

Doprinos istraživanju peleta od maslinove komine i vinove loze

Gržan, Tomislav

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:108:428407>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-24**



Repository / Repozitorij:

[University of Zagreb Faculty of Forestry and Wood Technology](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
ŠUMARSKI FAKULTET
DRVNOTEHNOLOŠKI ODSJEK**

**PREDIPLOMSKI STUDIJ
DRVNA TEHNOLOGIJA**

TOMISLAV GRŽAN

**DOPRINOS ISTRAŽIVANJU PELETA OD MASLINOVE
KOMINE I VINOVE LOZE**

ZAVRŠNI RAD

ZAGREB, RUJAN, 2018.

PODACI O ZAVRŠNOM RADU

AUTOR:	Tomislav Gržan 15.11.1995., Požega 0068225386
NASLOV:	Doprinos istraživanju peleta od maslinove komine i vinove loze
PREDMET:	Drvnoindustrijsko strojarstvo
MENTOR:	prof.dr.sc. Stjepan Risović
IZRADU RADA JE POMOGAO:	-
RAD JE IZRAĐEN:	Sveučilište u Zagrebu - Šumarski fakultet Zavod za procesne tehnike
AKAD. GOD.:	2017./2018.
DATUM OBRANE:	25.9.2018.
RAD SADRŽI:	Stranica: 55 Slika: 47 Tablica: 16 Navoda literature: 35
<p>SAŽETAK: Na temelju dobivenih rezultata određeni su ulazni parametri i omjeri mješanja sirovine parametre i omjere miješanja sirovine kako bi se dobili zadovoljavajući peleti. Ispitani su: sadržaj vode, udio pepela i ogrjevna vrijednost uzoraka, a dobiveni zaključci navedeni su u daljnjem tekstu. Sadržaj vode vinove loze bio je najveći, kretao se 10,76-11,17 %, dok je prosječni bio 10,93 %; maslinove komine, najmanji, 6,72-6,89 %. Mješanjem tih dvaju sirovina u različitim postotnim omjerima, možemo zaključiti da smanjivanjem postotnog udjela komine u mješavini sadržaj vode raste, približno pravocrtno. Statistička obrada rezultata ukazuje da povećanjem postotnog udjela maslinove komine u smjesi, za 10 %, sadržaj vode smjese opada za 0,325 %. Namanji prosječni udio pepela bio je kod maslinove komine, i to 0,61 %, a kretao se 0,35- 0,95 %, dok je najveći bio kod vinove loze, iznosio je 2,73 % i kretao se 2,25-3,29 %. Mješanjem tih dvaju smjesa, zaključujemo da će smanjivanjem postotnog udjela maslinove komine, a analogno tome povećavanjem postotnog udjela vinove loze, udio pepela u smjesi rasti, i to približno po pravcu. Statistički će se, smanjenjem postotka maslinove komine u smjesi, za 10 posto, udio pepela povećati za 0,202 %. Kako bi se lakše usporedile, sve gornje ogrjevne vrijednosti svedene su na apsolutno suho stanje. Gornja ogrjevna vrijednost u apsolutno suhom stanju, vinove loze, bila je najmanja, a kretala se 18927-19212 J/g, prosječna 19090,3 J/g. Kod maslinove komine je bila najveća, 21780,1 J/g, jer maslinova komina sadrži određen postotak ulja, zaostalog (neistisnutog) prilikom ekstrakcije, najčešće je to oko 5 % ulja. Najmanja vrijednost maslinove komine bila je 21581 J/g, a najveća 21975 J/g. Zaključuje se da povećavanjem postotka komine u mješavini, a analogno tome smanjivanjem postotka vinove loze, gornja ogrjevna vrijednost smjese raste, i to približno po pravcu. Odnosno, statistički promatrano, povećanjem postotnog udjela maslinove komine u smjesi, za 10 posto, gornja ogrjevna vrijednost raste za 265,08 J/g. Dakle, mješanjem vinove loze i maslinove komine kao sirovine za pelet, prednost, u postotnom udjelu, treba dati maslinovoj komini, jer porastom postotnog udjela maslinove komine sadržaj vode i udio pepela smjese opadaju, dok ogrjevna vrijednost raste, a takve vrijednosti su bitne za kvalitetan pelet. Valja napomenuti da, pri dodavanju vinove loze u mješavine, treba uzeti u obzir (kontrolirati) sadržaj vode vinove loze, jer je porozna i brzo mijenja sadržaje vode izložena vlazi. Ostaci rezidbe vinove loze i maslinova komina su nusproizvodi poljoprivredne proizvodnje, a njihovim korištenjem, kao energenta, smanjuje se velika količina otpada tj. adekvatno se zbrinjava, reducira se emitiranje stakleničkih plinova u atmosferu, ostvaruje se velika dobit kod proizvođača, a i velika ušteda kod potrošača.</p>	



IZJAVA O IZVORNOSTI RADA

OB ŠF 05 07

Revizija: 1

Datum:
28.6.2017.

