

Sveučilište u Zagrebu  
Agronomski fakultet

Iva Baček, Ksenija Hanaček i Ivana Kanjir

KARAKTERIZACIJA GORIVIH SVOJSTAVA TRAVE  
*MISCANTHUS X GIGANTEUS* UZGOJENE U REPUBLICI  
HRVATSKOJ

Zagreb, 2012.

Ovo istraživanje izrađeno je na Zavodu za poljoprivrednu tehnologiju, skladištenje i transport Agronomskog fakulteta pod vodstvom dr. sc. Vanje Jurišić i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2011/2012.

## SADRŽAJ RADA

1. UVOD.....	1
2. HIPOTEZA, OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA .....	4
3. MATERIJALI I METODE.....	5
3.1. <i>Miscanthus x giganteus</i> .....	5
3.2. Metode .....	5
3.2.1. Sadržaj vode.....	5
3.2.2. Sadržaj pepela.....	5
3.2.3. Sadržaj koksa.....	5
3.2.4. Fiksirani ugljik.....	5
3.2.5. Hlapive tvari .....	6
3.2.6. Gorive tvari .....	6
3.2.7. Ogrjevna vrijednost.....	6
3.2.8. Ukupni ugljik, vodik, dušik i sumpor .....	6
3.3. Statistička analiza .....	7
4. REZULTATI .....	8
5. RASPRAVA .....	10
6. ZAKLJUČCI.....	13
7. ZAHVALE .....	14
8. LITERATURA .....	15
SAŽETAK .....	18
SUMMARY .....	19

## 1. UVOD

Zbog sve većeg rasta broja svjetskog stanovništva i gospodarskog razvoja zemalja, sve su veće potrebe za energijom. Iskorištavaju se ogromne količine prirodnih resursa i time degradira okoliš. Korištenjem neobnovljivih fosilnih goriva emisije stakleničkih plinova i toksičnih tvari u atmosferi su u porastu i na taj način štetno utječu na okoliš i ljudsko zdravlje. Stoga se Europska unija obvezala da će u skladu s Protokolom iz Kyota, o klimatskim promjenama i stakleničkim plinovima, do 2020. postići smanjenje emisije stakleničkih plinova od barem 20%, u odnosu na 1990. godinu. Isto tako, Europska komisija je postavila cilj od 20% udjela obnovljive energije u sveukupnoj potrošnji energije kao i 10% udjela biogoriva u transportnom sektoru do 2020. godine. Sve članice Europske unije obvezale su se da će postići zadano, uz dinamiku primjerenu svojim mogućnostima, ali ih moraju prihvatiti i buduće članice, što znači da navedene obveze mora prihvatiti i Republika Hrvatska (Mustapić i sur., 2006).

Proizvodnja i korištenje biogoriva danas je u značajnom porastu, međutim, ona još uvijek predstavljaju samo djelomičnu zamjenu za naftne derivate, ali smanjuju ovisnost o njihovom uvozu te doprinose smanjenju emisije stakleničkih plinova i toksičnih tvari u atmosferi (Bibić i sur., 2007). Među dostupnim alternativnim izvorima energije, koji će pomoći odgovoriti na te izazove, energetske kulture imaju mnoge prednosti u odnosu na konvencionalne, ali i neke druge obnovljive izvore energije (npr. vjetar, Sunce, itd.). Energetske kulture mogu osigurati sirovinu za proizvodnju energije koja će se koristiti u prometu (tzv. prva i druga generacija biogoriva) (EU Strategy for biofuels, 2006), te za proizvodnju električne i toplinske energije (Zegada-Lizarazu i Monti, 2011). Danas se biogoriva, poput bioetanol iz kukuruznog zrna, pšenice ili šećerne repe, ili pak biodizelskoga goriva iz uljarica, još uvijek uglavnom proizvode iz usjeva namijenjenih za prehrambeni lanac i koji zahtijevaju poljoprivredno zemljište visoke kvalitete za uzgoj. S obzirom na to da se pri proizvodnji biogoriva prve generacije koriste visokovrijedne sirovine potrebne za prehranu stanovništva, a pri tome i visokokvalitetno plodno poljoprivredno tlo, došlo je do razvoja biogoriva druge generacije. Sirovine za proizvodnju biogoriva druge generacije su šumska i poljoprivredna biomasa, organski otpad i energetske, lignocelulozne kulture, među koje se ubraja *Miscanthus x giganteus*. Na područjima gdje je ta biomasa dostupna, od nje bi trebalo biti moguće proizvesti biogorivo gotovo bez potrebe za dodatnom zemljom i bez utjecaja na proizvodnju hrane (Sims i sur., 2010).

Biomasa se definira kao biorazgradivi dio proizvoda, ostataka i otpada iz poljoprivrede (uključujući biljne i životinjske tvari), šumarstva i srodnih industrija te kao biorazgradivi dio industrijskog i komunalnog otpada (EU Strategy for biofuels, 2006). Lignoceluloza, koja čini glavnu strukturu biomase je vlaknasti materijal koji je osnova stanične stijenke biljke. Sastoji se od tri glavne komponente i to celuloze (40-50%), hemiceluloze (25-35%) i lignina (15-20%), a udio pojedine komponente ovisi o vrsti sirovine (Gray i sur., 2006). Celuloza se sastoji od polimera glukoze visoke molekularne mase, koji se čvrsto drže kao svežnjevi vlakana kako bi osigurali čvrstoću materijala.

Hemiceluloza se sastoji od kraćih polimera raznih šećera koji sljepljuju svežnjeve celuloze zajedno. Lignin se sastoji od trodimenzionalnog polimera propil-fenola koji je umetnut i vezan za hemicelulozu. On pruža čvrstoću strukturi. Osim celuloze, lignoceluloze i lignina, lignocelulozna biomasa sadrži i druge komponente kao što su proteini, terpenska ulja, masne kiseline/esteri i anorganske tvari (uglavnom na bazi dušika, fosfora i kalija) (Lange, 2007). Kombinirani učinak tri glavne komponente rezultira svojstvima jedinstvenim za biljna vlakna. Najvažnija svojstva lignocelulozne biomase jesu vrlo dobra čvrstoća, zapaljivost, biorazgradivost i reaktivnost (Olesen i Plackett, 1999).

