



Sveučilište u Zagrebu  
Agronomski fakultet

University of Zagreb  
Faculty of Agriculture



Poslijediplomski doktorski studij „Poljoprivredne znanosti”

Obrana doktorskog rada

26.03.2021.

# UTJECAJ SASTAVA I MEHANIČKE PRIPREME BIOMASE NA KAKVOĆU BIOULJA I BIOUGLJENA DOBIVENOG PIROLIZOM

STUDENT:

Mateja Grubor

MENTOR/I:

prof. dr. sc. Tajana Krička

# Uvod u tematiku istraživanja: Biomasa - OIE

„Biomasa podrazumijeva biorazgradive dijelove proizvoda, otpada ili ostataka iz poljoprivrede, šumski otpad i otpad iz srodnih industrija, kao i biorazgradivi dijelovi industrijskog i gradskog otpada”  
(Direktiva 2009/28/EZ)



Emisija stakleničkih plinova

2020	2030
-20%	≥-40%



Obnovljivi izvori energije

2020	2030
20%	≥ 27%



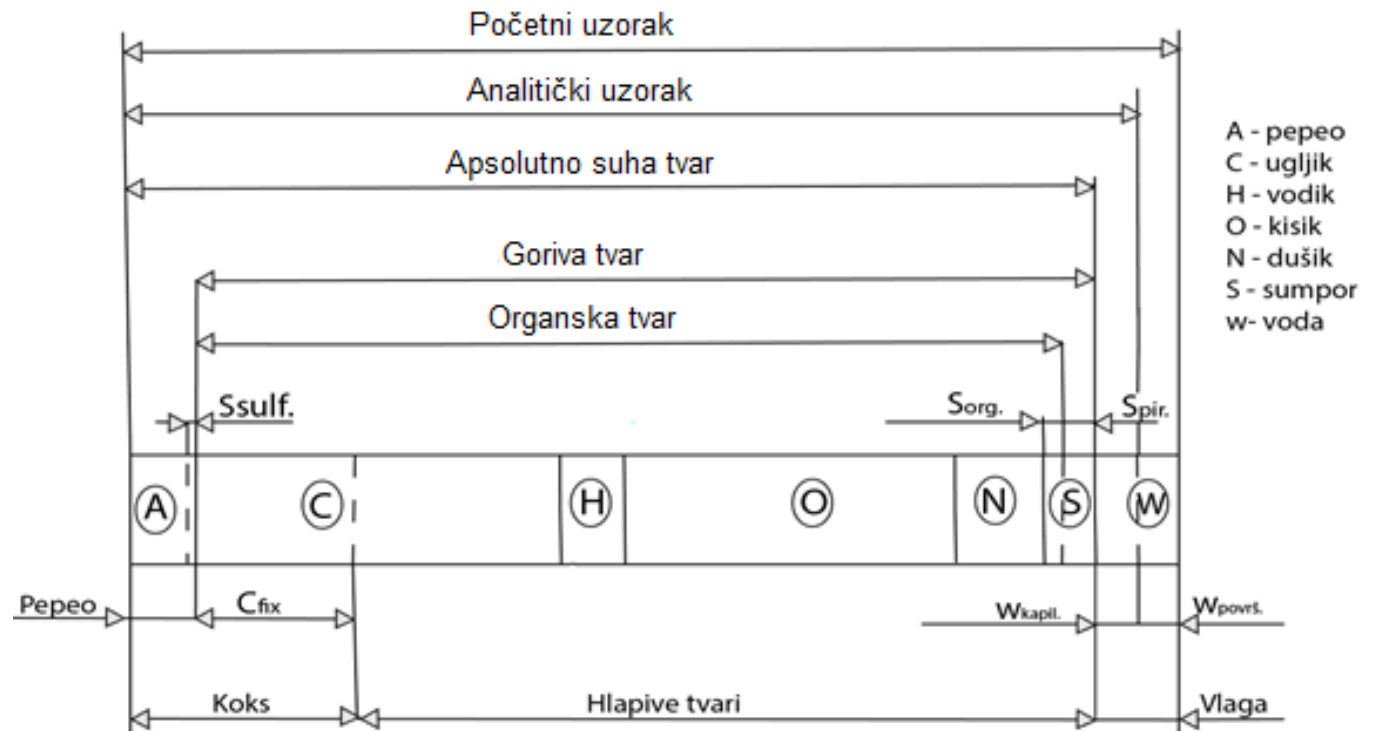
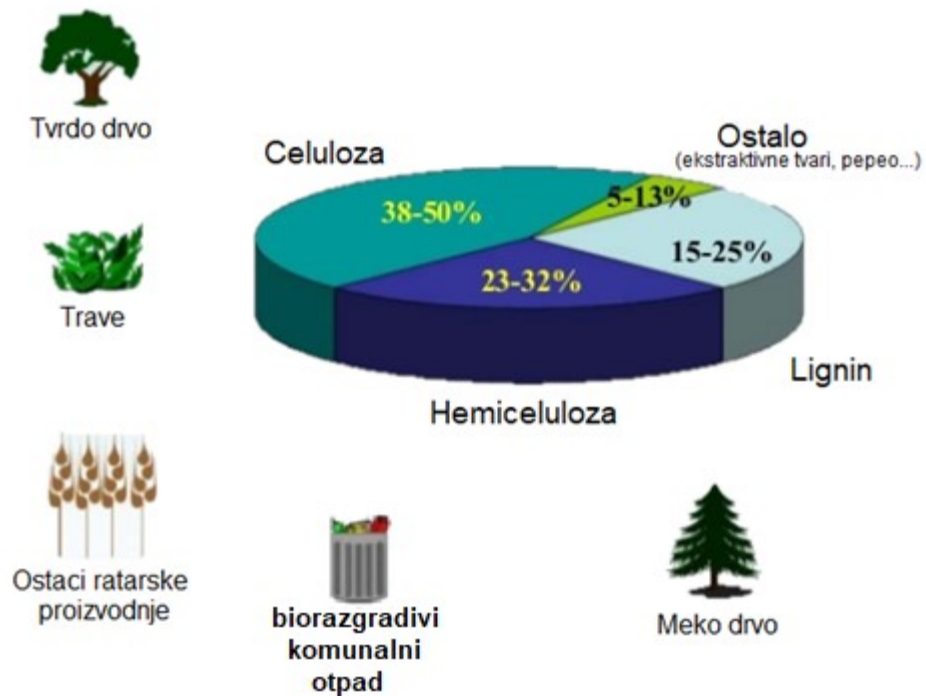
Energetska učinkovitost