„Izjavljujem da je moj *završni rad* izvorni rezultat mojega rada te da se u izradi istoga nisam *koristio* drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni“.

vlastoručni potpis

Tomislav Gržan

U Zagrebu, 25.9.2018.

SADRŽAJ

PODACI O ZAVRŠNOM RADU	II
IZJAVA O IZVORNOSTI RADA	II
SADRŽAJ	III
POPIS SLIKA.....	IV
POPIS TABLICA.....	VI
PREDGOVOR	VII
1 UVOD	1
2 CILJ RADA	2
3 PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA	3
3.1 Biomasa.....	3
3.2 Peleti.....	6
3.3 Maslina	8
3.3.1 Opis biljke.....	9
3.3.2 Prerada ploda masline	12
3.3.3 Maslinova komina	16
3.4 Vinova loza	19
3.4.1 Opis biljke.....	20
4 MATERIJALI I METODE.....	21
4.1 Prikupljanje i priprema uzoraka	22
4.2 Određivanje sadržaja vode (mokrine) prema HRN EN ISO 18134-1:2015	26
4.3 Određivanje udjela pepela prema HRN EN ISO 18122- 2015.....	30
4.4 Određivanje ogrjevne vrijednosti prema HRN EN ISO	33
5 REZULTATI I RASPRAVA	38
5.1 Analiza sadržaja vode (mokrine).....	39
5.2 Analiza udjela pepela	44
5.3 Analiza gornje ogrjevne vrijednosti	47
6 ZAKLJUČAK	51
7 LITERATURA	53

POPIS SLIKA

Slika 1. Biomasa-kružni proces (http://onedirectioniloveyoubiomassa.blogspot.com/2013/04/the-renewable-energies-are-energies-who.html , 21.9.2018.).....	3
Slika 2. Tipovi biomase (https://www.eia.gov/energyexplained/?page=biomass_home , 21.9.2018.).....	4
Slika 3. Peleti (https://korak.com.hr/korak-044-prosinac-2013-drვნa-biomasa-strateski-izazov-energetske-politike-zemalja-jie/ , 21.9.2018.)	6
Slika 4. Peletirka (https://peletmetalac.com/peletirke-za-drvo-slamu-i-biomasu/ , 21.9.2018)	7
Slika 5. Stablo masline (http://m.sibenik.in/zupanija/maslinin-moljac-napada-stabla-po-zupaniji-zastitite-ih-na-vrijeme/40904.html , 21.9.2018.)	8
Slika 6. Građa ploda masline „Oblice“ (Žužić, 2008.).....	10
Slika 7. Kategorije zrelosti ploda masline (http://chem.grf.unizg.hr/media/download_gallery/Vje%C5%BEba%205..pdf 21.9.2018.)	11
Slika 8. Shematski prikaz ekstrakcije maslinovog ulja tradicionalno-prešanjem ..	14
Slika 9. Shematski prikaz ekstrakcije maslinovog ulja dvofaznim (lijevo) i trofaznim (desno) centrifugiranje	15
Slika 10. Maslinova komina (Trgovčević, 2016).....	16
Slika 11. Shematski prikaz proizvodnje energije iz biomase (Domac, 1998)	18
Slika 12. Vinova loza s plodom	19
Slika 13. Satelitski snimak, smještaja općine Polača (https://www.google.com/maps/place/Pola%C4%8Da/@44.0230937,15.4950247,6650m/data=!3m1!1e3!4m5!3m4!1s0x4761dc18669471b1:0xf9839ff80c3b64c6!8m2!3d44.0173433!4d15.5183559 , 21.9.2018.)	21
Slika 14. Pogled na područje poljoprivredne zadruge MasVin iz zraka (http://vinarnice.hr/hr/vinarije-u-hrvatskoj/zadarska-zupanija/vinarija-pz-mas-vin/ , 21.9.2018.)	21
Slika 15. Uzorak vlažne maslinove komine u bačvi (lijevo) i u posudi sa sitom (desno)	22
Slika 16. Infracrveni analizator Sartorius MA150	23
Slika 17. Peć Heraeus	23
Slika 18. Rezidba vinograda, MasVin, Polača 2018	
Slika 19. Prosušena vinova loza (https://www.zadarskilist.hr/clanci/21022017/rezidba-je-poslije-sadnje-najvazniji-dogadaj-u-zivotu-loze , 21.9.2018.).....	23
Slika 20. Kontrola sadržaja vode vinove loze (lijevo) i vlažne maslinove komine (desno), pomoću IC analizatora Sartorius MA150.....	24
Slika 21. Prikraćivanje uzoraka vinove loze	
Slika 22. Priručni mlinac	24
Slika 23. Pripremljeni uzorci za ispitivanje (s lijeva na desno): usitnjena vinova loza, dosušena maslinova komina, mješavina A, mješavina B i mješavina C ...	25
Slika 24. Uzorci mješavina A, B i C (odozgo prema dolje u sušioniku), prije sušenja (lijevo) i nakon sušenja (desno)	26

