način:

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

$$\text{Hlapive tvari (\%)} = \text{Sagorive tvari (\%)} - \text{Cfix (\%)}$$

Analize su provedene u tri ponavljanja.

3.2.7 Lignocelulozni sastav

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

3.2.8 Ogrjevna vrijednost

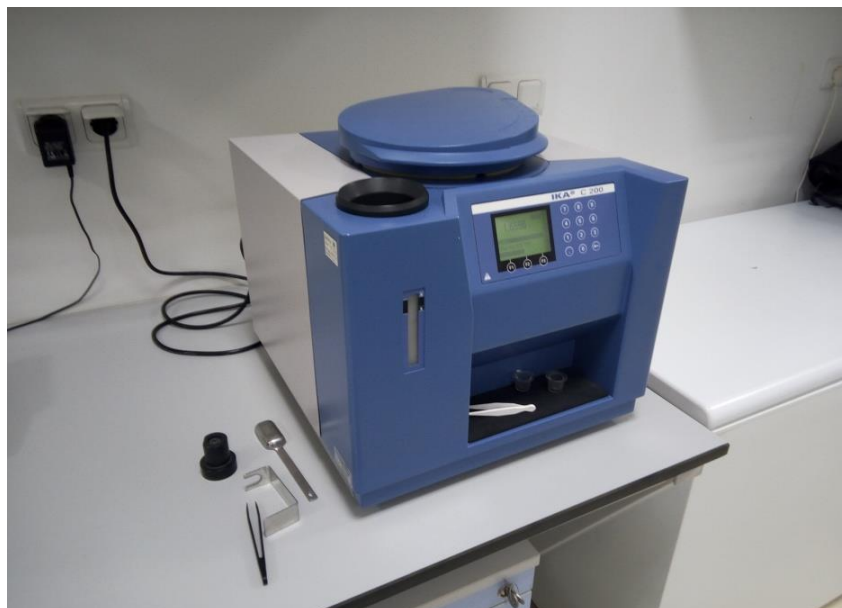
Gornja je ogrjevna vrijednost (H_g) utvrđena korištenjem standardne ISO metode (HRN EN 14918:2010) pomoću adijabatskog kalorimetra IKA C200 ANalysentechnik GmbH, Njemačka (slika 10). U kvarcnu posudicu kalorimetra odvagano je oko 0.75 grama uzorka koji je potom spaljen u kalorimetru. Analiza je na svim uzorcima provedena u dva ponavljanja korištenjem IKA C200 programskog paketa kalorimetra.

Donja je ogrjevna vrijednost (H_d) utvrđena računski pomoću formule:

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

Pri čemu je: * Energija potrebna za isparavanje vode

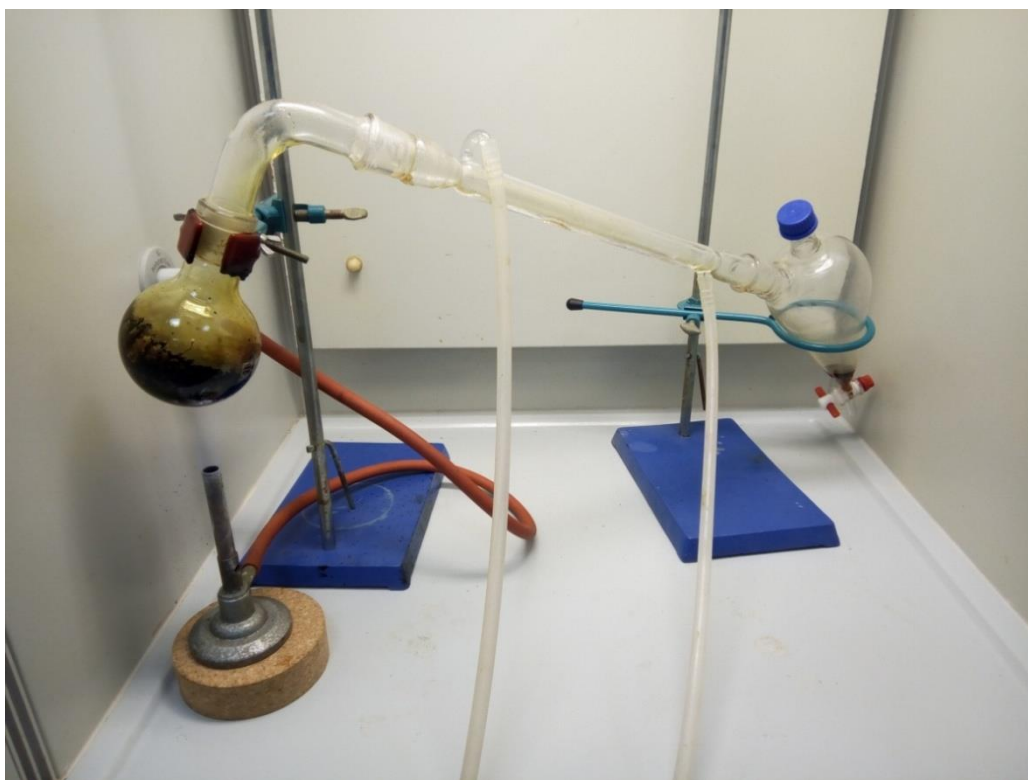
** Odnos molekularne mase između H_2O i H_2



Slika 10. Adijabatski kalorimetar

3.2.9 Piroliza

Nakon svih prethodno navedenih analiza uzorci koštica breskve, marelice i šljive podvrgnuti su procesu pirolize pri temperaturi od oko 400°C. Za pirolizu je korišteno 20 grama uzorka veličine čestica 630µm. Proces je proveden u laboratorijskom digestoru koristeći osnovno laboratorijsko stakleno posuđe za pirolizu: tikvicu (u kojoj se nalazio uzorak), Leibigovo hladilo, lijevak za sakupljanje i odlijevanje i Bunsenov plinski plamenik (slika 11). Svi su spojevi staklenog posuđa prethodno premazani gelom kako bi se spriječio ulazak zraka i izlaz plinova iz zatvorenog sustava. Nakon prestanka izgaranja organske tvari i nakon hlađenja cijelog sustava računski je utvrđen udio proizvedenog biougljena i bioulja. Dobiveni je biougljen podvrgnut daljnjim analizama. Provedene su analize sadržaja pepela, koksa, fiksiranog ugljika, hlapivih tvari i gornje i donje ogrjevnosti.



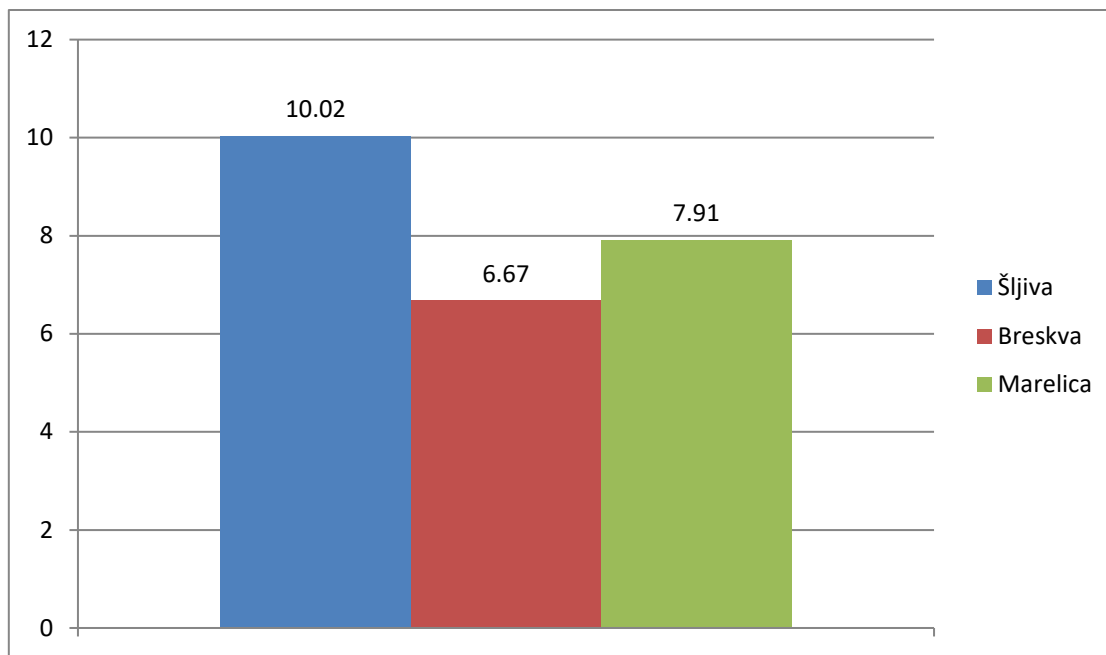
Slika 11. Proces pirolize koštica breskve, marelice i šljive unutar laboratorijskog digestora

4. Rezultati i rasprava

4.1 Rezultati analiza sastava biomase, koštica šljive, breskve i marelice

Dobivanje energije iz biomase poprima sve veći značaj u Europi i ostatku svijeta. Organski je otpad iz poljoprivredne, šumarske i prehrambene industrije moguće putem različitih procesa pretvorbe pretvoriti u visokovrijedna kruta, tekuća i plinovita biogoriva koja mogu biti iskorištena u prometu ili za dobivanje toplinske i električne energije. Koštice breskve, marelice i šljive koje su predmet ovog istraživanja, kao nusproizvodi prehrambene industrije predstavljaju potencijalno kvalitetnu sirovinu za jedan od takvih procesa, termokemijski proces pirolize. Kako bi se utvrdile njihove vrijednosti kao sirovine za proces pirolize, sušene i mljevene koštice podvrgnute su različitim analizama sastava i kalorimetrijskoj analizi. Nakon provedenih analiza, koštice su iskorištene kao reaktant u procesu pirolize te je utvrđen maseni udio dobivenih produkata, biouglja i biougljena. Biougljen je potom detaljnije analiziran.