2020	2030
20%	≥ 27 %

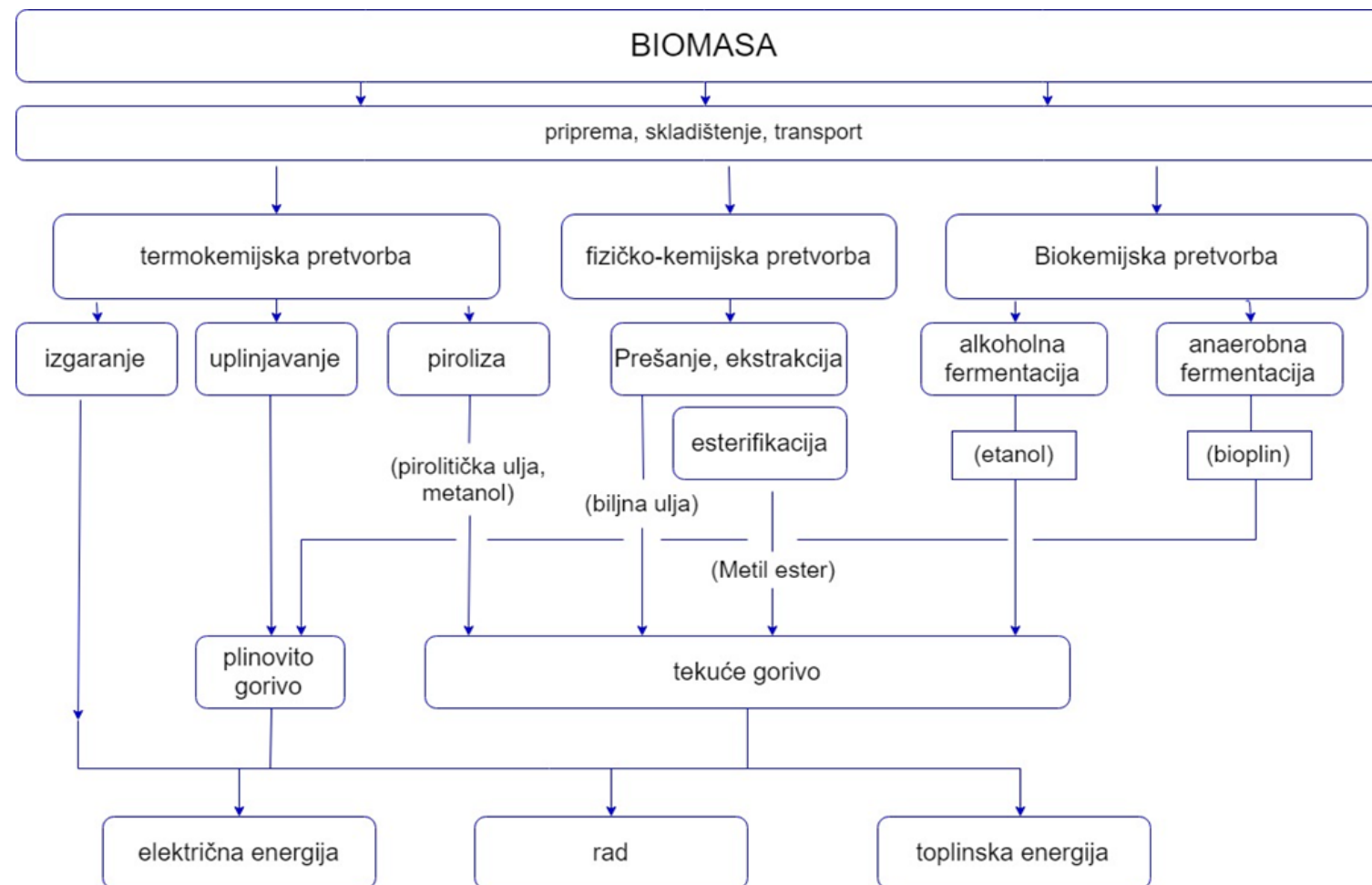


**EUROPEAN  
GREEN  
DEAL**

# Uvod u tematiku istraživanja: Sastav poljoprivredne biomase

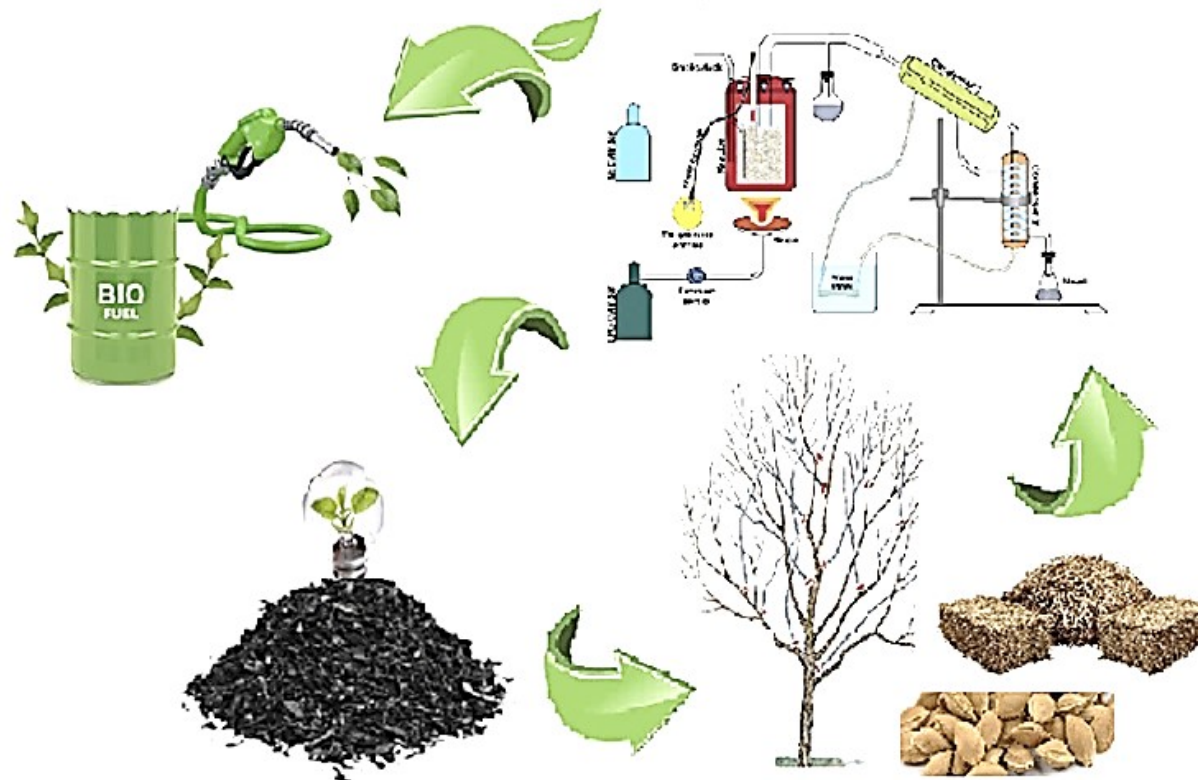


# Uvod u tematiku istraživanja: Pretvorbe biomase



# Uvod u tematiku istraživanja: Piroliza biomase

- Piroliza je termokemijski postupak koji se provodi u odsutnosti kisika
- Uobičajena radna temperatura pirolize kreće se u okviru 300-650 °C.
- Krajnji energetske produkti procesa su bioulje, biougljen i sintetski plinovi.