Slika 25. Uzorci vinove loze (lijevo) i maslinove komine (desno), u sušioniku Sutjeska, prije sušenja	27
Slika 26. Eksikator s posudicama	27
Slika 27. Analitička vaga Sartorius Talent TE214SOCE	
Slika 28. Sušionik Sutjeska.....	28
Slika 29. Određivanje sadržaja vode mješavine B, pomoću IC analizatora Sartorius MA150.....	29
Slika 30. Graf zagrijavanja mufolne peći prilikom određivanja udjela pepela prema HRN EN ISO 18122-2015	30
Slika 31. Mufolna peć Nabertherm L9/13/B180	31
Slika 32. Uzorci vinove loze (gore) i maslinove komine (dolje) prije žarenja (lijevo) i nakon žarenja (desno)	32
Slika 33. Uzorci mješavina A, B i C prije žarenja (gore) i nakon žarenja (dolje)...	32
Slika 34: Kalorimetar IKA C200	33
Slika 35. Punjenje kalupa (desno) pripremljenim i odvagnutim uzorcima (lijevo).	34
Slika 36. Prešanje uzoraka u tablete	34
Slika 37. Hidraulična preša (20 t).....	34
Slika 38. Tablete isprešane iz uzoraka (s lijeva na desno): vinove loze, maslinove komine te mješavina A, B i C	34
Slika 39. Dijelovi kalorimetrijske bombe i oprema za rukovanje.....	35
Slika 40. Početak pripreme kalorimetarske bombe (priprema i postavljanje tablete)	36
Slika 41. Zatvaranje kalorimetrijske bombe i punjenje kisikom	36
Slika 42. Tijek procesa, automatskog mjerenja gornje ogrjevne vrijednosti kalorimetra IKA C200	37
Slika 43. Ispuštanje kisika i pražnjenje kalorimetrijske bombe.....	37
Slika 44. Odnos sadržaja vode i postotka maslinove komine u smjesi	41
Slika 45. Usporedba prosječnih sadržaja vode određenih gravimetrijom i IC analizatorom.....	43
Slika 46. Odnos prosječnih udjela pepela o postotku maslinove komine u smjesi	46
Slika 47. Odnos prosječne gornje ogrjevne vrijednosti u apsolutno suhom stanju i postotka maslinove komine u smjesi.....	50