Višegodišnje trave roda *Miscanthus*, koji obuhvaća oko desetak vrsta, a potječe iz Istočne Azije, privukao je mnogo interesa kao potencijalna biomasa u Europi tijekom 1990-ih, prije svega zbog njihove visoke produktivnosti, čak i u hladnim uvjetima (Jørgensen, 2011; Bilandžija i sur., 2012). Najviše istraživana vrsta je *Miscanthus x giganteus*, triploidni hibrid nastao križanjem vrsta *Miscanthus x sinensis* (diploid) i *Miscanthus x sacchariflorus* (tetraploid). Prvi put je u Europi kultiviran 1930-ih godina, kada je uvezen iz Japana (Lewandowski i sur., 2000). Pripada C4 višegodišnjim biljkama koje predstavljaju kvalitetnu energetsku kulturu jer efikasno koriste dostupne resurse u tlu, zadržavaju ugljik u tlu, imaju visok stupanj iskorištenja vode za primarnu produkciju, nisu invazivne jer je to triploidni hibrid koji producira sterilno sjeme te ima male zahtjeve za prihranom (Williams i sur., 2011; Babović, 2011). Također, C4 biljke imaju optimalni rast pri višim temperaturama (30-35°C), veću izmjenu CO<sub>2</sub>, efikasnije koriste vodu, imaju veći dnevni prinos te iskorištavaju više zračenja Sunca za stvaranje ugljika (6,7%) od C3 biljaka (3,3%). Navedena svojstva neophodna su pri izboru kultura za dobivanje biomase određenih klimatskih područja (Jovanović i sur., 2006). *Miscanthus x giganteus* uspijeva i postiže kvalitetne prinose u području umjerene klime te ima vrijedne prednosti kao što su: jednostavni uzgoj i žetva, višegodišnja je biljka, učinkovito iskorištava dušik i vodu, otporna je na bolesti i štetnike, ima dobar prinos suhe tvari te dobru ogrjevnu vrijednost. To su poželjna obilježja za održivu proizvodnju koja također osiguravaju zaštitu okoliša i prirodnih resursa kroz poboljšanje kvalitete tla i smanjeno ispiranje nitrata (Miguez i sur., 2008). Nakon što ga se jednom zasadi, obnavlja se svake godine, biljka iz istog korijena u prosjeku raste oko 20 godina. Razmnožavanje biljke se provodi sadnicama ili rizomima, budući da je vrsta *Miscanthus x giganteus* sterilna. Stabljika se tijekom zime suši, a žetva se obavlja nakon opadanja listova na tlo (između siječnja i travnja), što pridonosi gnojidbi tla. Agrotehnika može biti kao i za kukuruz ili uz male prilagodbe, a prosječan prinos je oko 20 t/ha (Beale i Long, 1997).

*Miscanthus x giganteus* (slika 1) je najčešće uzgajani genotip za proizvodnju lignocelulozne biomase, jer u usporedbi s drugim usjevima, sadrži značajno manje vode i pepela (Hodgson i sur., 2010). Pepeo je anorganski, negorivi dio koji nakon sagorijevanja biomase zaostaje u obliku ostatka, a zajedno s vodom snižava ogrjevnu vrijednost biomase. Stoga su manji sadržaj vode i pepela vrlo poželjna svojstva za izbor kulture koja će se koristiti u proizvodnji biogoriva.



Slika 1. *Miscanthus x giganteus*

Danas su alkoholna i anaerobna fermentacija najistraživaniji oblici pretvorbe biomase. Međutim, biomasa može biti i izravno pretvorena u električnu ili toplinsku energiju neposrednim izgaranjem. Dapače, istodobnim korištenjem toplinske i električne energije putem kogeneracijskih sustava, minimizira se utjecaj na okoliš prilikom procesa dobivanja energije. Sukladno tome, u ovom istraživanju pratila su se goriva svojstva trave *Miscanthus x giganteus* s ciljem njegova neposrednog korištenja izgaranjem za dobivanje električne i toplinske energije.

Izgaranje je kemijska reakcija oksidacije gorivih sastojaka biomase, pri čemu nastaju ugljični dioksid ( $\text{CO}_2$ ) i vodena para ( $\text{H}_2\text{O}$ ). S ciljem optimizacije procesa izgaranja, potrebna je sveobuhvatna karakterizacija svojstava biomase, što uključuje analize sadržaja negorivih tvari (vode, pepela, dušika i vezanog ugljika), sadržaja gorivih tvari (hlapive tvari, vodika, sumpora i kisika, koji podržava izgaranje) te ogrjevne vrijednosti, s obzirom da različiti sastav biomase neposredno utječe na proces izgaranja, kao i produkte navedenog procesa.

## 2. HIPOTEZA, OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA

*Miscanthus x giganteus* je visokokvalitetna lignocelulozna biomasa za proizvodnju biogoriva. Hipoteza rada jest da je *Miscanthus* je višegodišnja energetska kultura koja ne služi za prehranu ljudi i može se uzgajati na tlima slabije kvalitete, kojih u Republici Hrvatskoj ima preko 600.000 ha. Prema tome, *M. giganteus* je vrlo zanimljiva sirovina za buduću, neposrednu proizvodnju električne i toplinske energije.

Opći ciljevi rada jesu:

- utvrditi kvalitetu i sastav trave *M. giganteus*, uzgojene na tri različite lokacije u Republici Hrvatskoj, s obzirom da nema literaturnih podataka za RH,
- usporediti dobivene vrijednosti s obzirom na provedenu žetvu,
- usporediti dobivene podatke o biomasi *M. giganteus* uzgojene u Republici Hrvatskoj s dostupnim literaturnim podacima.