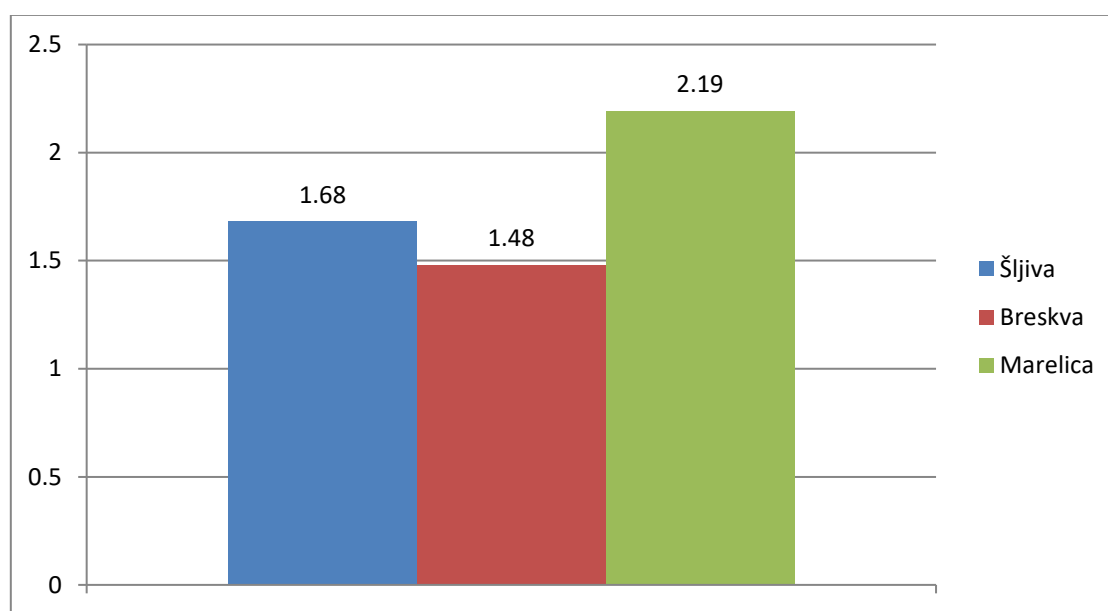
Voda je nepoželjna sastavnica goriva budući da mu smanjuje toplinsku vrijednost. Prilikom izgaranja dio se toplinske energije troši na isparavanje vode i njezino pregrijavanje do temperature ispušnih plinova (Šilić i sur., 2012). Iz toga proizlazi da sa porastom sadržaja vode u gorivu raste i potrošnja goriva i povećava se obujam izlaznih dimnih plinova. Osim toga, Patel i Gami (2012) navode kako sadržaj vode također može utjecati na smanjenje brzine izgaranja i uzrokovati koroziju, osim toga, porastom sadržaja vode povećava se i volumen samog goriva što zahtijeva veće i skuplje kotlove za njegovo iskorištavanje te podiže cijenu transporta. Istraživanje Yao i sur. (2005) pokazalo je kako sadržaj vode u biomasi može varirati između 10% (sušena biomasa) i 50% (svježa biomasa). Biomasa sa većim sadržajem vode pogodnija je za biokemijske procese pretvorbe, dok je ona s manjim sadržajem vode pogodnija za pirolizu i ostale termokemijske procese pretvorbe.



Slika 12. Sadržaj vode (%) u istraživanim uzorcima koštica

Udio vode u analiziranim košticama (slika 12) iznosio je u prosjeku 10,02% za šljivu sorte *Čačanska rodna*, 6,67% za breskvu *Redhaven* i 7,91% za marelicu *Goldrich*. García i sur. (2012) u svome istraživanju analizama dobivaju rezultate od 9,13% sadržaja vode za koštice šljive, 8,55% za koštice breskve i 7,8% sadržaja vode za koštice marelice. Kaynak i sur. (2005) za koštice breskve navode sadržaj vode od 4,77%, dok za koštice marelice dobivaju rezultat od 4,29% sadržaja vode. Voća i sur. (2016.) za koštice šljive sorte *Čačanska rodna* iznose rezultate od 4,32% sadržaja vode. Treba napomenuti da je do razlike u rezultatima ovih triju radova najvjerojatnije došlo zbog različitih metoda i vremena sušenja, zbog različitosti sorti te razlika u veličini frakcija analizirane biomase.

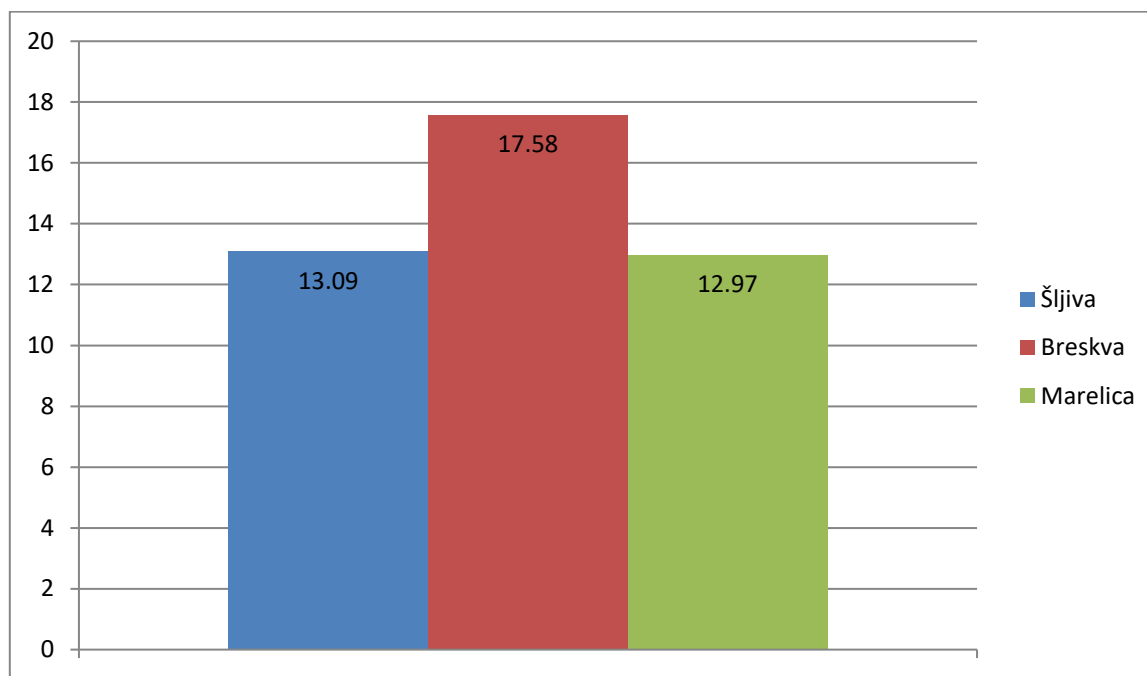
Pepeo predstavlja negorivu mineralnu komponentu goriva koja ostaje nakon potpunog izgaranja. Pretežno ga čine silicijev dioksid te aluminijevi, željezovi, kalcijevi i magnezijevi oksidi (Patel, Gami, 2012). Njegov udio može varirati između 1% (u drvnjoj biomasi) i 40% (u nekim poljoprivrednim ostacima) (García i sur., 2012). Saidur i sur. (2011) navode kako sadržaj pepela ponajprije ovisi o vrsti biomase, dok njegov sastav ovisi o dostupnosti hranjiva, kvaliteti tla, gnojidbi i vremenskim prilikama i to se najviše odnosi na poljoprivrednu biomasu. Pepeo je nepoželjan u gorivu jer smanjuje njegovu toplinsku vrijednost, povećava troškove transporta goriva i u neposrednoj okolini velikih potrošača može predstavljati ekološki problem zbog nagomilavanja većih količina (Šilić i sur., 2012).