# Uvod u tematiku istraživanja: Bioulje

- Glavni produkt pirolize.
- Definira se kao tekuće biogorivo koje se može koristiti kao energent u kotlovima, plinskim turbinama i dizelskim motorima.
- Homogena je mješavina organskih spojeva (75 - 80 %) i vode (oko 20 - 25 %).





# Uvod u tematiku istraživanja: Biougljen

- Biougljen je visoko ugljični kruti proizvod nastao pirolizom biomase
- Može se koristiti za:
  - pročišćavanje vode,
  - kao dodatak tlu za poboljšanje kvalitete tla i odvajanje ugljika
  - te za proizvodnju električne energije.



# Postavljeni ciljevi:

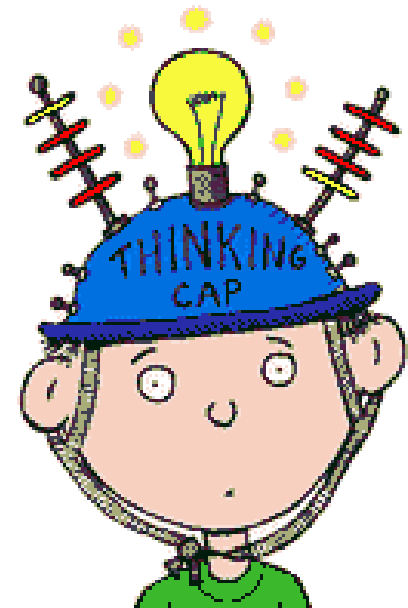
1. Utvrditi utjecaj sastava biomase na kakvoću i kvantitetu bioulja i biougljena dobivenog procesom pirolize.
2. Utvrditi utjecaj veličine samljevenih čestica prilikom mehaničke pripreme biomase na provedbu procesa pirolize te količinu i sastav bioulja i biougljena.





# Postavljene hipoteze:

1. Lignocelulozni sastav biomase s većim sadržajem celuloze pozitivno utječe na udio bioulja nakon pirolize.
2. Energetske karakteristike bioulja i biougljena značajno ovise o sastavu biomase.
3. Grublje samljevene čestice prilikom mehaničke pripreme biomase negativno utječu na kakvoću i kvalitetu bioulja i biougljena dobivenog postupkom pirolize.



# Materijali istraživanja

- ostaci ratarske i voćarske proizvodnje
- ratarski usjevi - slama pšenice, raži, ječma, zobi i tritikale
- Ostaci voćarske proizvodnje - orezana biomasa marelice, nektarine, breskve, trešnje, višnje te koštice navedeni voćarskih kultura



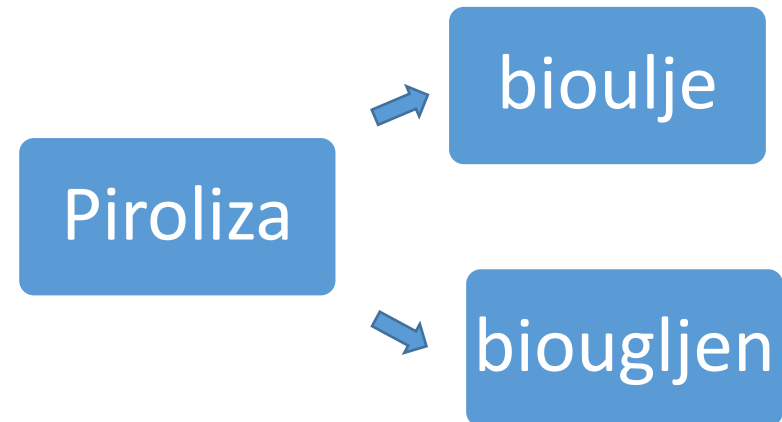
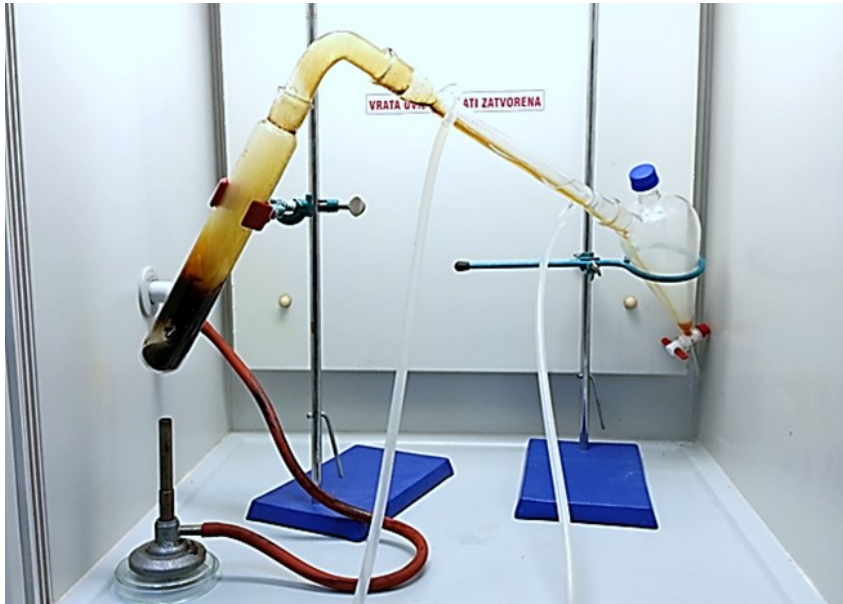
# Metode istraživanja

- Faza 1 - prikupljanje uzoraka, analiza ulazne sirovine i piroliza.
- Usitnjavanje uzoraka na laboratorijskom mlinu (CEN/TS 14780:2009).
- distribucija čestica (CEN/TS 15149-1: 2009)
- Na ulaznoj sirovini određivan je:
  - omjer celuloze, hemiceluloze i lignina (NREL / TP-510-42618),
  - sadržaj vode (CEN/TS 14774-2:2009),
  - sadržaj pepela (CEN/TS 14775:2009),
  - fiksirani ugljik i hlapive tvari (CEN/TS 15148:2009).
  - sadržaj makroelemenata (K, Na, P, Ca, Mg) (CEN/TS 15290:2009).
  - sadržaj ugljik, vodik, dušik (EN 15104: 2011), sumpora (EN 15289: 2011), te kisika računski
  - te ogrjevna vrijednost (EN 14918: 2010).