Specifični cilj rada je istražiti goriva svojstva trave *M. giganteus*, uzgojene u Republici Hrvatskoj, s ciljem uvida u potencijal proizvodnje električne i toplinske energije.

### **3. MATERIJALI I METODE**

#### **3.1. *Miscanthus x giganteus***

*Miscanthus x giganteus*, koji je korišten kao sirovina u ovom istraživanju, uzgojen je na tri lokacije i to Donji Lapac, Ličko Petrovo Selo i Zelina Breška, uz minimalnu razinu obrade i održavanja tih poljoprivrednih tala. Provedene su dvije žetve, pri čemu je prva žetva provedena u trećoj dekadi studenog 2011. godine, dok je druga žetva bila u trećoj dekadi ožujka 2012. godine. Nakon žetve, biomasa je na laboratorijskom mlinu (IKA Analysentechnik GmbH, Njemačka) usitnjena na manje čestice i prirodno osušena.

#### **3.2. Metode**

##### **3.2.1. Sadržaj vode**

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

##### **3.2.2. Sadržaj pepela**

Pepelo je anorganski dio goriva koji ostaje nakon potpunog izgaranja. Za određivanje pepela 1,5 g uzorka se odvagne u porculanski lončić, koji se potom stavi u mufolnu peć (Nabertherm Controller B170, Njemačka) na temperaturu od 550±10°C tijekom 4 sata ili do konstantne mase, sukladno standardnoj metodi CEN/TS 15148:2009.

##### **3.2.3. Sadržaj koksa**

Sadržaj koksa se odredio pri temperaturi od 900±10°C u mufolnoj peći (Nabertherm Controller B170, Njemačka), u trajanju od 5 minuta sukladno standardnoj metodi za određivanje koksa (CEN/TS 15148:2009).

##### **3.2.4. Fiksirani ugljik**

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



### 3.2.5. Hlapive tvari

Pojam hlapivih tvari odnosi se na komponente goriva koje se oslobađaju kada se gorivo zagrijava pri visokim temperaturama, ne isključujući vodenu paru. Hlapiva tvar sadrži zapaljive ( $C_xH_y$  plinovi, CO i  $H_2$ ) i nezapaljive plinove ( $CO_2$ ,  $SO_2$  i  $NO_x$ ). Biomasa općenito ima vrlo visoki sadržaj hlapivih tvari, s vrijednostima oko 75%, ali one mogu narasti do 90%, ovisno o uzorku (Khan i sur., 2009). Zbog visokog sadržaja hlapivih tvari, biogoriva su lako zapaljiva čak i pri relativno niskim temperaturama, u usporedbi s nekim drugim fosilnim gorivima poput ugljena. Sadržaj hlapivih tvari izračunava se računski (CEN/TS 15148:2009).

### 3.2.6. Gorive tvari

Sadržaj gorive tvari izračunava se računski (CEN/TS 15148:2009).

### 3.2.7. Ogrjevna vrijednost

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

Donja ogrjevna vrijednost se dobiva računski.

### 3.2.8. Ukupni ugljik, vodik, dušik i sumpor

Određivanje ukupnog dušika, ugljika, sumpora i vodika, provedeno je simultano, metodom suhog spaljivanja na Vario, Macro CHNS analizatoru (Elementar Analysensysteme GmbH, Njemačka) prema protokolima za ugljik, vodik i dušik (HRN EN 15104:2011) te sumpor (HRN EN 15289:2011). Postupak se bazira na spaljivanju uzorka u struji kisika na  $1150^\circ C$  uz prisutnost volfram (VI) oksida kao katalizatora. Prilikom spaljivanja oslobađaju se plinovi  $NO_x$ ,  $CO_2$ ,  $SO_3$  i  $H_2O$ . U redukcijskoj koloni, koja je zagrijana na  $850^\circ C$ , uz pomoć bakra kao redukcijskog sredstva,  $NO_x$  plinovi se reduciraju do  $N_2$ , a  $SO_3$  plinovi do  $SO_2$ . Nastale  $N_2$  plinove helij (plin nosioc) nosi direktno na detektor TCD (termo-vodljivi detektor). Dok ostali plinovi  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $SO_2$  prije dolaska na detektor prolaze kroz adsorpcijske kolone za  $CO_2$ ,  $H_2O$  i  $SO_2$ .

Ukupni kisik dobiven je računski.

### 3.3. Statistička analiza

Podaci su analizirani GLM procedurom u SAS sistemskom paketu, verzija 8.00 (SAS Institute, 1997). Dobiveni podaci određeni su analizom varijance, dok su razlike između srednjih vrijednosti testirane LSD testom pri čemu ja  $P = 5\%$  smatrana statističkim pragom značajnosti.

#### 4. REZULTATI

U tablici 1 prikazan je sadržaj negorivih tvari, dok je u tablici 2 prikazana kombinirana analiza varijance negorivih tvari utvrđenih u uzorcima *Miscanthus x giganteus*, ovisno o vremenu žetve i lokaciji uzgoja.

Tablica 1. Sadržaj negorivih tvari, u ovisnosti o vremenu žetve i lokaciji uzgoja

Red. br.	Voda, %	Pepeo, % na s.tv.	Koks, % na s.tv.	Fiksirani ugljik, % na s.tv.	Dušik, % na s.tv.
<b>Lokacija</b>					
1.	6,773 <sup>a</sup> ±2,388	4,203 <sup>a</sup> ±0,972	18,548 <sup>a</sup> ±1,511	14,346 <sup>a</sup> ±0,594	0,692 <sup>a</sup> ±0,3340
2.	6,133 <sup>a</sup> ±1,699	4,022 <sup>a</sup> ±1,723	17,168 <sup>a</sup> ±1,152	13,328 <sup>a</sup> ±0,588	0,981 <sup>a</sup> ±0,337
3.	5,433 <sup>a</sup> ±0,755	4,357 <sup>a</sup> ±1,463	17,062 <sup>a</sup> ±1,625	12,705 <sup>a</sup> ±2,607	1,011 <sup>a</sup> ±0,416
<b>Žetva</b>					
1.	4,653 <sup>b</sup> ±0,238	5,453 <sup>a</sup> ±0,333	18,218 <sup>a</sup> ±1,862	12,885 <sup>a</sup> ±2,150	1,227 <sup>a</sup> ±0,175
2.	7,573 <sup>a</sup> ±0,755	2,934 <sup>b</sup> ±0,384	16,968 <sup>a</sup> ±0,769	14,034 <sup>a</sup> ±0,589	0,562 <sup>b</sup> ±0,136