Slika 13. Prosječan sadržaj pepela (%) u istraživanim uzorcima koštica

U analizama provedenim tokom ovog istraživanja dobiveni su rezultati srednje vrijednosti sadržaja pepela u iznosu od 1,68% za koštice šljive sorte *Čačanska rodna*, 1,48% za breskvu *Redhaven* i 2,19% za koštice marelice *Goldrich* (Slika 13). García i sur. (2012) navode rezultate od 1.8% sadržaja pepela za koštice šljive, 0.5% za koštice breskve i 0.7% za koštice marelice. U radu Antonović i sur. (2016) sadržaj pepela iznosi 1,13% za koštice šljive, 1,25% za koštice breskve i 1,00% za koštice marelice. Kaynak i sur. (2005) navode rezultate od 1,61% za breskvu i 1,04% za osušene koštice marelica, dok Voća i sur. (2016.) za koštice šljive sorte *Čačanska rodna* iznose rezultate od 0.56% sadržaja pepela.

Koks predstavlja ostatak suhe destilacije te što ga ima više gorivo je kvalitetnije (Matin i sur., 2013). To je sekundarni ugljen do čijeg izgaranja dolazi pri višim temperaturama (Mohan i sur., 2006).



Slika 14. Sadržaj koksa (%) u analiziranim uzorcima koštica

Prosječni sadržaj koksa (slika 14) u analiziranim košticama iznosio je 13,09% za šljivu, 17,58% za breskvu i 12,97% za marelicu. Dobiveni rezultati mogu se usporediti sa rezultatima analiza na sadržaj koksa pojedinih energetskih kultura koje su proveli Jurišić i sur. (2017). Sadržaj koksa u košticama šljive i marelice vrlo je sličan onome u energetskoj kulturi *M. giganteus* (13,18%), a sadržaj koksa u breskvi usporediv je sa onime u *Arundo donax L.* (16,4%). Vrlo slične rezultate sadržaja koksa dobivaju Jurišić i sur. (2016) za koštice višnje (16,73%) i trešnje (15,54%), vrste koje spadaju u skupinu koštuničavog voća, kao i šljiva, breskva i marelica.

U kemijskom sastavu goriva, ugljik je jedan od osnovnih elemenata i njegova količina u gorivu određuje kvalitetu goriva. U gorivu se ugljik najčešće ne nalazi slobodan, već vezan u spojevima s vodikom, kisikom, dušikom i/ili sumporom (Šilić i sur., 2012). Njegovim sagorijevanjem nastaje najveći dio topline i zato on čini najvažniju komponentu svih vrsta goriva. Ako se izgaranje odvija uz dovoljnu količinu zraka odnosno kisika, ugljik izgara potpuno, u ugljikov dioksid. U slučaju manjka zraka ili ohlađivanjem nastalih plinova, ugljik izgara nepotpuno (Šilić i sur., 2012). U istraživanju su dobiveni rezultati od 48,82% sadržaja ugljika za koštice šljive, 68,67% za koštice breskve i 48,32% za koštice marelice. Saidur i sur. (2011) dobivaju rezultate od 49,90% za koštice šljive, 51,35% za breskvu i 52,38% za marelicu.

Vodik je poslije ugljika, druga po važnosti komponenta goriva. Što je veći udio ugljika u gorivu, to bolje za zapaljenje i izgaranje (Ali i Basit, 1993). U gorivu može biti slobodan, u obliku ugljikovodika i vezan (u vodi) (Šilić i sur., 2012). CHNS analizom uzoraka istraživanih koštica dobiveni su rezultati od 6,12% udjela vodika za šljivu, 6,10% za breskvu i 5,95% za marelicu. Ti se rezultati podudaraju sa podacima koje navode Saidur i sur (2011), u njihovu radu udio vodika u košticama šljive iznosi 6,70%, u košticama breskve 6,01% i 6,57% u košticama marelice.

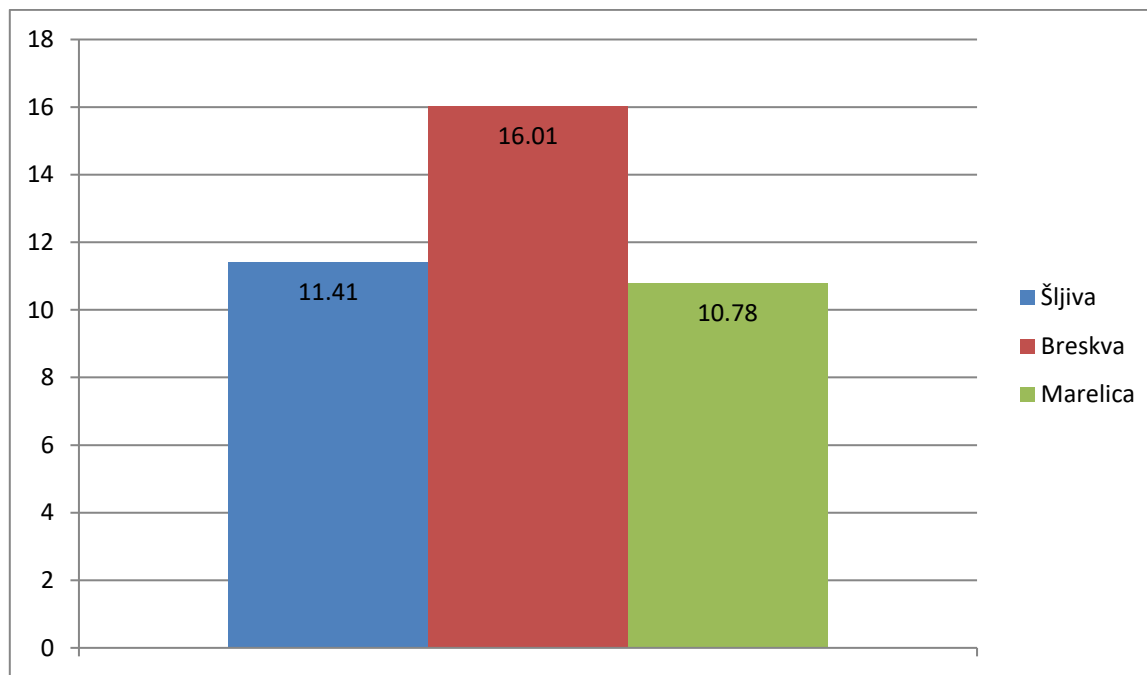
U usporedbi sa fosilnim gorivima, biomasa ima manji sadržaj dušika i sumpora što je prednost jer to znači i manje emisije štetnih plinova (NO_x i SO_2) prilikom izgaranja (Fernández i sur., 2012). Dušik je negorivi element negativno utječe na aktivnost elemenata s kojima je u spoju te smanjuje ogrjevnu vrijednost goriva. Sumpor je najmanje zastupljen element te se on obično u biomasi nalazi u tragovima (Matin i sur., 2013). On u gorivu može biti goriv i negoriv. Ako je goriv, onda je obično vezan na organsku tvar ili je u spoju s metalima u obliku piritnih i sulfidnih spojeva. Negorivi je sumpor stabilno vezan u formi kalcijeva sulfata koji tijekom i nakon izgaranja ostaje uglavnom u pepelu (Šilić i sur., 2012). Analizom su dobiveni rezultati od 0,28% dušika i 0,22% sumpora za koštice šljive, 0,83% dušika i 0,31% sumpora za koštice breskve i 0,21% dušika i 0,26% sumpora za koštice marelice.

U tablici 2 su prikazani ukupni udjeli ugljika, vodika, dušika i sumpora u košticama triju istraživanih voćnih vrsta.