# Metode istraživanja

- Nakon analiza, ulazne sirovine čestice biomase veličine 600 te 300  $\mu\text{m}$  podvrgnute su procesu pirolize na temperaturi od 500 °C, bez prisustva kisika.



# Materijal i metode istraživanja

- Faza 2 - karakteristike bioulja
- Pratio se je prinos dobivenog bioulja za svaku istraživanu sirovinu.
- Kod dobivenog bioulja analiziran je:
  - sadržaj vlage po Karl Fischer volumetrijskoj titraciji pri čemu se krajnja točka titracije detektira potenciometrijskom metodom (ASTM E203-08).
  - pH vrijednost (Oasmaa i Meier, 2005)
  - električna vodljivost (Oasmaa i Meier, 2005)
  - ogrjevna vrijednost (EN 14918: 2010).
  - plinskom kromatografijom dobivena je analiza najvažnijih sastojaka (Oasmaa i Meier, 2005)



# Materijal i metode istraživanja

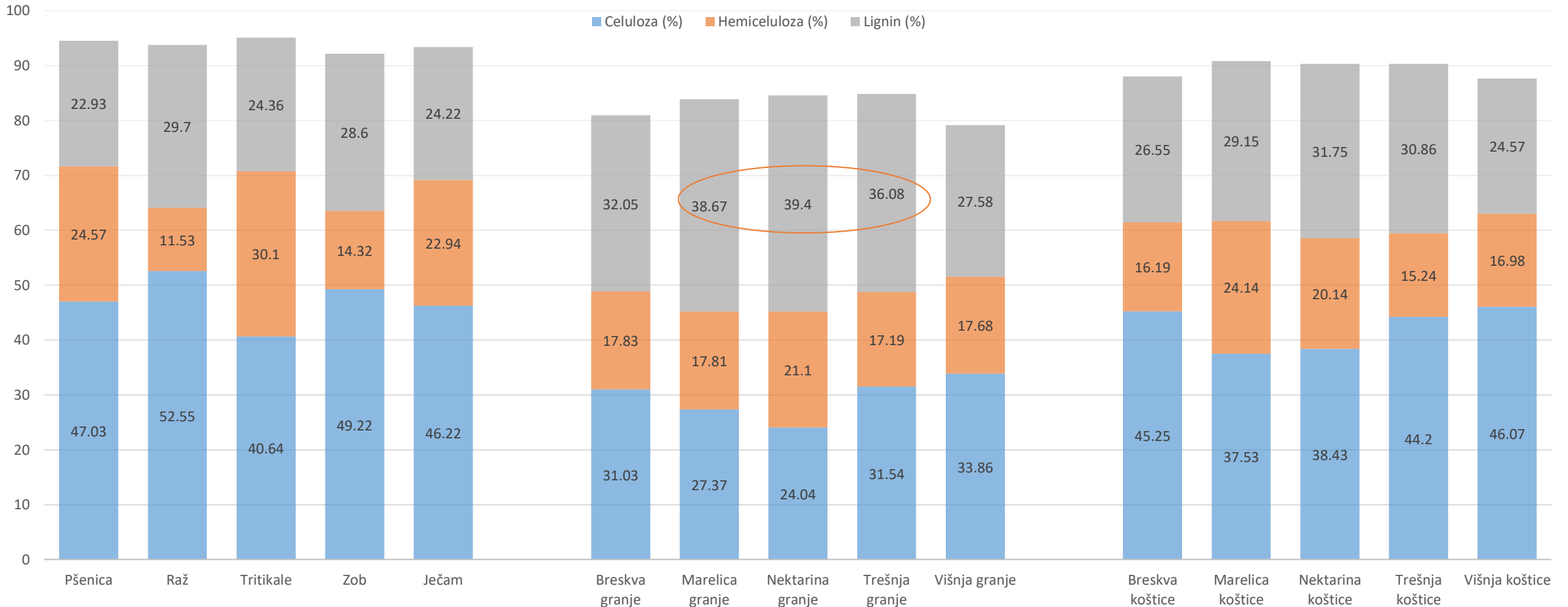
- Faza 3- karakteristike biougljena
- Pratio se je prinos proizvedenog biougljena za svaku istraživanu sirovinu.
- Kod dobivenog biougljena analiziran je:
  - sadržaj fiksiranog ugljika razlikom između udjela koksa i pepela (CEN/TS 15148: 2009).
  - sadržaj mikro- (Cu, Cr, Fe, Ni, Cd, Co, Mn, Zn, Pb) i makroelemenata (Na, K, Ca, Mg, Si) (CEN/TS 15297: 2009; CEN/TS 15290: 2009)
  - ogrjevna vrijednost (EN 14918: 2010).
- Dobiveni rezultati statistički su obrađeni.