Tablica 2. Kombinirana analiza varijance sadržaja negorivih tvari, u ovisnosti o vremenu žetve i lokaciji uzgoja

Izvori varijabilnosti	Voda, %	Pepeo, % na s.tv.	Koks, % na s.tv.	Fiksirani ugljik, % na s.tv.	Dušik, % na s.tv.
Lokacija	0,4341 NS	0,9202 NS	0,1726 NS	0,2254 NS	0,2799 NS
Žetva	<0,0001 ***	<0,0001 ***	0,0812 NS	0,1414 NS	<0,0001 ***
Lokacija*žetva	<0,0001 ***	<0,0001 ***	0,0212 *	0,0173 *	<0,0001 ***

\*\*\*, \*\*, \*, NS signifikantno uz p = 0,001; 0,01; 0,05 i nesignifikantno, tim slijedom

U tablici 3 prikazan je sadržaj gorivih tvari, dok je u tablici 4 prikazana kombinirana analiza varijance gorivih tvari utvrđenih u uzorcima *Miscanthus x giganteus*, ovisno o vremenu žetve i lokaciji uzgoja.

Tablica 3. Sadržaj gorivih tvari, u ovisnosti o vremenu žetve i lokaciji uzgoja

Red. br.	Ugljik, % na s.tv.	Sumpor, % na s.tv.	Vodik, % na s.tv.	Kisik, % na s.tv.	Hlapiva tvar, % na s.tv.	Goriva tvar, % na s.tv.	H <sub>g</sub> , (MJ/kg)	H <sub>d</sub> , (MJ/kg)
<b>Lokacija</b>								
1.	49,216 <sup>a</sup> ±0,118	0,095 <sup>a</sup> ±0,014	3,943 <sup>b</sup> ±0,075	46,055 <sup>a</sup> ±0,160	74,703 <sup>b</sup> ±0,867	89,023 <sup>b</sup> ±1,434	18,668 <sup>a</sup> ±0,212	17,818 <sup>ab</sup> ±0,217
2.	49,372 <sup>a</sup> ±0,267	0,092 <sup>a</sup> ±0,008	4,195 <sup>a</sup> ±0,007	45,361 <sup>ab</sup> ±0,087	76,915 <sup>a</sup> ±0,489	90,025 <sup>ab</sup> ±0,397	18,834 <sup>a</sup> ±0,134	17,961 <sup>a</sup> ±0,065
3.	50,450 <sup>a</sup> ±2,015	0,091 <sup>a</sup> ±0,008	4,185 <sup>a</sup> ±0,192	44,264 <sup>b</sup> ±1,782	77,505 <sup>a</sup> ±2,050	90,210 <sup>a</sup> ±0,738	18,579 <sup>a</sup> ±0,265	17,598 <sup>b</sup> ±0,248
<b>Žetva</b>								
1.	48,949 <sup>b</sup> ±0,254	0,102 <sup>a</sup> ±0,005	4,028 <sup>b</sup> ±0,143	45,694 <sup>a</sup> ±0,309	77,129 <sup>a</sup> ±1,850	90,013 <sup>a</sup> ±0,488	18,742 <sup>a</sup> ±0,211	17,804 <sup>a</sup> ±0,140
2.	50,409 <sup>a</sup> ±1,415	0,083 <sup>b</sup> ±0,001	4,186 <sup>a</sup> ±0,151	44,759 <sup>a</sup> ±1,626	75,620 <sup>a</sup> ±1,347	89,492 <sup>a</sup> ±1,395	18,646 <sup>a</sup> ±0,241	17,780 <sup>a</sup> ±0,318

Tablica 4. Kombinirana analiza varijance sadržaja gorivih tvari, u ovisnosti o vremenu žetve i lokaciji uzgoja

Izvori varijabilnosti	Ugljik, % na s.tv.	Sumpor, % na s.tv.	Vodik, % na s.tv.	Kisik, % na s.tv.	Hlapiva tvar, % na s.tv.	Goriva tvar, % na s.tv.	H <sub>g</sub> , (MJ/kg) na s.tv.	H <sub>d</sub> , (MJ/kg) na s.tv.
Lokacija	0,1750 NS	0,7469 NS	0,0032**	0,0282*	0,0054**	0,1028 NS	0,1381 NS	0,0179*
Žetva	0,0077**	<0,0001***	0,0367*	0,1096 NS	0,0654*	0,3058 NS	0,3843 NS	0,8442 NS
Lokacija*Žetva	<0,0001***	<0,0001***	<0,0001***	<0,0001***	0,3444 NS	<0,0001***	<0,0001***	<0,0001***

\*\*\*, \*\*, \*, NS signifikantno uz p = 0,001; 0,01; 0,05 i nesignifikantno, tim slijedom

## 5. RASPRAVA

U posljednjem desetljeću, provode se mnoga istraživanja vezana uz proizvodnju krutih i tekućih goriva iz biomase, kao mogućih zamjena za benzinska i dizelska goriva, kao i za proizvodnju električne i toplinske energije putem kogeneracijskih postrojenja. Trava *Miscanthus x giganteus* pokazala se kao zanimljiva opcija jer je to kultura koja zbog svojih odličnih lignoceluloznih karakteristika i minimalnih zahtjeva tijekom uzgoja, postaje sve popularnija energetska kultura u svijetu.