Tablica 2. Sadržaj ukupnog ugljika, vodika, dušika i sumpora u istraživanim košticama

Parametri analize	Šljiva	Breskva	Marelica
Udio ugljika (%)	48,82	68,67	48,32
Udio vodika (%)	6,12	6,10	5,95
Udio dušika (%)	0,28	0,83	0,21
Udio sumpora (%)	0,22	0,31	0,26

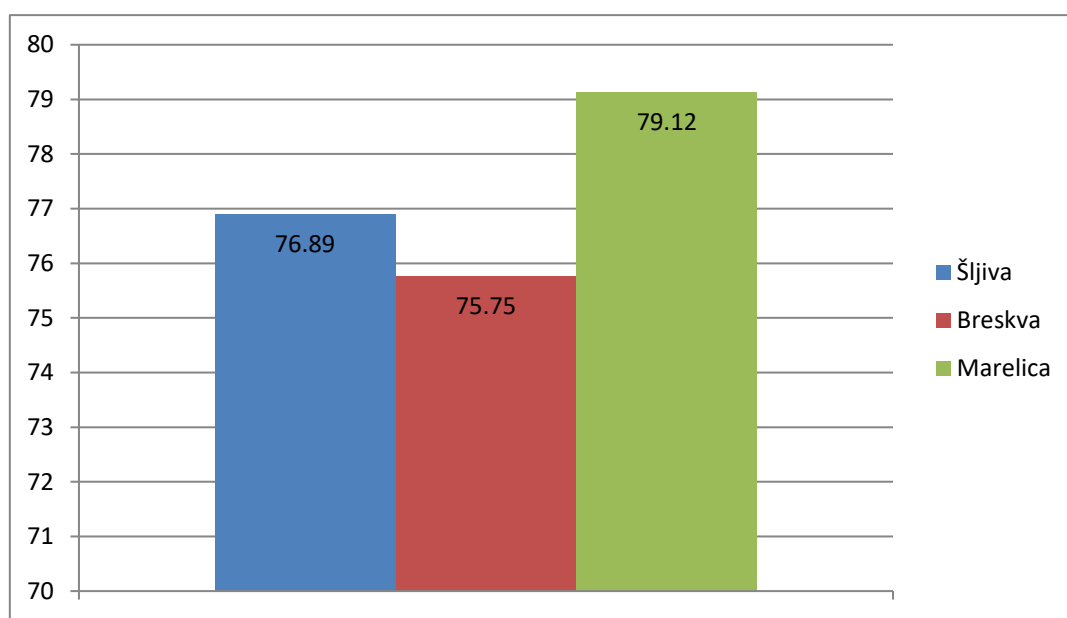
Sadržaj fiksiranog ugljika predstavlja, uz pepeo, kruti ostatak nakon gorenja odnosno ispuštanja hlapivih tvari (Jurišić i sur., 2016). Jahirul i sur. (2012) navode kako su njegov sadržaj, sadržaj vode, hlapivih tvari i pepela indikatori udjela pojedinih produkata pirolize te kako veći sadržaj fiksiranog ugljika u biomasi pridonosi dobivanju većeg udjela biougljena u odnosu na biouglje i sintetski plin. Očekivane vrijednosti za sadržaj fiksiranog ugljika u biomasi iznose 7% do 20% (Yao i sur., 2005).



Slika 15. Prosječan sadržaj fiksiranog ugljika (%) u istraživanim uzorcima koštica

Na slici 15 prikazan je prosječan sadržaj fiksiranog ugljika u istraživanim košticama šljive sorte *Čačanska rodna*, breskve *Redhaven* i košticama marelice *Goldrich*. Svi su rezultati unutar očekivanih vrijednosti i iznose 11,41% za koštice šljive, 16,1% za koštice breskve i 10,78% za koštice marelice. García i sur. (2012) u svome radu navode podatke za koštice breskve (23,90%) i šljive (21,20%) koji se značajno razlikuju od rezultata dobivenih u ovom istraživanju. Mogući razlog nepodudarnosti rezultata je korištenje različitih sorata voćaka. S druge pak strane, Voća i sur. (2016) analizom koštica šljive, također sorte *Čačanska rodna*, dobivaju vrlo sličan rezultat onome dobivenom u ovome istraživanju, on iznosi 12,79%. Kaynak i sur. (2005) navode rezultate u iznosu od 18,43% za koštice breskve i 17,77% fiksiranog ugljika za koštice marelice nepoznate sorte.

Pojam hlapivih tvari odnosi se na komponente goriva koje se oslobađaju pri zagrijavanju na visoke temperature, pritom ne uključujući sadržaj vode, dio čine zapaljivi (C_xH_y , CO ili H_2), a drugi dio nezapaljivi plinovi (CO_2 , SO_2 , NO_x) (García i sur., 2012). Prema Fernández i sur. (2012) sadržaj hlapivih tvari u lignoceluloznim gorivima duplo je veći nego u ugljenu i iznosi 80-90%. Yao i sur. (2005) za biomasu navodi očekivani raspon hlapivih tvari od 65% do 85%. Uslijed vrlo visokog sadržaja hlapivih tvari biomasa je lako zapaljiva već i pri relativno niskim temperaturama, za razliku od fosilnih goriva (García i sur., 2012). Za efikasno izgaranje goriva s visokim sadržajem hlapivih tvari potreban je sekundarni dovod zraka pod velikim pritiskom (Patel, Gami, 2012).



Slika 16. Prosječan sadržaj hlapivih tvari (%) u istraživanim uzorcima koštica

Provedenim analizama utvrđeni su rezultati u iznosu od 76,89% sadržaja hlapivih tvari za koštice šljive, 75,75% za koštice breskve i 79,12% za koštice marelice (slika 16). Kakynak i sur. (2005) navode rezultate u iznosu od 75,27% za breskvu i 76,94% za marelicu. García i sur. (2012) dobivaju rezultate od 75,6% za breskvu i 77,0% za šljivu, dok Voća i sur. (2016) za koštice šljive sorte *Čačanska rodna* navode sadržaj hlapivih tvari u iznosu od 82,32%. Vidljivo je da su dobiveni rezultati u očekivanom iznosu i uvelike se podudaraju sa rezultatima dobivenim u istraživanjima provedenim od strane Kaynak i sur. (2005), García i sur. (2012) te Voća i sur. (2016).

Biomasa sadrži različite količine celuloze, hemiceluloze, lignina i male količine lipida, proteina, jednostavnih šećera i škroba. Kombinacija triju najvažnijih komponenti biomase, celuloze, hemiceluloze i lignina naziva se "lignoceluloza" (Saidur i sur., 2012). Upravo ti spojevi predstavljaju najveću prirodnu zalihu ugljika na planetu Zemlji (Rawat, 2016). Odnos udjela celuloze i lignina u biomasi jedan je od odlučujućih čimbenika za određivanje pogodnosti određene biljne vrste za proizvodnju energije (McKendry, 2002).

Tablica 3. Postotni udio celuloze, hemiceluloze i lignina u uzorcima koštica

Parametri analize	Šljiva	Breskva	Marelica
Celuloza (%)	29,56	29,95	30,57
Hemiceluloza (%)	3,95	21,84	1,75
Lignin (%)	53,30	45,51	51,22

Analizom su za koštice šljive dobiveni rezultati od 29,56% celuloze, 3,95% hemiceluloze i 53,30% lignina, za koštice breskve 29,95% celuloze, 21,84% hemiceluloze i 45,51% lignina, dok su za koštice marelice dobiveni rezultati u iznosu od 30,57% celuloze, 1,75% hemiceluloze i 51,22% lignina (tablica 3). Antonović i sur. (2016) navode rezultate od 42,91% celuloze, 21,80% hemiceluloze i 32,14% lignina za koštice šljive, 44,76% celuloze, 19,71% hemiceluloze i 32,44% lignina za koštice breskve, 37,95% celuloze, 26,81% hemiceluloze i 33,06% lignina za koštice marelice.

Ogrjevna vrijednost koja predstavlja količinu energije koja se može dobiti pri potpunom izgaranju određene količine biomase ili bilo kojeg drugog goriva, najvažniji je parametar za određivanje pogodnosti pojedine vrste biomase za proizvodnju energije. Gornja ogrjevna vrijednost (H_g) podatak je o svojoj toplini koja se oslobađa pri potpunom izgaranju jedinice količine nekog goriva u uvjetima kada se nastala vodena para iz dimnih plinova kondenzira te kada se dimni plinovi ohlade na temperaturu od 0°C. Donja se ogrjevna vrijednost (H_d) razlikuje od gornje za veličinu latentne topline isparavanja (kondenzacije) vodene pare iz dimnih plinova koja nastaje iz sadržane vlage i vodika u gorivu (Šilić i sur., 2012).

Tablica 4. Srednja gornja i donja ogrjevna vrijednost istraživanih koštica

Parametri analize	Šljiva	Breskva	Marelica
Gornja ogrjevna vrijednost (MJ/kg)	21,83	19,00	22,97
Donja ogrjevna vrijednost (MJ/kg)	20,56	18,08	21,64

Kalorimetrijskom analizom utvrđeni su rezultati od 21,83 MJ/kg H_g i 20,56 MJ/kg H_d za koštice šljive, 19,00 MJ/kg H_g i 18,08 MJ/kg H_d za koštice breskve, 22,97 MJ/kg H_g i 21,64 MJ/kg H_d za koštice marelice (tablica 4). García i sur. (2012) navode rezultate gornje ogrjevnje vrijednosti u iznosu od 19,14 MJ/kg za koštice šljive, 19,59 MJ/kg za koštice breskve i 18,62 MJ/kg za koštice marelice. Kaynak i sur. (2005) dolaze do rezultata od 22,08 MJ/kg H_g i 21,80 MJ/kg H_d za koštice breskve, 20,66 MJ/kg H_g i 20,39 MJ/kg H_d za koštice marelice. Za koštice šljive sorte *Čačanska rodna* koja je korištena i u ovom istraživanju, Voća i sur. (2016) navode rezultate od 16,82 MJ/kg gornje ogrjevnje vrijednosti i 14,16 MJ/kg donje ogrjevnje vrijednosti. Zanimljivo je da energetske kulture istraživane u radu Jurišić i sur. (2017) pokazuju znatno niže vrijednosti od onih dobivenih za koštice voćnih vrsta analiziranih u ovom radu, aritmetička sredina gornjih ogrjevnih vrijednosti svih triju energetskih kultura iznosi 17,69 MJ/kg.