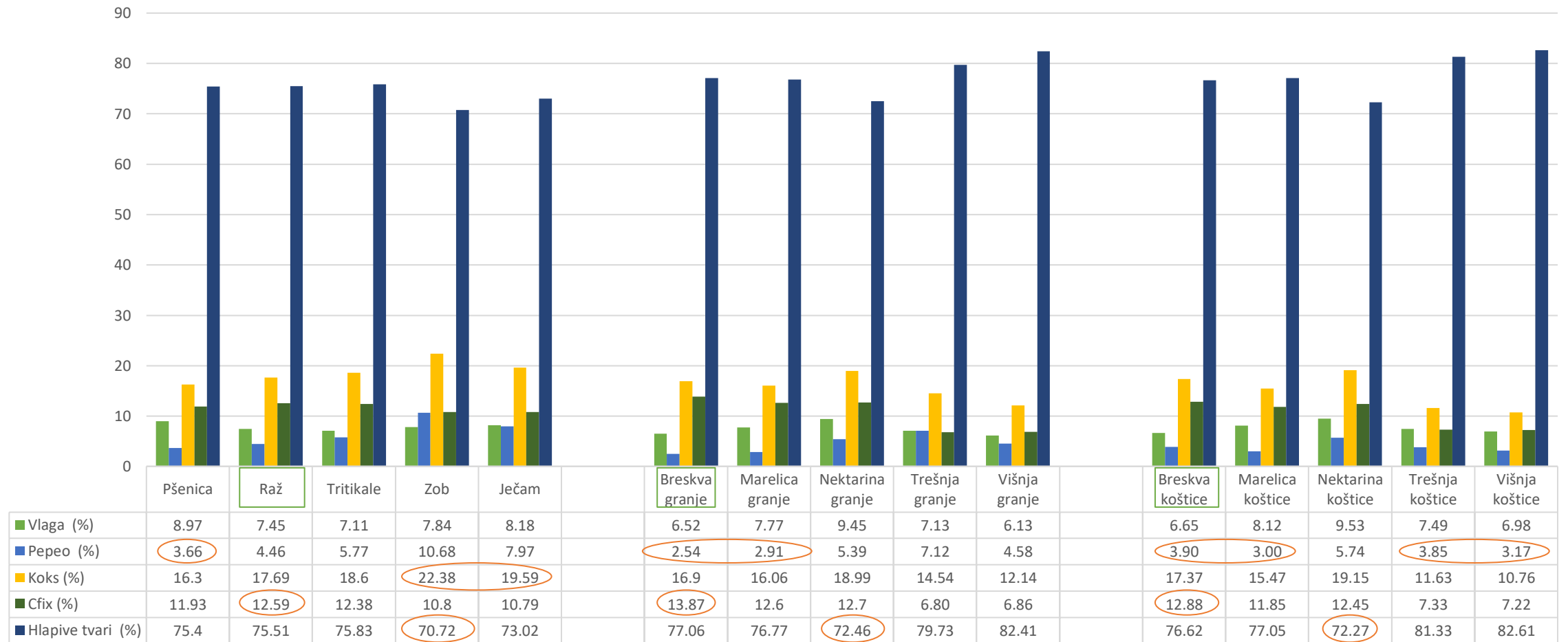
# Rezultati

## Strukturalna analiza biomase



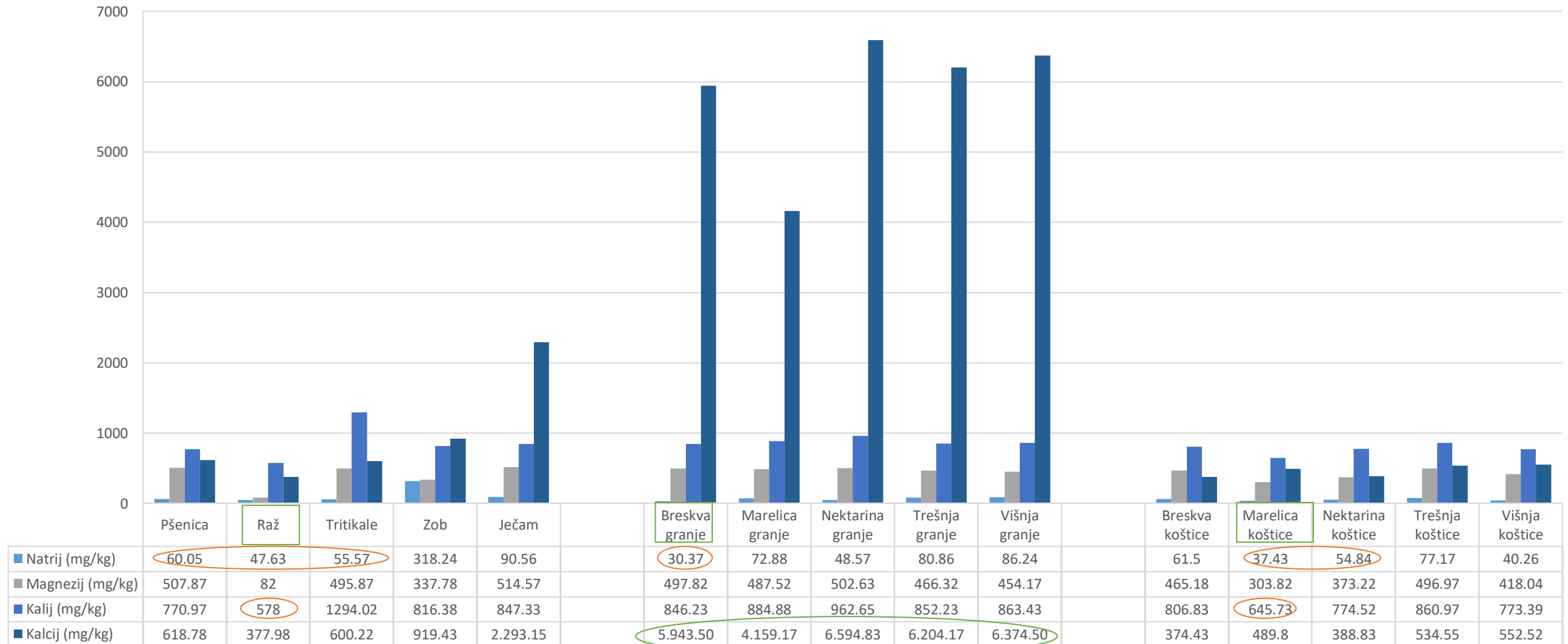
# Rezultati

## Fizikalno kemijska analiza biomase



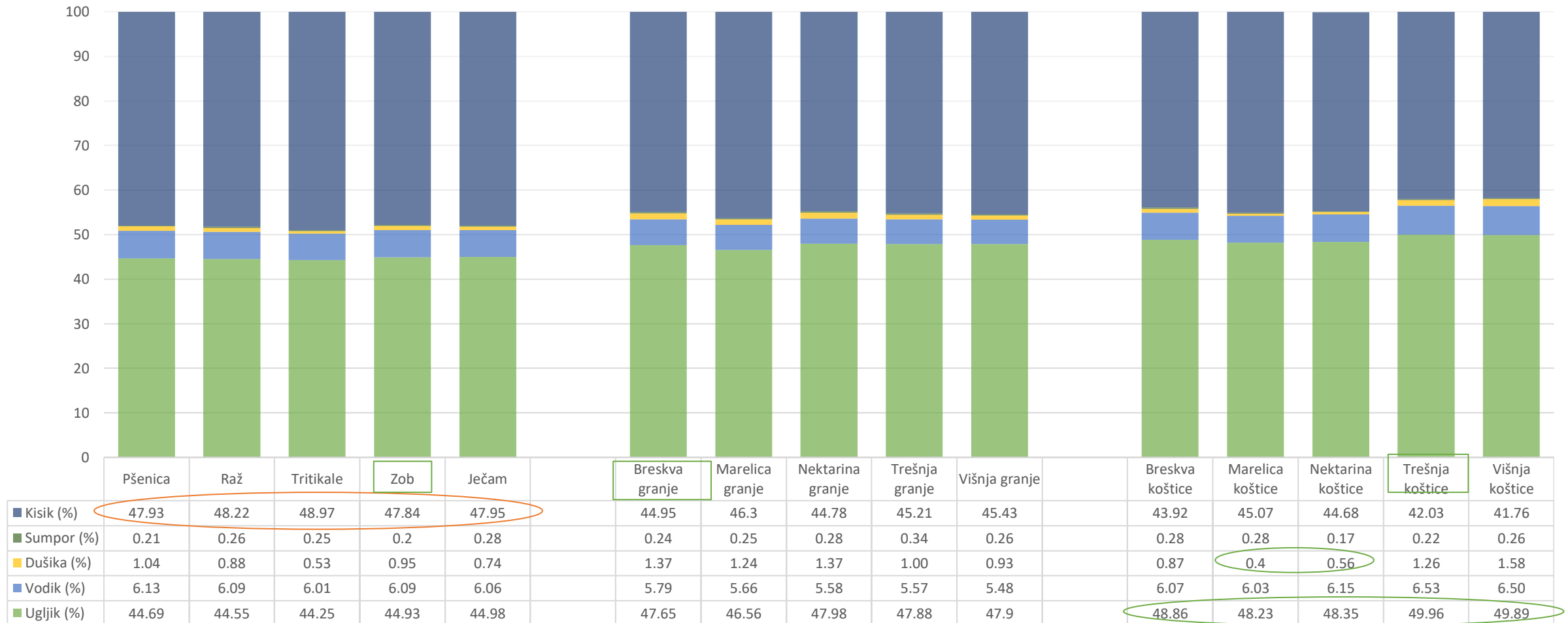
# Rezultati

## Makro elementi u biomasi



# Rezultati

## Elementarna analiza biomase



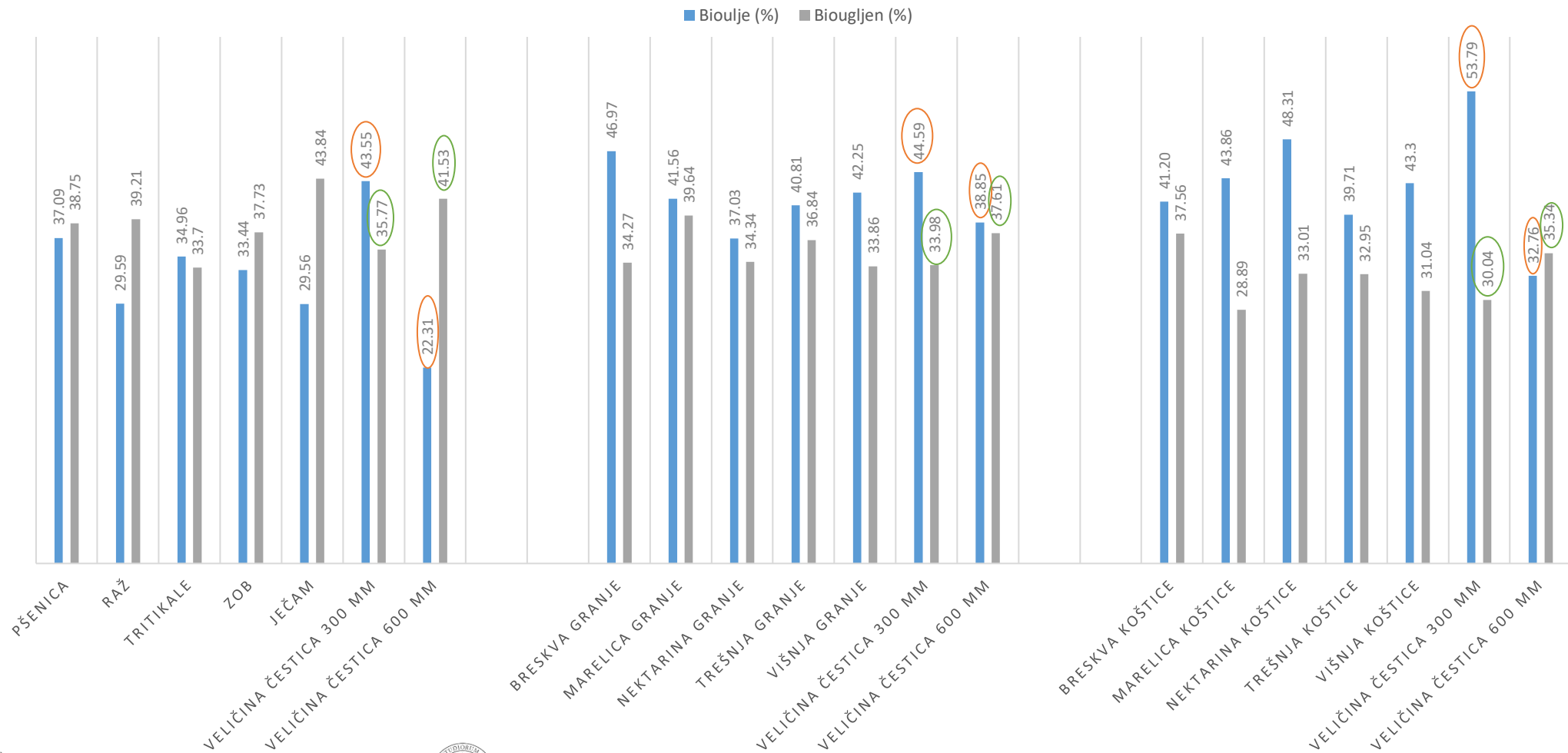
# Rezultati

## Ogrjevna vrijednost biomase

	Pšenica	Raž	Tritikale	Zob	Ječam	Breskva granje	Marelica granje	Nektarina granje	Trešnja granje	Višnja granje	Breskva koštice	Marelica koštice	Nektarina koštice	Trešnja koštice	Višnja koštica
Gornja ogrjevna vrijednost (MJ/kg)	16,22	16,74	15,27	15,97	16,08	18,07	17,25	17,41	17,82	18,18	18,20	17,46	17,52	18,61	18,27
Donja ogrjevna vrijednost (MJ/kg)	14,86	15,39	13,95	14,66	14,28	16,81	16,02	16,19	16,6	16,79	16,88	16,14	16,18	17,19	16,85