U ovom istraživanju, proučene su komponente goriva koje pripadaju u kategoriju organskih spojeva (ugljik, vodik, sumpor) i kisik, koji ne gori, ali omogućava gorenje. Osim navedenih organskih spojeva, istraživane su bile i ostale gorive komponente kao hlapiva tvar, goriva tvar te gornja ogrjevna vrijednost,  $H_g$  i donja ogrjevna vrijednost,  $H_d$ . Također su istraživane i negorive tvari (voda, pepeo i dušik), koje predstavljaju nepoželjnu komponentu goriva. Najvažnija kemijska svojstva biomase u suhim procesima njene pretvorbe, a usko su vezana za kvalitetu goriva, jesu sadržaji vode, pepela, hlapivih tvari, fiksiranog ugljika, zatim sadržaji ugljika, dušika, vodika, sumpora i kisika te donja ogrjevna vrijednost (Mediavilla i sur., 2009; Khan i sur., 2009; Telmo i sur., 2010). Sukladno tome, u tablici 1 prikazan je sadržaj negorivih tvari, dok je u tablici 2 prikazana kombinirana analiza varijance sadržaja negorivih tvari, u ovisnosti o vremenu žetve i lokaciji uzgoja. Sadržaj negorivih tvari trave *Miscanthus x giganteus* prikazani su u tablici 1. Vidljivo je da se sadržaji vode, pepela i dušika signifikantno razlikuju ovisno o žetvi dok se ostale komponente ne razlikuju ovisno o vremenu žetve i lokaciji uzgoja. Sadržaj vode u uzorcima varira između 5,4% i 6,8% s obzirom na lokaciju. U usporedbi s istraživanjima Vassilev i sur. (2010), koji su utvrdili sadržaj vode u travi *Miscanthus x giganteus* od 11,4%, utvrđeni sadržaj vode je nešto niži, do čega je moglo doći uslijed različitog vremena žetve. S druge strane, Garcia i sur. (2012) su u svojem istraživanju gorivih svojstava ove trave utvrdili sličan sadržaj vode i to 7,5%. Promatrajući sadržaj vode s obzirom na vrijeme žetve, za očekivati je da je sadržaj vode u prvoj žetvi veći nego u drugoj, što u ovom istraživanju nije bio slučaj. Dapače, druga žetva (7,6%) imala je veći sadržaj vode u odnosu na prvu (4,7%), što se može objasniti velikom sušom koja je prethodila prvoj žetvi, odnosno obilna kiša i snijeg prije druge žetve. Visoki sadržaj vode u biomasi uzrokuje smanjenje njezine ogrjevne vrijednosti i ukupni pad učinkovitosti sagorijevanja (Hodgson i sur., 2010) pa je niži sadržaj vode poželjno svojstvo. Dobiveni podaci sadržaja pepela, ovisno o lokaciji, viši su u odnosu na dobivene podatke Vassilev i sur. (2010), odnosno niži u odnosu na literaturu Garcia i sur. (2012). Ovisno o vremenu žetve sadržaj pepela varira između 2,9% u drugoj žetvi, odnosno 5,5% u prvoj žetvi što je također niže od podataka u literaturi Garcia i sur. (2012) gdje sadržaj iznosi 9,6%. U nacionalnom planu za znanstveno istraživanje i tehnološku inovaciju u Španjolskoj (2007) varijabilnost u količini pepela biomase, objašnjavaju različitim sadržajem hranjivih mineralnih tvari u tlu, od kojih se pepeo i sastoji (Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mg, Ca, K, S i P) i klimatskim uvjetima (biljke uzgajane u semiaridnim i aridnim područjima, sadrže i veću

količinu silicija i aluminijsa koji su osnovna komponenta pepela). Dok Abreu-Naranjo (2012) navodi da sastav pepela biomase ovisi o vrsti biljke, dijelu biljke (list, stabljika, kora), dostupnosti hranjiva, kvaliteti tla i gnojdbi, također navodi da vremenske prilike imaju značajan utjecaj na sadržaj kalija, natrija i fosfora. Pepeo ima katalitički utjecaj na termičku razgradnju, odnosno više koncentracije pepela rezultiraju većim koncentracijama ugljena i plinova (Hodgson i sur., 2010). Pepeo biomase ima relativno nisko talište, pojava taljenja pepela tijekom toplinskog procesa uzrokuje nastanak „troske“, koja taloženjem u ložištima ili kotlovima uzrokuje smanjenje prijenosa i ukupno smanjenje učinkovitosti izgaranja (Hodgson i sur., 2010).

Fiksirani ugljik varira između 12,7 i 14,3 % ovisno o lokaciji, što je sukladno korištenoj literaturi (Vassilev i sur., 2010) gdje je 14%. Količina dušika je viša nego u literaturnim podacima, pa tako kod prve žetve iznosi 0,6%, a kod druge žetve 1,2%. No, to je i dalje unutar granica do 3% koje navode Gracia i sur. (2012), uspoređujući *Miscanthus x giganteus* s količinom dušika prilikom izgaranja drugih biomasa.

Kombiniranom analizom varijance negorivih tvari (tablica 2) pronađena je visoko signifikantna interakcija ( $p < 0,0001$ ) sadržaja pepela, vode i dušika kod istraživanih varijabli (žetva, lokacija\*žetva) dok kod ostalih varijabli interakcije nisu imale signifikantni utjecaj. Također, analizom varijance negorivih tvari pronađen je visoko signifikantni utjecaj ( $p < 0,0001$ ) sadržaja pepela, vode i dušika kod istraživanih varijabli (žetva, lokacija\*žetva) dok ostale varijable nisu imale signifikantni utjecaj.