4.2 Rezultati analize udjela produkata pirolize, bioulja i biougljena

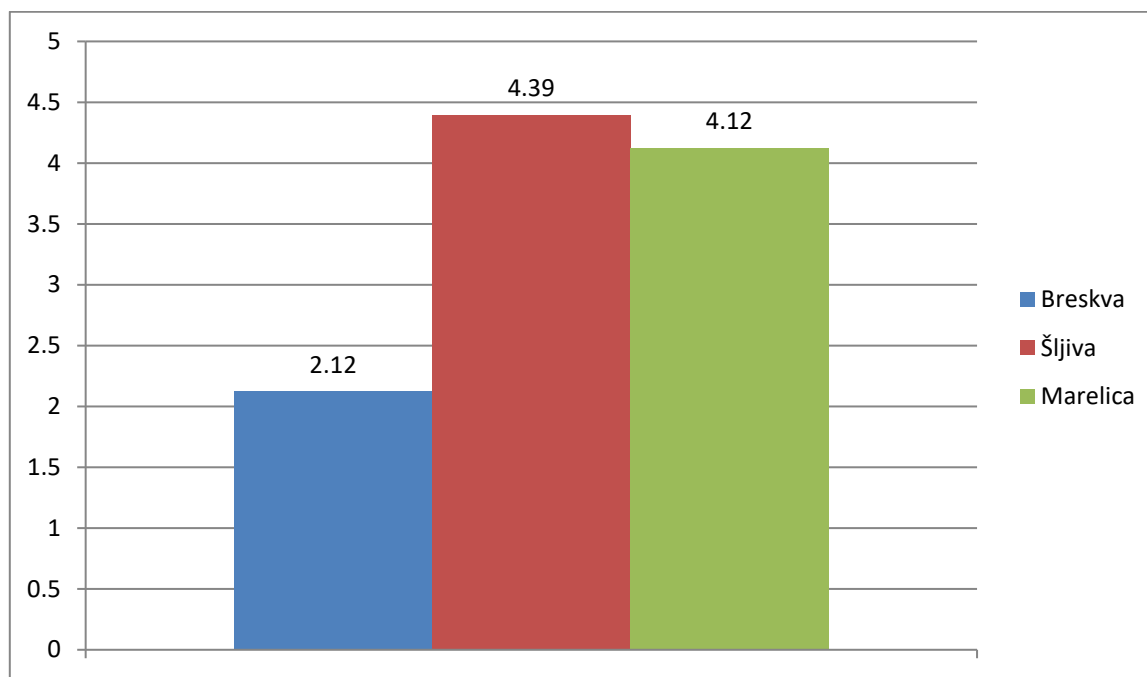
Nakon prethodno navedenih analiza, koštice šljive, breskve i marelice podvrgnute su procesu pirolize. Proces je proveden tri puta, po jednom za svaku voćnu vrstu. Reaktant u procesu bio je uzorak od 20 g koštica, a nakon završetka procesa izračunat je maseni udio produkata (biougljena i bioulja) (tablica 5). Od 20 g koštica breskve dobiveno je 7,039 g biougljena (35,19%) te 10,339 g bioulja (51,69%), od jednake mase koštica šljive dobiveno je 5,02 g biougljena (25,1%) i 10,311 g bioulja (58,72%), pirolizom koštica marelice dobiveno je 5,027 g biougljena (25,13%) i 11,096 g bioulja (55,47%).

Tablica 5. Maseni udio dobivenog biougljena i bioulja nakon provedene pirolize

Parametri analize	Breskva	Šljiva	Marelica
Udio biougljena (%)	35,19	25,10	25,13
Udio bioulja (%)	51,69	58,72	55,47

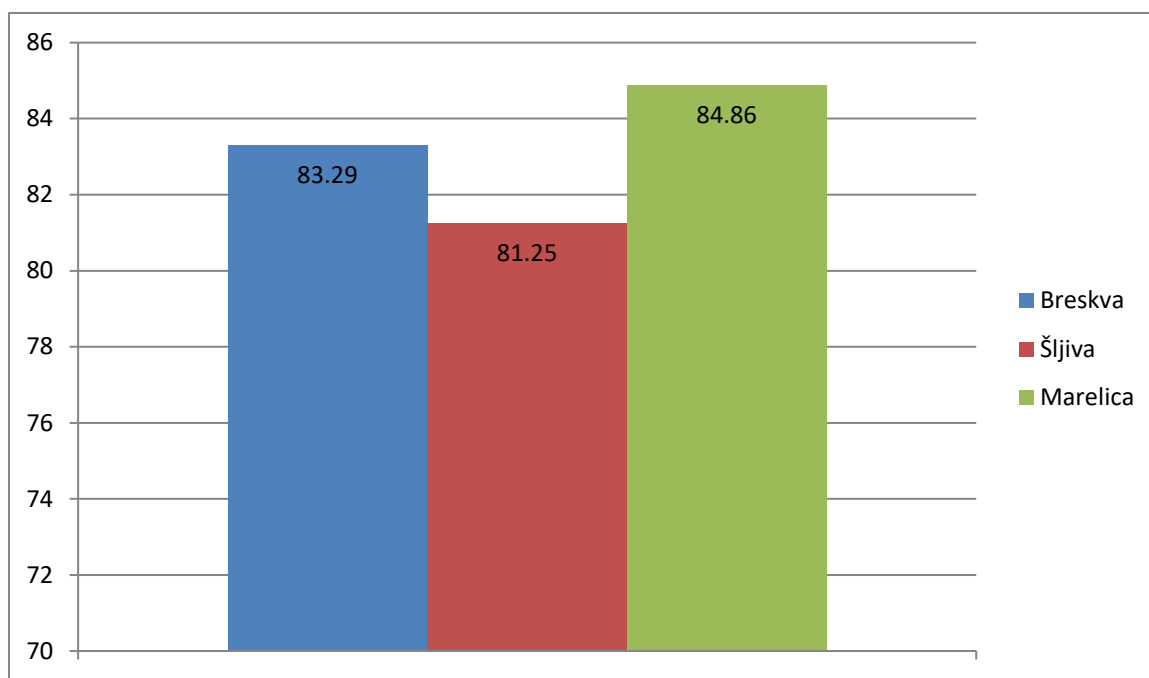
4.3 Rezultati analiza sastava pirolizom dobivenog biougljena

Pretpostavka za energetske iskoristivost biougljena su niski sadržaj pepela i fiksiranog ugljika, visoki sadržaj koksa te visoka gornja ogrjevna vrijednost (Jurišić i sur., 2017).



Slika 16. Sadržaj pepela (%) u dobivenom biougljenu

Prosječni udio pepela iznosio je 2,12% u biougljenu koštica breskve, 4,39% u biougljenu koštica šljive te 4,12% u biougljenu dobivenom iz koštica marelice (slika 16). Krička i sur. (2016) analizom biougljena posliježetvenih ostataka dobivaju nešto veće vrijednosti, između 7,61% i 16,53% ovisno o vrsti ostataka, dok za koštice breskve (2,63%), šljive (2,13%) i marelice (2,28) dobivaju nešto manje vrijednosti u usporedbi s onima dobivenim u ovome radu.