# Rezultati

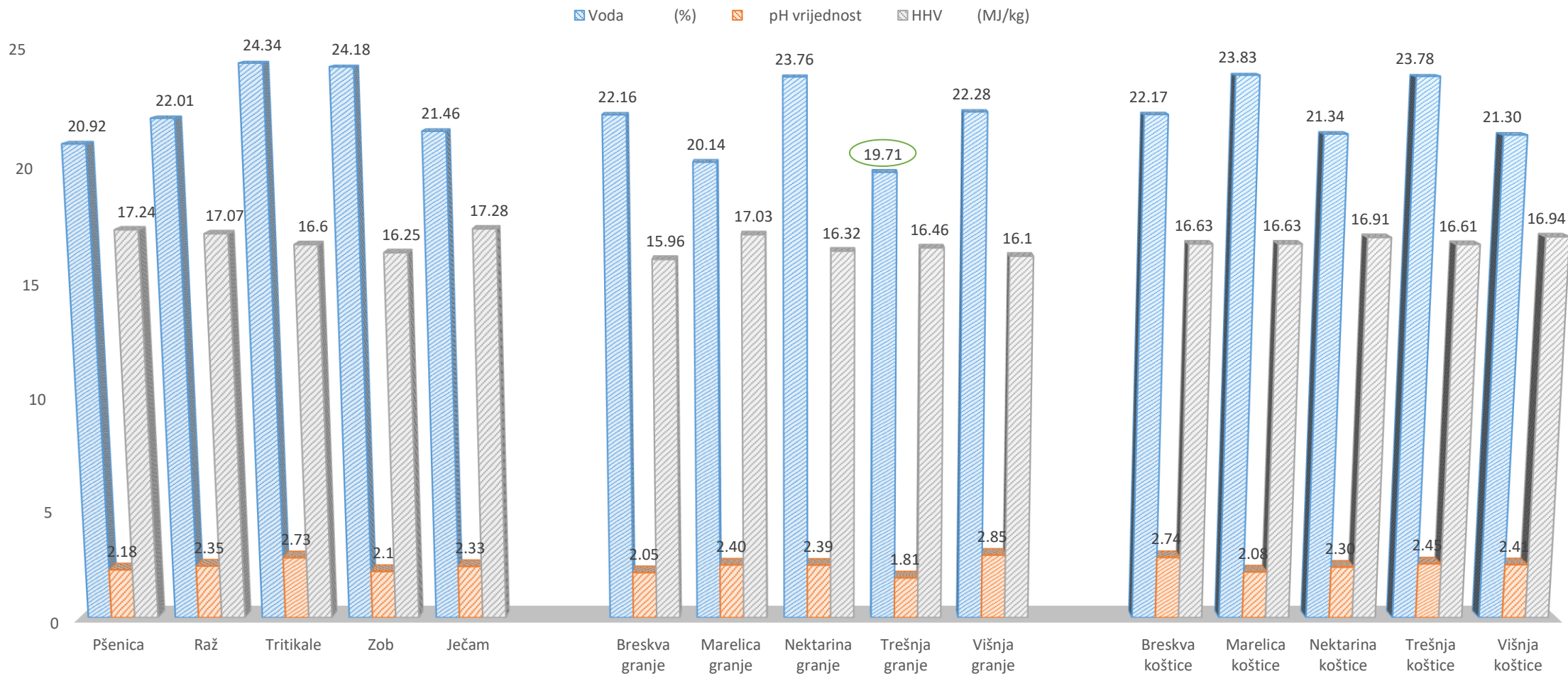
## Piroliza – udio bioulja i biougljena





# Rezultati

## Fizikalna analiza bioulja



# Rezultati

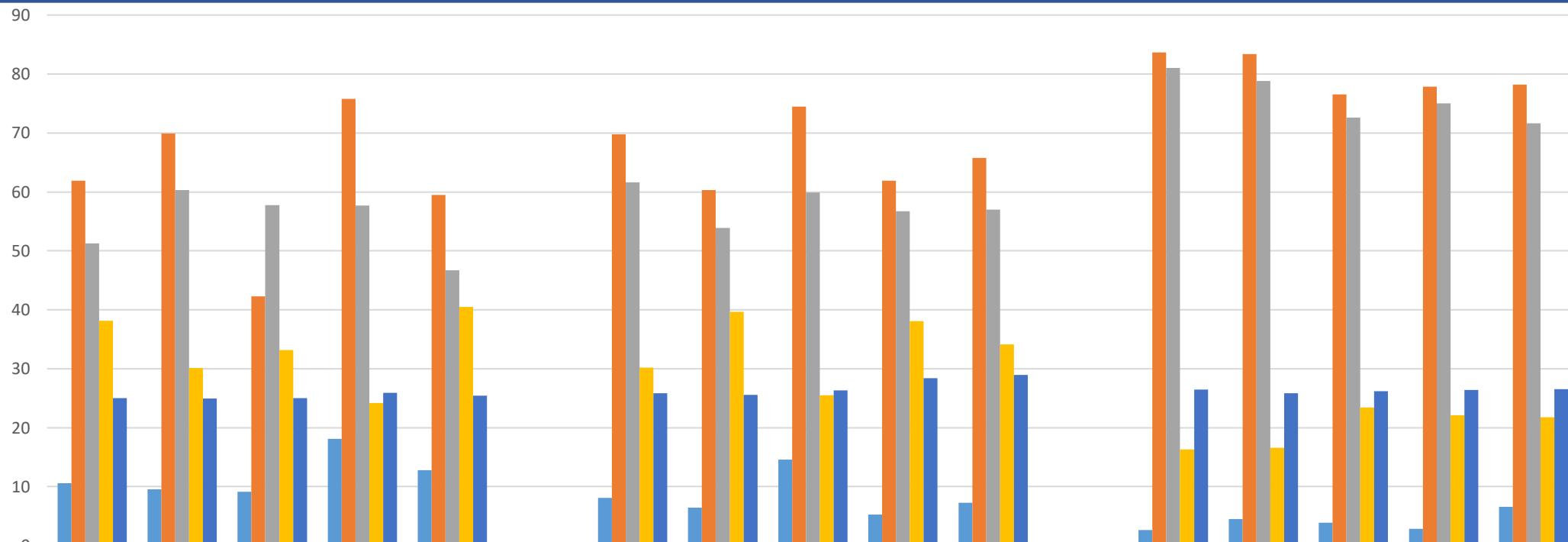
## Kemijski sastav bioulja

### Detektirani spojevi:

- Acetol
- Acetat
- Furfural
- 3-metil-1,2-ciklopentandion
- 2-metoksifenol
- 2-metoksi-4-metilfenol
- 4-etilfenol
- Eugenol
- HMF
- Vanillin
- 4-etil-2-metoksifenol
- 2-metoksi-4-vinilfenol
- 4-hidroksi-3-metoksicinamaldehyd
- 2-metoksi-4-propilfenol
- 4-hidroksi-3-metoksiacetofenon
- 4-hidroksi-3-metoksifenilacetat
- Levoglukoza
- Izoegenol