U tablici 3 prikazan je sadržaj gorivih tvari trave *Miscanthus x giganteus*, dok je u tablici 4 prikazana kombinirana analiza varijance sadržaja gorivih tvari, u ovisnosti o vremenu žetve i lokaciji uzgoja. Iz dobivenih rezultata, može se uočiti da se sadržaji vodika, kisika, gorive tvari i gornje ogrjevne vrijednosti signifikantno razlikuju ovisno o lokaciji, dok se ostale istraživane komponente signifikantno ne razlikuju. Nadalje, sadržaji ugljika, sumpora i vodika signifikantno su se razlikovali ovisno o žetvi, dok se ostale istraživane komponente signifikantno ne razlikuju s obzirom na žetvu. Vrijednosti organskih spojeva, vodika i kisika, kao gorivih komponenti, nešto su niže, dok su sadržaji ugljika i sumpora nešto viši nego što su ih u svojim istraživanjima dobili Barbu (2010) i Collura (2006). Tako sadržaj ugljika, ovisno o vremenu žetve, varira između 49% i 50,4%, što je sukladno istraživanju Telmo i sur. (2010), koji tvrde da je očekivani raspon sadržaja ugljika u biomasi između 47% i 54%. Sumpor je najmanje zastupljen element i u istraživanju se pokazalo da, njegov sadržaj varira ovisno o žetvi. Kod prve žetve, njegov sadržaj je bio 0,10%, a kod druge 0,08%. Budući da sadržaj sumpora i dušika utječe na emisije nepoželjnih plinova ( $\text{NO}_x$  i  $\text{SO}_2$ ) pri izgaranju biomasa (Gracia i sur., 2012), poželjno je da biomasa ima niže koncentracije istih. Vodik, ovisno o lokaciji, dolazi u rasponu od 4,0% do 4,2%, dok se sadržaj kisika, ovisno o lokaciji, kreće u rasponu 44,3% do 46%. Hlapiva tvar u suglasju je dostupnom literaturom (Vassilev i sur., 2010; Garcia i sur., 2012) te varira između 74,7% i 77,5%, ovisno o lokaciji, još uvijek se nalazi u očekivanim granicama od 65%-85% (Yao i sur., 2005). Gornja ogrjevna vrijednost bila je viša nego u istraživanju Collura i sur. (2006), koji navode da je ona iznosila 17,77 MJ/kg, tako dobivene vrijednosti u ovom istraživanju

iznose u prvoj žetvi 18,74 MJ/kg, a u drugoj 18,65 MJ/kg. Donja ogrjevna vrijednost varirala je ovisno o lokaciji u rasponu od 17,60 MJ/kg do 17,96 MJ/kg. Uzrok varijacija u ogrjevnoj vrijednosti kod biomase su uglavnom varijacije u sastavu stanične stijenke i koncentracije vode i pepela (Hodgson i sur., 2010), a rezultati ukazuju da istraživana biomasa ima bolju ogrjevnu vrijednost od biomase u istraživanjima Vassilev i sur. (2012). Nadalje, kombiniranom analizom varijance gorivih tvari sadržaja ugljika, sumpora, vodika, kisika i gorive tvari te gornje i donje ogrjevne vrijednosti (tablica 4) trave *Miscanthus x giganteus* može se utvrditi visoko signifikantni utjecaj ( $p < 0,0001$ ) istraživane varijable interakcije lokacije\*žetve, dok ostale varijable (lokacija, žetva) nisu imale utjecaj.

## 6. ZAKLJUČCI

Na temelju provedenih vlastitih istraživanja trave *Miscanthus x giganteus*, uzgojene na tri različite lokacije i dva vremena roka žetve zaključuje se sljedeće:

1. Analiza kemijskog sastava biomase trave *Miscanthus x giganteus* pokazala je varijacije u sastavu organskih kemijskih spojeva, ugljika, vodika, kisika, dušika i sumpora, kao i sadržaja vode, pepela, koksa, hlapivih tvari te sadržaja fiksiranog ugljika, ovisno o lokaciji uzgoja (Donji Lapac, Ličko Petrovo Selo i Zelina Breška) i vremenu žetve.
2. S obzirom na lokaciju uzgoja, a uz primjenu istih agrotehničkih mjera, biomasa *M. giganteus* uzgojena na lokaciji Donji Lapac imala je najbolja goriva svojstva.
3. Nakon prve žetve, trava *M. giganteus* imala je sadržaj vode od 4,7%, pepela od 5,5%, koksa od 18,2%, fiksiranog ugljika od 12,9%, hlapive tvari od 77,1%, gorive tvari od 90 %, najzastupljeniji element bio je ugljik sa udjelom od 48,9%, potom slijede kisik s 45,7%, vodik s 4%, dušik s 1,2%, a najmanje zastupljeni element bio je sumpor s udjelom od 0,1%. Gornja ogrjevna vrijednost nakon prve žetve je bila je bila 18,7 MJ/kg, a donja ogrjevna vrijednost 17,8 MJ/kg.
4. Nakon druge žetve, trava *M. giganteus* imala je sadržaj vode od 7,6%, pepela od 2,9%, koksa od 17,0%, fiksiranog ugljika od 14,0%, hlapive tvari od 75,6%, gorive tvari od 89,5%, najzastupljeniji element bio je ugljik s udjelom od 50,4%, potom slijede kisik s 44,8%, vodik s 4,2%, dušik s 0,6%, a najmanje zastupljeni element bio je sumpor s udjelom od 0,1%. Gornja ogrjevna vrijednost nakon druge žetve bila je 18,6 MJ/kg, a donja ogrjevna vrijednost 17,8 MJ/kg.
5. Statistička analiza dobivenih podataka pokazala je da se sadržaji vode, pepela, dušika i sumpora signifikantno ( $p < 0,0001$ ) razlikuju ovisno o žetvi dok se ostale komponente nisu razlikovale ovisno o vremenu žetve niti lokacije uzgoja.
6. Dobiveni podaci potvrdili su potencijal trave *M. giganteus* uzgojene u Republici Hrvatskoj kao visokokvalitetne sirovine u neposrednoj proizvodnji električne i toplinske energije.



## **7. ZAHVALE**

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

Posebno bi se zahvalile našoj mentorici dr. sc. Vanji Jurišić, prof. dr. sc. Nevenu Voći, prof. dr. sc. Josipu Leti, Ani Matin, dipl. ing. i Nikoli Bilandžiji, dipl. ing. na velikoj podršci i pomoći prilikom izrade ovog rada.