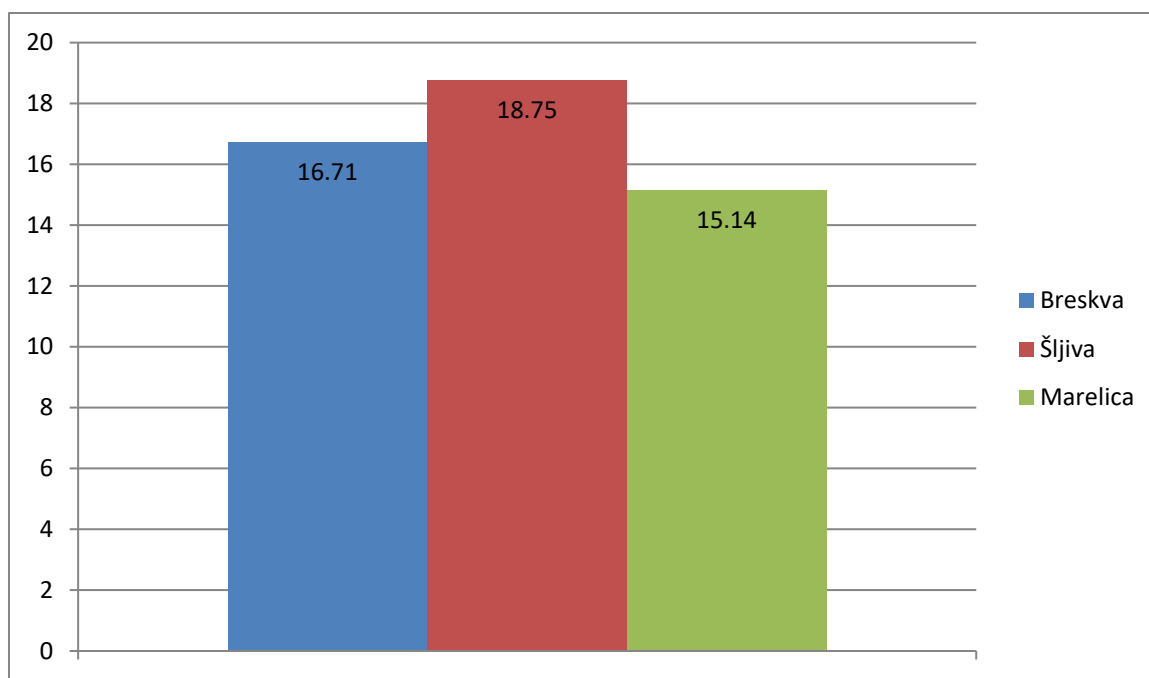
Slika 17. Sadržaj koksa (%) u dobivenom biougljenu

Prosječni sadržaj koksa u biougljenu dobivenom iz koštica breskve iznosio je 83,29%, u biougljenu dobivenom iz koštica šljive iznosio je 81,25% i u biougljenu koštica marelice 84,86% (slika 17.) Krička i sur. (2016) navode rezultate u iznosu od 60,30% za biougljen koštica breskve, 53,07% za biougljen koštica šljive te 56,18% sadržaja koksa za biougljen dobiven pirolizom iz koštica marelice. Visoki sadržaj koksa u biougljenu poželjno je svojstvo te se može zaključiti kako sve tri vrste biougljena dobivene i analizirane u ovom istraživanju pokazuju i više nego zadovoljavajuće rezultate po tom pitanju.



Slika 18. Sadržaj fiksiranog ugljika (%) u biougljenu

Sadržaj fiksiranog ugljika u biougljenu (slika 18) koštica breskve u prosjeku je iznosio 81,17%, u biougljenu koštica šljive iznosio je 76,86%, dok je u biougljenu koštica marelice iznosio 80,74%. Krička i sur. (2016) dobivaju rezultate od 57,67% za biougljen koštica breskve, 50,94% za biougljen koštica šljive i 53,90% za biougljen koštica marelice. Vrlo slične rezultate dobivaju Jurišić i sur. (2016) za biougljen dobiven iz koštica višnje i trešnje, 56,46% fiksiranog ugljika u biougljenu koštica višnje i 50,12% u biougljenu koštica trešnje.



Slika 19. Sadržaj hlapivih tvari (%) u biougljenu

Računski je dobiveno da biougljen koštica breskve sadrži u prosjeku 16,71% hlapivih tvari, biougljen koštica šljive 18,75% i biougljen koštica marelice 15,14% hlapivih tvari (slika 19). Krička i sur. (2016) dobivaju rezultate u iznosu od 39,70% za breskvu, 46,93% za šljivu i 43,82% za biougljen koštica marelice. Jurišić i sur. (2016) navode rezultate u iznosu od 39,87% za biougljen koštica višnje i 47,09% za biougljen koštica trešnje. Znatno niže vrijednosti sadržaja hlapivih tvari, dobivene u ovom radu, mogu se objasniti znatno većim sadržajem fiksiranog ugljika u usporedbi sa radovima Jurišić i sur. i Krička i sur. iz 2016. godine.

Vidljivo je da se sadržaj koksa, fiksiranog ugljika i hlapivih tvari utvrđeni analizama tokom ovog istraživanja značajno razlikuju od onih navedenih u ostaloj literaturi na tu temu. Razlog tome vjerojatno leži u različitostima ispitivanih sorti te u različitoj opskrbi biljaka hranjivima.

Tablica 6. Srednja gornja i donja ogrjevna vrijednost biougljena

Parametri analize	Breskva	Šljiva	Marelica
Gornja ogrjevna vrijednost (MJ/kg)	32,34	31,12	31,90
Donja ogrjevna vrijednost (MJ/kg)	31,01	30,19	30,64

Kalorimetrijskom analizom dobivene su donja i gornja ogrjevna vrijednost za biougljen. Prosječna donja ogrjevna vrijednost iznosila je 31,01 MJ/kg za biougljen dobiven iz koštica breskve, 30,19 MJ/kg za biougljen koštica šljive te 30,64 MJ/kg za biougljen koštica marelice. Prosječna gornja ogrjevna vrijednost iznosila je 32,34 MJ/kg za biougljen koštica breskve, 31,12 MJ/kg za šljivu i 31,90 MJ/kg za marelicu (tablica 6). Sve su tri dobivene gornje ogrjevne vrijednosti veće od aritmetičke sredine gornjih ogrjevnih vrijednosti triju energetske kultura istraživanih u radu Jurišić i sur. (2017), koja iznosi 30,68 MJ/kg. Dobivene vrijednosti veće su i od onih dobivenih za biougljen koštica višnje (25,21 MJ/kg) i koštica trešnje (25,68 MJ/kg) analiziranih u radu Jurišić i sur. (2016). S obzirom na navedeno, može se zaključiti da biougljen koštica breskve, šljive i marelice predstavlja vrlo kvalitetan izvor energije.

4.4 Mogućnosti proizvodnje biougljena koštica breskve, šljive i marelice u Republici Hrvatskoj

Prema podacima Državnog zavoda za statistiku u Republici Hrvatskoj 2016. godine prinos breskvi bio je 3155 t, prinos marelica 510 t i prinos šljiva 8841 t. Zbog nedostatka podataka o zastupljenosti pojedinih sorata u ukupnom prinosu, u svrhu dobivanja predodžbe o mogućnosti dobivanja biougljena i energije iz koštica triju istraživanih sorti, napravljen je izračun za tri moguća scenarija, u prvom scenariju zastupljenost istraživane sorte u ukupnom prinosu iznosi 10%, u drugom 20% i u trećem scenariju 30%. Najprije je izračunat maseni udio i sama masa koštica u prinosu pojedine sorte unutar ukupnog prinosa, potom masa suhe tvari koštica te naposljetku potencijalan prinos biougljena i njegova energetska vrijednost. Oni su izračunati na temelju podataka o masenom udjelu pojedinih produkata pirolize i na temelju gornjih ogrjevnih vrijednosti dobivenih analizama provedenim tokom ovog istraživanja.

Maseni udio koštice u plodu breskve sorte *Redhaven* izračunat je na temelju podataka nevedenih u radu Ćkinci i Bolat (2018), prema njima prosječna masa ploda iznosi 125,81 g, a prosječna masa koštice 10,23 g. Iz toga proizlazi da maseni udio koštice u plodu breskve sorte *Redhaven* iznosi 8,13%. Oduzimanjem sadržaja vode (dobivenog analizom tokom ovog istraživanja) od ukupne mase koštica dobivena je masa suhe tvari koštica. Potencijalan prinos biougljena procesom pirolize i njegova energetska vrijednost izračunati su pomoću podataka o masenom udjelu biougljena kao produkta pirolize i podatka o gornjoj ogrjevnoj vrijednosti iz tablica 5 i 6 ovoga rada (tablica7).

Izračun za koštice marelice sorte *Goldrich* i koštice šljive sorte *Čačanska rodna* napravljen je na isti način kao i za koštice breskve, a rezultati su navedeni u tablicama 8 i 9.