# Rezultati

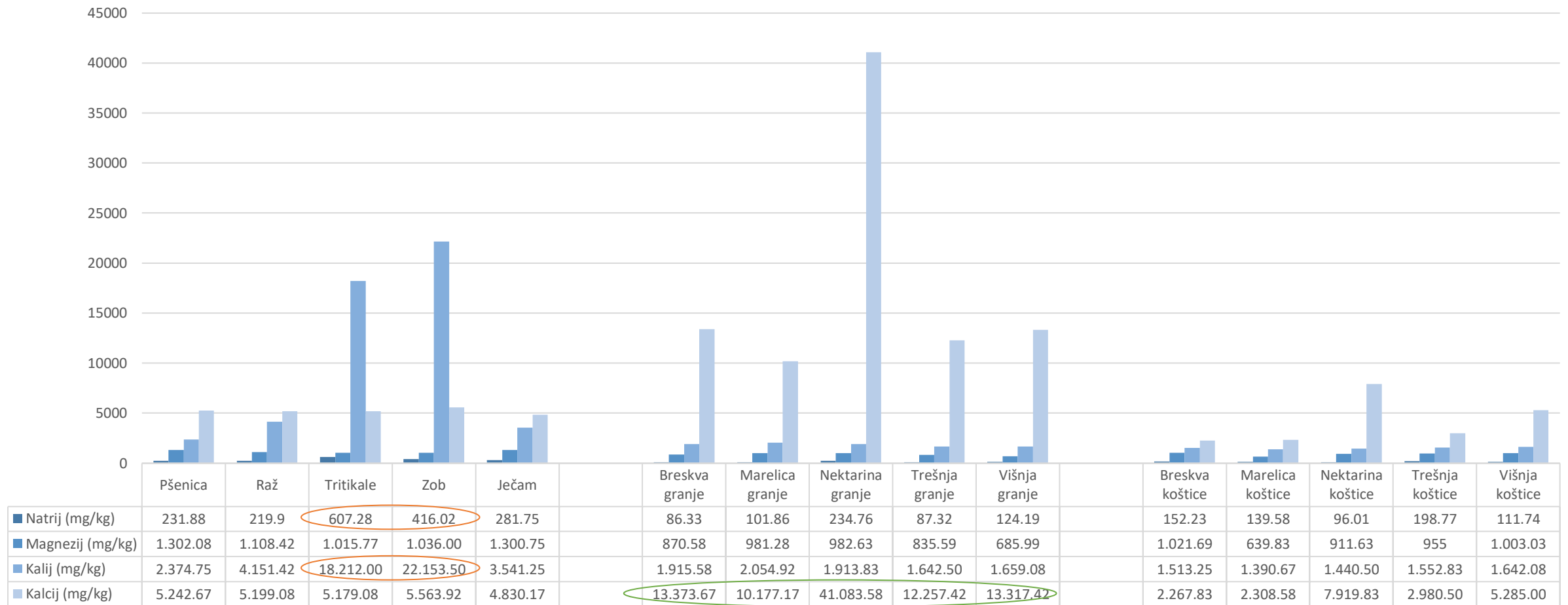
## Fizikalno-kemijska analiza biougljena



	Pšenica	Raž	Triticale	Zob	Ječam	Breskva granje	Marelica granje	Nektarina granje	Trešnja granje	Višnja granje	Breskva koštica	Marelica koštica	Nektarina koštica	Trešnja koštica	Višnja koštica
■ Pepeo (%)	10.6	9.56	9.11	18.12	12.80	8.10	6.45	14.57	5.28	7.29	2.61	4.52	3.91	2.87	6.59
■ Koks (%)	61.88	69.90	42.26	75.78	59.52	69.77	60.32	74.51	61.93	65.76	83.67	83.38	76.54	77.89	78.24
■ Cfix (%)	51.28	60.34	57.74	57.66	46.71	61.64	53.92	59.92	56.70	56.98	81.06	78.86	72.63	75.02	71.65
■ Hlapive tvari (%)	38.12	30.10	33.15	24.22	40.48	30.18	39.69	25.47	38.04	34.15	16.33	16.62	23.46	22.11	21.76
■ Ogrjevna vrijednost (MJ/kg)	25.04	24.94	25.05	25.94	25.44	25.84	25.59	26.31	28.37	28.93	26.46	25.82	26.20	26.38	26.51

# Rezultati

## Makroelementi u dobivenom biougljenu



# Rezultati

## Mikroelementi u dobivenom biougljenu

	Cink (mg/kg) <400	Bakar (mg/kg) <100	Krom (mg/kg) <90	Nikal (mg/kg) <50	Olovo (mg/kg) <150	Kadmij (mg/kg) <1,5
Pšenica	9,74	20,29	18,91	18,59	0	3,66
Raž	8,75	15,29	2,62	14,39	6,19	2,51
Tritikale	5,36	13,31	13,11	30,95	4,25	4,00
Zob	0,3	17,00	0,78	3,96	0	2,15
Ječam	0,67	17,70	19,40	31,12	0	1,31
	<b>orezana biomasa</b>					
Breskva	118,28	22,60	0	8,50	4,24	1,29
Marelica	65,95	26,68	0	3,89	70,29	0,64
Nektarina	133,9	26,39	0	3,27	19,67	0,83
Trešnja	122,24	28,20	0	15,28	21,03	2,32
Višnja	128,95	19,63	0	131,28	35,90	1,86
	<b>biomasa koštica</b>					
Breskva	1,30	13,78	9,20	7,21	32,08	3,21
Marelica	11,92	12,44	0	8,65	43,60	4,17
Nektarina	0,14	14,25	0	12,04	64,98	1,16
Trešnja	1,94	13,53	0,40	8,71	23,80	2,49
Višnja	8,94	22,18	0	12,41	22,98	3,18

# Zaključci

- ✓ Sva istraživana biomasa može se koristiti u proizvodnji krutih i tekućih goriva - veće vrijednosti lignina kod orezane voćarske biomase ukazuju da je ona pogodnija za proizvodnju krutog goriva.
- ✓ Proces pirolize pozitivno utječe na fizikalno-kemijska i goriva svojstva biomase te na dobiveno bioulje i biougljen.
- ✓ Istraživanjem nije utvrđeno kako biomasa s najvećim postotkom lignina daje i najveću količinu biougljena. To ukazuje kako postoje i drugi čimbenici kvalitete biomase koji utječu na dobivanje biougljena.
- ✓ Veličina i ujednačenost čestica utjecala je na količinu proizvedenog biougljena te je istraživanjem potvrđeno kako veće čestice (600  $\mu\text{m}$ ), u odnosu na manje čestice (300  $\mu\text{m}$ ) povećavaju količinu proizvedenog biougljena.



# Zaključci

- ✓ Sastav bioulja dobiven kod sve istraživane biomase je sličan te zbog visokog sadržaja vode i niže ogrjevne vrijednosti od naftnih goriva zahtijevaju različite prilagodbe prije bilo kakve primjene, skladištenja, transporta, nadogradnje ili upotrebe.
- ✓ Odstupanja biougljena od Europskog certifikata za proizvodnju biougljena prilikom analize teških metala javila su se jedino kod povišenog sadržaja kadmija kod velikog broja kultura čime se limitira njegova primjena kao poboljšivača tla.
- ✓ Temeljem svega navedenog istraživanjem se sve postavljene hipoteze odbacuju, što znači da se otvaraju mogućnosti za daljnja istraživanja s obzirom da ulazna sirovina nije jedini ograničavajući čimbenik u procesu pirolize.

---

# Hvala na pozornosti!