## 8. LITERATURA

1. Abreu-Naranjo, R. (2012). Utilizacion energetica de la biomasa ligno-celulosica obtenida del *Dichrostachys cinerea* mediante procesos de termodescomposicion. Dipartimento di Scienze Agrarie, Alimentari e Ambientali. Universita Politecnica delle Marche. Marche, Italy
2. Babović, V.N., Dražić, G.D., Đorđević, M.A. (2011). Mogućnosti korišćenja biomase poreklom od brzorastuće trske *Miscanthus x giganteus*. Pregledni rad. Fakultet za primenjenu ekologiju "Futura", Univerzitet Singidunum, Beograd.
3. Barbu, C.H., Pavel, B.P., Sand, C., Grama, B., Pop, M.R., Blaga, L. University of Sibiu (2010). *Miscanthus sinensis x giganteus* Cultivated on Soils Polluted with Heavy Metals – A Valuable Replacement for Coal. Green Remedation Conference: 49-53.
4. Beale, C.V., Long, S.P. (1997). Seasonal dynamics of nutrient accumulation and partitioning in the perennial C<sub>4</sub>-grasses *Miscanthus × giganteus* and *Spartina cynosuroides*. Biomass Bioenerg 12(6): 419-428.
5. Bibić, Dž., Hribernik, A., Filipović, I., Breda Kegl (2007). Utjecaj alternativnih goriva na pokazatelje izgaranja kod dizelovih motora. Goriva i maziva, 46(3): 205-222.
6. Bilandžija, N., Leto, J., Voća, N., Sito, S., Krička, T. (2012). *Miscanthus x giganteus* kao energetska kultura. Zbornik radova. 40th Engineering „Actual Tasks on Agricultural Engineering“, Opatija, Hrvatska, 21. - 24.02.2012., str. 495-505.
7. CEN/TS 14774-2:2009 (2009). Solid biofuels - Determination of moisture content - Oven dry method. Total moisture: Simplified method.
8. CEN/TS 15148:2009 (2009). Solid biofuels - Determination of the content of volatile matter.
9. Collura, S., Azambre, B., Finqueneisel, F., Zimny, T., Weber, J.V. (2006). *Miscanthus × Giganteus* straw and pellets as sustainable fuels. Environ Chem Lett. 4: 75-78.
10. EC (2006). An EU Strategy for Biofuels. COM (2006)34 final.
11. García, R., Pizarro C., Lavín A.G., Bueno J.L. (2012). Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. Bioresour Technol. 103: 249-258.
12. Gray, K.A., Zhao, L., Emptage, M. (2006). Bioethanol. Curr. Opin. Chem. Biol. 10: 141-146.
13. Hodgson, E.M., Fahmi, R., Yates, N., Barraclough, T., Shield, I., Allison, G., Bridgwater, A.V., Donnison, I.S. (2010). *Miscanthus* as a feedstock for fast-pyrolysis: Does agronomic treatment affect quality? Bioresour Technol.101: 6185-6191.
14. HRN EN 14918:2010 (2010). Solid biofuels - Determination of calorific value. European Committee for Standardization.
15. HRN EN 15104:2011 (2011). Solid biofuels - Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen - Instrumental methods. European Committee for Standardization.

16. HRN EN 15289:2011 (2011). Solid biofuels - Determination of total content of sulphur and chlorine. European Committee for Standardization.
17. Jørgensen, U. (2011). Benefits versus risks of growing biofuel crops: the case of *Miscanthus*. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 3: 24-30.
18. Jovanović, L.J., Dražić, D., Veselinović, M., Nešić, N. (2006). Mogućnosti korišćenja perena i zeljastih biljaka za dobivanje energije iz biomase. *List saveza energetičara*, 3-4: 89-92.
19. Khan, A.A., de Jong, W., Jansens, P.J., Spliethoff, H. (2009). Biomass combustion in fluidized bed boilers: potential problems and remedies. *Fuel Process. Technol.* 90: 21-50.
20. Lange, J.P. (2007). Lignocellulose conversion: an introduction to chemistry, process and economics. *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 1: 39-48.
21. Lewandowski, I., Clifton-Brown, J.C., Scurlock, J.M.O., Huisman, W. (2000). *Miscanthus*: European experience with a novel energy crop. Elsevier, *Biomass Bioenerg*, 19: 209-227.
22. Mediavilla, I., Fernandez, M.J., Esteban, L.S. (2009). Optimization of pelletisation and combustion in a boiler of 17,5 kWth for vien shoots and industrial cork residue. *Fuel Process. Technol.* 90: 621-628.
23. Miguez, E.F., Villamil, M.B., Long, S.P. Bollero, G.A. (2008). Meta-analysis of the effects of management factors on *Miscanthus x giganteus* growth and biomass production. *Agr Forest Meteorol.*, 148: 1280-1292.
24. Mustapić, Z., Krička, T., Stanić, Z. (2006). Biodizel kao alternativno motorno gorivo. *Energija*, 55(6): 634-657.
25. Olesen, P.O., Plackett, D.V. (1999). Perspectives on the performance of natural plant fibres. *Proceedings of the International Conference Natural Fibres Performance Forum*. May 27-28. Copenhagen, Danska.
26. Plan nacional de investigación científica, desarrollo e innovación tecnológica (2004-2007). Proyecto Singular Estratégico "Desarrollo, demostración y evaluación de la producción de energía en España a partir de la biomasa de cultivos energéticos" (PSE On Cultivos), Determinación de la viabilidad y desarrollo de los cultivos energéticos en España. Periodo: 1 de Enero a 31 de Diciembre de 2007 logística de informe técnico 2007 subproyecto 2 del PSE On Cultivos. Anexo II.: str 48.
27. SAS Institute (1997): SAS/STAT Software: Changes and enhancements through Rel. 6.12. Sas Inst., Cary, NC, USA
28. Sims, R.E.H., Mabee, W., Saddler, J.N., Taylor, M. (2010). An overview of second generation biofuel technologies. *Bioresour Technol.* 101: 1570-1580.
29. Telmo, C., Lousada, J., Moreira, N. (2010). Proximate analysis, backwards stepwise regression between gross calorific value, ultimate and chemical analysis of wood, *Bioenergy*. 27: 459 - 465.
30. Vassilev, S.V., Baxter D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G. (2010). An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*. 89: 913-933.