Tablica 7. Prikaz mogućnosti dobivanja biougljena i energije iz koštica breskve sorte *Redhaven* putem procesa pirolize u RH 2016. godine

Udio sorte <i>Redhaven</i> u ukupnom prinosu breskve (3155 t)	Maseni udio koštica u plodu/prinosu	Masa suhe tvari koštica	Potencijalan prinos biougljena	Energetska vrijednost dobivenog biougljena
10% (315,5 t)	8,13% (25,65 t)	23,94 t	8,42 t	272 302 MJ
20% (631 t)	8,13% (51,3 t)	47,88 t	16,85 t	544 929 MJ
30% (946,5 t)	8,13% (76,95 t)	71,82 t	25,27 t	817 231 MJ

Tablica 8. Prikaz mogućnosti dobivanja biougljena i energije iz koštica marelice sorte *Goldrich* putem procesa pirolize u RH 2016. godine

Udio sorte <i>Goldrich</i> u ukupnom prinosu marelice (510 t)	Maseni udio koštica u plodu/prinosu	Masa suhe tvari koštica	Potencijalan prinos biougljena	Energetska vrijednost dobivenog biougljena
10% (51 t)	5,91% (3,01 t)	2,77 t	0,70 t	22 330 MJ
20% (102 t)	5,91% 6,03 t	5,55 t	1,39 t	44 341 MJ
30% (153 t)	5,91% 9,04 t	8,32 t	2,09 t	66 671 MJ

Tablica 9. Prikaz mogućnosti dobivanja biougljena i energije iz koštica šljive sorte *Čačanska rodna* putem procesa pirolize u RH 2016. godine

Udio sorte <i>Čačanska rodna</i> u ukupnom prinosu šljive (8841 t)	Maseni udio koštica u plodu/prinosu	Masa suhe tvari koštica	Potencijalan prinos biougljena	Energetska vrijednost dobivenog biougljena
10% (884.1 t)	4,62% (40,85 t)	36,76 t	9,23 t	287 237 MJ
20% (1768.2 t)	4,62% (81,69 t)	73,5 t	18,45 t	574 164 MJ
30% (2652.3 t)	4,62% (122,54 t)	110,26 t	27,68	861 401 MJ

5. Zaključak

Na temelju provedenih analiza istraživanih koštica breskve, marelice i šljive te na temelju analiza provedenih na biougljenu dobivenom putem procesa pirolize može se zaključiti sljedeće:

- Analizom kemijskog sastava koštica breskve, marelice i šljive utvrđene su određene različitosti u sadržaju vode, pepela, koksa, hlapivih tvari, fiksiranog ugljika, u sadržaju ugljika, vodika, dušika i sumpora te u lignoceluloznom sastavu
- Dobivene vrijednosti za koštice marelice i šljive u većini navedenih analiza se podudaraju dok vrijednosti za koštice breskve odskakuju od njih
- Za koštice breskve dobivene su prosječne vrijednosti za sadržaj vode od 6,71%, za sadržaj pepela od 1,48%, koksa od 17,58%, fiksiranog ugljika od 16,1%, te hlapivih tvari u iznosu od 75,75%, sadržaj ukupnog ugljika iznosio je 68,67%, vodika 6,10%, dušika 0,83% i sumpora 0,31%
- Za koštice marelice dobivene su prosječne vrijednosti za sadržaj vode od 7,91%, za sadržaj pepela od 2,19%, koksa od 13,09%, fiksiranog ugljika od 11,41%, te hlapivih tvari u iznosu od 79,12%, sadržaj ukupnog ugljika iznosio je 48,32%, vodika 5,95%, dušika 0,21% i sumpora 0,26%
- Za koštice šljive dobivene su prosječne vrijednosti za sadržaj vode od 10,02%, za sadržaj pepela od 1,68%, koksa od 17,58%, fiksiranog ugljika od 16,1%, te hlapivih tvari u iznosu od 76,89%, sadržaj ukupnog ugljika iznosio je 48,82%, vodika 6,12%, dušika 0,28% i sumpora 0,22%
- Utvrđeno je da najveću ogrjevnu vrijednost imaju koštice marelice (22,97 MJ/kg), zatim koštice šljive (21,83 MJ/kg) te najmanju koštice breskve (19,00 MJ/kg)
- Pirolizom koštica breskve dobiven je najveći udio biougljena, 35,19%, pirolizom koštica šljive i marelice dobiveno je tek nešto više od 25% biougljena, ali njihovom je pirolizom dobiveno više biouglja nego pirolizom koštica breskve

- Analizom kemijskog sastava utvrđene su prosječne vrijednosti sadržaja pepela od 2,12%, sadržaja koksa od 83,29%, sadržaja fiksiranog ugljika od 81,17% te hlapivih tvari u iznosu od 16,71% za biougljen koštica breskve
- Za biougljen dobiven pirolizom iz koštica marelice dobivene su vrijednosti u iznosu od 4,12% za sadržaj pepela, 84,86% za sadržaj koksa, 80,74% za sadržaj fiksiranog ugljika i 15,14% za sadržaj hlapivih tvari
- Za biougljen dobiven pirolizom iz koštica šljive dobivene su vrijednosti u iznosu od 4,39% za sadržaj pepela, 81,25% za sadržaj koksa, 76,86% za sadržaj fiksiranog ugljika i 18,75% za sadržaj hlapivih tvari
- Biougljen koštica breskve imao je najveće ogrjevnje vrijednosti (32,34 MJ/kg gornje ogrjevnje vrijednosti), ali biougljen koštica marelice i šljive nije bio znatno manji od toga
- Dobivenim rezultatima analiza potvrđeno je da su koštice svih triju voćnih vrsta vrlo dobre sirovine za proizvodnju biougljena, odnosno energije putem procesa pirolize

6. Popis literature

1. Abas, N., Kalair, A., Khan, N. (2015). Review of Fossil Fuels and Future Energy Technologies. *Futures*. 69: 31-49.
2. Ali, I., Basit, M.A. (1993). Significance of hydrogen content in fuel combustion. *Int. J. Hydrogen Energy*. 18(12): 1009-1011.
3. Antonović, A., Krička, T., Matin, A., Jurišić, V., Bilandžija, N., Voća, N., Stanešić, J. (2016). Biochar quantification and its properties in relation to the raw material. 51st Croatian and 11th International Symposium on Agriculture, Opatija, 445-449.
4. Babu, B.V. (2008). Biomass pyrolysis: a state-of-the-art review. *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 2: 393–414.
5. Balat, M. (2006). Biomass Energy and Biochemical Conversion Processing for Fuels and Chemicals, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 28(6): 517-525.
6. Baxter, L.L. (2005). Biomass–coal co-combustion: opportunity for affordable renewable energy. *Fuel*. 84: 1295–1302.
7. Bilandžija, N., Jurišić, V., Matin, A., Krička, T., Grubor, M., Antonović, A., Voća, N., Slipčević, D. (2017). Piroliza orezanih ostataka važnijih mediteranskih voćnih kultura – energetska karakterizacija biougljena. 52st Croatian and 12th International Symposium on Agriculture, Dubrovnik, 632-636.
8. Botu, M., Tomić, L., Cvetković, M. et. al. (2012). *Balkan Pomology: Plums*. Exaktaprinting AB.
9. Bridgwater, A.V. (2003). Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*. 91: 87-102.
10. Brown, R.C. (2011). *Thermochemical Processing of Biomass: Conversion Into Fuels, Chemicals and Power*. Faculty of Bioscience Engineering, Ghent University, Ghent, Belgium.
11. Čakija, A. (2007). Značaj poljoprivrede u korištenju obnovljivih izvora energije. Zbornik radova, *Obnovljivi izvori energije u Republici Hrvatskoj*, Osijek, Republika Hrvatska.
12. Demirbas, A. (2003). Sustainable cofiring of biomass with coal. *Energy Convers. Manage.* 44: 1465-1479.
13. Faaij, A. (2006). Modern Biomass conversion technologies. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 11(2): 343-375.

14. Fernández, R.G., García, C.P., Lavín, A.G., Bueno de las Heras, J.L. (2012). Study of main combustion characteristics for biomass fuels used in boilers. *Fuel Processing Technology*. 103: 16-26.
15. 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.
16. 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.
17. Foster, E., Contestabile, M., Blazquez, J., Manzano, B., Workman, M., Shah, N. (2017). The unstudied barriers to widespread renewable energy deployment: Fossil fuel price responses. *Energy Policy*. 103: 258-264.
18. Garcia, R., Pizzaro, C., Lavín, A.G., Bueno, J.L. (2012). Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. *Bioresource Technology*. 103: 249-258.
19. Gezer, I., Haciseferoğullari, H., Özcan, M.M., Arslan, D., Asma B.M., Ünver A. (2011). Physico-chemical properties of apricot (*Prunus armeniaca* L.) kernels. *South Western Journal of Horticulture, Biology and Environment*. 2(1): 1-13.
20. Herzog, A.V., Lipman, T.E., Kammen, D.M. (2001). Renewable energy sources. U: *Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)*. Forerunner Volume-Perspectives and Overview of Life Support Systems and Sustainable Development (EOLSS Publishers Co. Ltd.)
21. Ivanović, M. (2007). Europski trendovi u obnovljivim izvorima energije. *Zbornik radova, Obnovljivi izvori energije u Republici Hrvatskoj, Osijek, Republika Hrvatska*.
22. Jahirul, M.I., Rasul, M.G., Chowdhury, A.A, Ashwat, N. (2012). Biofuels production through biomass pyrolysis-a technological review. *Energies*. 5(12): 4952-5001.
23. 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: 6613-6621.
24. Johansson, T.B., Kelly, H., Reddy, A.K.N., Williams, R.H. (1992). Renewable Fuels and Electricity for a Growing World Economy: Defining and Achieving the Potential. *Energy Studies Review*. 3(3): 201-212.
25. Jurišić, V., Krička, T., Matin, A., Bilandžija, N., Antonović, A., Voća, N., Torić, T. (2016). Proizvodnja energije i proizvoda dodane vrijednosti pirolizom koštica trešnje i višnje. 51st Croatian and 11th International Symposium on Agriculture, Opatija, 475-479.