31. Williams, M.J., Douglas, J. (2011). Planting and Managing Giant Miscanthus as a Biomass Energy Crop. Natural Resources Conservation Service. United States Department of Agriculture. Plant Materials Program July 2011. No. 4.
32. 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*. 94 (16): 2116-2130.
33. Zegada-Lizarazu, W., Monti, A. (2011). Energy crops in rotation. *Biomass bioenerg.* 35: 12-25.

## SAŽETAK

Iva Baček, Ksenija Hanaček i Ivana Kanjir

Karakterizacija gorivih svojstava trave *Miscanthus x giganteus* uzgojene u Republici Hrvatskoj

*Miscanthus x giganteus* je lignocelulozna biomasa koja se u posljednje vrijeme intenzivno istražuje kao potencijalna sirovina u proizvodnji električne i toplinske energije. S obzirom da je u Republici Hrvatskoj uzgoj ove sirovine tek u svojoj prvoj godini, potrebno je utvrditi kvalitetu dosad proizvedene biomase. Stoga je cilj ovog rada bio istražiti goriva svojstva trave *Miscanthus x giganteus*, uzgojene u Republici Hrvatskoj, s ciljem uvida u potencijal proizvodnje električne i toplinske energije.

Istraživanje je provedeno na tri lokacije i to Donji Lapac, Ličko Petrovo Selo i Zelina Breška, u dva vremena roka žetve uz primjenu istovjetne agrotehnike. Analiza kemijskog sastava ovisno o lokaciji uzgoja i vremenu žetve pokazala je varijacije u praćenim gorivim svojstvima, pri čemu je biomasa uzgojena na lokaciji Donji Lapac imala najbolja goriva svojstva. S obzirom na žetvu, vrijednosti sadržaja vode kretale su se od 4,7% do 7,6%, pepela od 2,9% do 5,5%, koksa od 17,0% do 18,2%, sadržaj fiksiranog ugljika od 12,9% do 14,0%, hlapive tvari 75,6% do 77,1%, te gorive tvari od 89,5% do 90,0%. Sadržaj ugljika, ovisno o vremenu žetve, varirao je između 48,9% i 50,4%, vodik dolazi u rasponu od 4,0% do 4,2%, sumpor je najmanje zastupljen element te se kreće oko 0,1% u obje žetve. Sadržaj kisika se, ovisno o žetvi, kretao u rasponu od 44,8% do 45,7%. Gornja ogrjevna vrijednost iznosila je između 18,65 MJ/kg i 18,74 MJ/kg, a donja ogrjevna vrijednost varirala je od 17,78 MJ/kg do 17,80 MJ/kg.

Statistička analiza dobivenih podataka pokazala je da se sadržaji vode, pepela, dušika i sumpora signifikantno ( $p < 0,0001$ ) razlikuju ovisno o žetvi dok se ostale komponente nisu razlikovale ovisno o vremenu žetve niti lokacije uzgoja.

Na temelju dobivenih podataka, može se utvrditi da je trava *Miscanthus x giganteus*, uzgojena u Republici Hrvatskoj odličnih gorivih svojstava te da se ista može koristiti u neposrednoj proizvodnji električne i toplinske energije.

**Ključne riječi:** *Miscanthus x giganteus*, energetska kultura, goriva svojstva, Republika Hrvatska

## SUMMARY

Iva Baček, Ksenija Hanaček i Ivana Kanjir

Characterization of fuel properties of *Miscanthus x giganteus* grown in Republic of Croatia

*Miscanthus giganteus* is a lignocellulosic biomass that has been researched extensively in the last years as a potential feedstock for electrical and thermal energy production. Since cultivation of *Miscanthus* in Croatia is in its first year, it is very important to investigate the quality of obtained biomass. The aim of this research was to determine the fuel properties of *Miscanthus x giganteus*, cultivated in Republic of Croatia and its potential for producing electricity and thermal energy.

Locations chosen for these experiments are suited in three different locations, that is Donji Lapac, Ličko Petrovo Selo and Zelina Breška; plant samples were collected in two harvest times, with the same agrotechnical treatments applied. Chemical composition analysis, in dependence of cultivation location and harvest time, have shown variations in the investigated fuel properties. The best fuel properties were found in the biomass cultivated in location Donji Lapac. In dependence on the harvest time, moisture levels were in range of 4.7%-7.6%, whereas ash was found to be between 2.9%-5.5%, coke between 17.0%-18.2%, fixed carbon in the range from 12.9%-14.0%, volatile matter from 75.6%-77.1% combustible matter from 89.5%-90.0%. Depending upon the harvest time, carbon content was in range from 48.9%-50.4%, hydrogen from 4.0%-4.2%, whereas low sulfur levels were found to be 0.1% in the both harvest times; oxygen content, again in dependence of harvest time, was found to be 44.8%-45.7%. Higher heating value of *Miscanthus x giganteus* biomass ranged between 18.65 MJ/kg-18.74 MJ/kg; lower heating values varied from 17.78 MJ/kg-17.80 MJ/kg.

Statistical analysis has shown significant ( $p < 0,0001$ ) differences in moisture and ash contents, nitrogen and sulfur values in dependence of harvest time. However, other fuel properties were not found to be significant in dependence on harvest time.

The results obtained within this research have shown that the grass *Miscanthus x giganteus*, cultivated in Croatia, has excellent fuel properties and thus can be used as raw material for electrical and thermal energy production.

**Key words:** *Miscanthus x giganteus*, energy crop, fuel properties, Republic of Croatia