26. Jurišić, V., Voća, N., Bilandžija, N., Krička, T., Antonović, A., Grubor, M., Matin, A., Kontek, M. (2017). Pirolitička svojstva važnijih energetske kulture u RH. 52st Croatian and 12th International Symposium on Agriculture, Dubrovnik, 651-655.
27. Kaynak, B., Topal, H., Atımtay, A.T. (2005). Peach and apricot stone combustion in a bubbling fluidized bed. *Fuel Processing Technology*. 86: 1175-1193.
28. 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.
29. Krička, T., Voća, N., Jurišić, V., Matin, A., Bilandžija, N., Antonović, A., Slipčević, D. (2017). Pretvorba poljoprivrednih ostataka i energetske kulture u energiju i proizvode dodane vrijednosti-bioplina i biogoplina. 52st Croatian and 12th International Symposium on Agriculture, Dubrovnik, 659-663.
30. Krpina, I. i sur. (2004). *Voćarstvo*. Nakladni zavod Globus, Zagreb.
31. Laird, D.A., Brown, R.C., Amonette, J.E., Lehmann, J. (2009). Review of pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar. *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 3: 547-562.
32. Lee, Y., Eum, P.-R.-B., Ryu, C., Park, Y.K., Jung, J.H., Hyun, S. (2013). Characteristics of biochar produced from slow pyrolysis of *Geodae-Uksae* 1. *Bioresource Technology*. 130: 345-350.
33. Lehmann, J., Joseph, S. (2009). Biochar for Environmental Management: An Introduction. U: *Biochar for Environmental Management. Science and Technology* (Lehmann, J., Joseph, S., Ur.). Earthscan Publishers Ltd. London. 1-20
34. Matin, A., Krička, T., Jurišić, V., Bilandžija, N., Voća, N., Mrkšić, J. (2013). Energetska iskoristivost ljuske oraha i lješnjaka. 48th Croatian and 8th International Symposium on Agriculture, Dubrovnik, 836-840.
35. McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*. 83: 37-46.
36. McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource Technology*. 83: 47-54.
37. Medin, A. (1998). *Breskva, suvremena proizvodnja*. Alfa, Zagreb.
38. 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
39. Oasmaa, A., Czernik, S. (1999). Fuel oil quality of biomass pyrolysis oil - state of the art for the end user. *Energy Fuels*. 13: 914-21.

40. Olsen, J.L. (2002). Selecting Peach and Nectarine Varieties for the Willamette Valley. Oregon State University. Extension Service, Corvallis.
41. Patel, B., Gami, B. (2012). Biomass Characterization and its Use as Solid Fuel for Combustion. *Iranica Journal of Energy & Environment*. 3(2): 123-128.
42. Rawat, K.S. (2016). Biomass to fuel: Conversion Techniques. U: *Energy Resources: Development, Harvesting and Management* (Nautiyal, O.P., Sharma, B., Pant, D., Ur.). Uttarakhand Science Education and Research Centre (USERC), Government of Uttarakhand, Dehra Dun. 155-194.
43. 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.
44. Sharma, S., Meena, R., Sharma, A., Goyal, P. (2014). Biomass Conversion Technologies for Renewable Energy and Fuels: A Review Note. *Journal of Mechanical and Civil Engineering*. 11(2): 28-35.
45. Sušnik, H., Benković, Z. (2007). Energetska strategija Republike Hrvatske u kontekstu održivog razvitka šumarstva i poljoprivrede. *Zbornik radova, Obnovljivi izvori energije u Republici Hrvatskoj*, Osijek, Republika Hrvatska.
46. Šilić, Đ., Stojković, V., Mikulić D. (2012). *Goriva i maziva*. Veleučilište Velika Gorica. Velika Gorica
47. Šljivac, D., Šimić, Z. (2009). *Obnovljivi izvori energije. Najvažnije vrste, potencijal i tehnologija*. Ministarstvo rada, gospodarstva i poduzetništva. Zagreb
48. Voća, N. (2015). Energetska iskoristivost biomase i biogoriva u poljoprivredi 1. Interna skripta Zavoda za Poljoprivrednu tehnologiju, skladištenje i transport. Agronomski fakultet. Zagreb.
49. Voća, N. (2016). Energetska iskoristivost biomase i biogoriva u poljoprivredi 2. Interna skripta Zavoda za Poljoprivrednu tehnologiju, skladištenje i transport. Agronomski fakultet. Zagreb.
50. Voća, N., Bilandžija, N., Jurišić, V., Matin, A., Krička, T., Sedak, I. (2016). Proximate, Ultimate. and Energy Values Analysis of Plum Biomass By-products Case Study: Croatia's Potential. *Journal of Agriculture Science and Technology*. 18: 1655-1666.
51. Yaman, S. (2004). Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management*. 45: 651-671.

52. Yao, B.Y., Changkook, R., Adela, K., Yates, N.E., Sharifi, V.N., Swithenbank, J. (2005). Effect of fuel properties on biomass combustion. Part II. Modelling approach-identification of the controlling factors. *Fuel*. 84(16): 2116-2130.
53. Yarılgac, T., Balta, F., Balta, M.F., Muradoğlu, F., Şen, S.M. (2004). Physical and Chemical Attributes of Peach Cultivars Grown under Ecological Conditions in Van. *Europ.J.Hort.Sci.* 69(3): 11-116.
54. Winsley, P. (2007). Biochar and bioenergy production for climate change mitigation. *New Zealand Science Review* 64(1)
55. <<https://www.agroklub.com/sortna-lista/voce/breskva-3/>>. Pristupljeno 05.05.2018.
56. <<https://www.agroklub.com/sortna-lista/voce/marelica-17/>>. Pristupljeno 05.05.2018.
57. <<https://www.agroklub.com/sortna-lista/voce/sljiva-31/>>. Pristupljeno 05.05.2018.
58. <<http://www.biochar-international.org/biochar>>. Pristupljeno 18.05.2018.
59. <<https://www.btg-btl.com/en/applications/oilproperties>>. Pristupljeno 21.05.2018.
60. <<https://www.chardirect.com/>>. Pristupljeno 17.05.2018.
61. <<http://databank.worldbank.org/data/home.aspx>>. Pristupljeno 13.04.2018.
62. <<https://www.dzs.hr/>> Pristupljeno 20.06.2018.
63. <https://www.eia.gov/energyexplained/?page=biomass_home>. Pristupljeno 22.04.2018.
64. <<https://ec.europa.eu/energy/en>>. Pristupljeno 13.04.2018.
65. <https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Main_Page>. Pristupljeno 16.04.2018.
66. <<http://www.fao.org/docrep/T1804E/t1804e06.htm>>. Pristupljeno 14.05.2018.
67. <http://www.inhort.pl/files/program_wieloletni/PW_2015_2020_IO_IHAR/zadanie_1.3/2017/1.3_ZasGen_2017_poster_Pomological.pdf> Pristupljeno 22.06.2018.
68. <<http://www.institut-cacak.org/eng/sorteprikaz/24/cacanska-rodna.html>> Pristupljeno 22.06.2018.
69. <<https://www.poljinos.hr/proizvodi-usluge/sadnice-voca/breskva/redhaven-i84/>>. Pristupljeno 05.05.2018.
70. <<https://www.poljinos.hr/proizvodi-usluge/sadnice-voca/sljiva/cacanska-rodna-i158/>>. Pristupljeno 06.05.2018
71. <<https://www.renewableenergyworld.com/index/tech.html>>. Pristupljeno 14.04.2018.
72. <<https://www.tehnologijahrane.com/enciklopedija/opca-svojstva-i-podjela-voca-i-povrca>>. Pristupljeno 04.05.2018.

73. <<https://www.ucsusa.org/clean-energy/renewable-energy/public-benefits-of-renewable-power#.WxjysYq-nix>>. Pristupljeno 16.04.2018.
74. <<https://www.wind-watch.org/documents/subsidy-support-of-energy-in-eu-countries-2012/>>. Pristupljeno 24.04.2018.