POPIS TABLICA

Tablica 1. Sadržaj vode vinove loze određen gravimetrijom	39
Tablica 2. Sadržaj vode maslinove komine određen gravimetrijom	39
Tablica 3. Sadržaj vode mješavine A- maslinova komina 90 %, vinova loza 10 %, određen gravimetrijom	40
Tablica 4. Sadržaj vode mješavine B- maslinova komina 90 %, vinova loza 10 %, određen gravimetrijom	40
Tablica 5. Sadržaj vode mješavine C- maslinova komina 70 %, vinova loza 30 %, određen gravimetrijom	40
Tablica 6. Sadržaj vode uzoraka određen IC analizatorom	42
Tablica 7. Udio pepela u vinovoj lozi	44
Tablica 8. Udio pepela u maslinovoj komini.....	44
Tablica 9. Udio pepela u mješavini A - maslinova komina 90 %, vinova loza 10 %	44
Tablica 10. Udio pepela u mješavini B - maslinova komina 80 %, vinova loza 20 %.....	45
Tablica 11. Udio pepela u mješavini C - maslinova komina 70 %, vinova loza 30 %	45
Tablica 12. a) Gornja ogrjevna vrijednost pri sadržaju vode M_{ad} vinove loze, Q_g ; b) Gornja ogrjevna vrijednost vinove loze u apsolutno suhom stanju, Q_{g0}	47
Tablica 13. a) Gornja ogrjevna vrijednost pri sadržaju vode M_{ad} maslinove komine, Q_g ; b) Gornja ogrjevna vrijednost maslinove komine u apsolutno suhom stanju Q_{g0}	47
Tablica 14. a) Gornja ogrjevna vrijednost mješavine A- maslinova komina 90 %, vinova loza 10 %, pri sadržaju vode M_{ad} ; b) Gornja ogrjevna vrijednost mješavine Q_{g0} , A- maslinova komina 90 %, vinova loza 10 %, u apsolutno suhom stanju, Q_{g0}	48
Tablica 15: a) Gornja ogrjevna vrijednost Q_g mješavine B- maslinova komina 80 %, vinova loza 20 %, pri sadržaju vode M_{ad} , b) Gornja ogrjevna vrijednost Q_{g0} mješavine B- maslinova komina 80 %, vinova loza 20 %, u apsolutno suhom stanju, Q_{g0}	48
Tablica 16: a) Gornja ogrjevna vrijednost Q_g mješavine C- maslinova komina 70 %, vinova loza 30 %, pri sadržaju vode M_{ad} ; b) Gornja ogrjevna vrijednost Q_{g0} mješavine C- maslinova komina 70 %, vinova loza 30 %, u apsolutno suhom stanju, Q_{g0}	49

PREDGOVOR

Zahvaljujem se svome mentoru, koji mi je omogućio realizaciju ovog završnog rada, prof. dr. sc. Stjepanu Risoviću, na posvećenom vremenu, stručnim savjetima, pristupu svoj potrebnoj literaturi i pomoći u eksperimentalnom radu.

Posebno se zahvaljujem Poljoprivrednoj zadruzi „Maslina i vino“-MasVin, na ustupljenoj sirovini potrebnoj za provedbu ovog završnog rada

Veliko hvala mojim roditeljima, Mariji i Mihovilu, što su mi omogućili školovanje i poticali me na rad, kao i mojoj djevojci Petri koja je vjerovala u moj uspjeh.

1 UVOD

Jedan od najvećih izazova današnjice je osiguravanje ekološki prihvatljive opskrbe energijom. Svjedoci smo rapidnog smanjenja svjetskih zaliha fosilnih goriva i povećanja emisija ugljičnog dioksida što ima izravan utjecaj na klimatske promjene. Europska unija prihvatila je izazov i poduzela konkretne korake za provođenje Europskog klimatsko-energetskog paketa. Nacionalni akcijski planovi pokazuju da će daljnji razvoj u korištenju biomase kao i promocije svih ostalih obnovljivih izvora energije biti temeljni korak za ostvarivanje ciljeva. Prema informacijama iz nacionalnih akcijskih planova, do 2020. godine najveći doprinos ciljevima trebao bi se ostvariti restrukturiranjem opskrbe toplinskom energijom koja je CO₂ neutralna. Obzirom da Europska unija zahtijeva smanjenje emisije stakleničkih plinova i povećanje upotrebe biogoriva tako su proizvođači, a i potrošači, skloniji korištenju obnovljivih izvora energije. Na to svakako utječe porast cijena fosilnih goriva, ali i zakoni o zaštiti okoline, porast svijesti o potrebi korištenja alternativnih goriva, ali i velike subvencije kojima je cilj proširiti i povećati tržište. Postoje razne vrste obnovljivih energija kao što su vjetar, voda, Sunce i biomasa. Za razliku od ostatka Europske unije, u kojoj čak 58 % energije dobivene iz obnovljivih izvora dolazi iz biomase, u Hrvatskoj je taj udio svega 0,0025 %. Budući da je 48 % teritorija Hrvatske prekriveno šumom, iz čega proizlazi bogatstvo resursa, za očekivati je velik porast proizvodnje i korištenja biomase kao energenta.

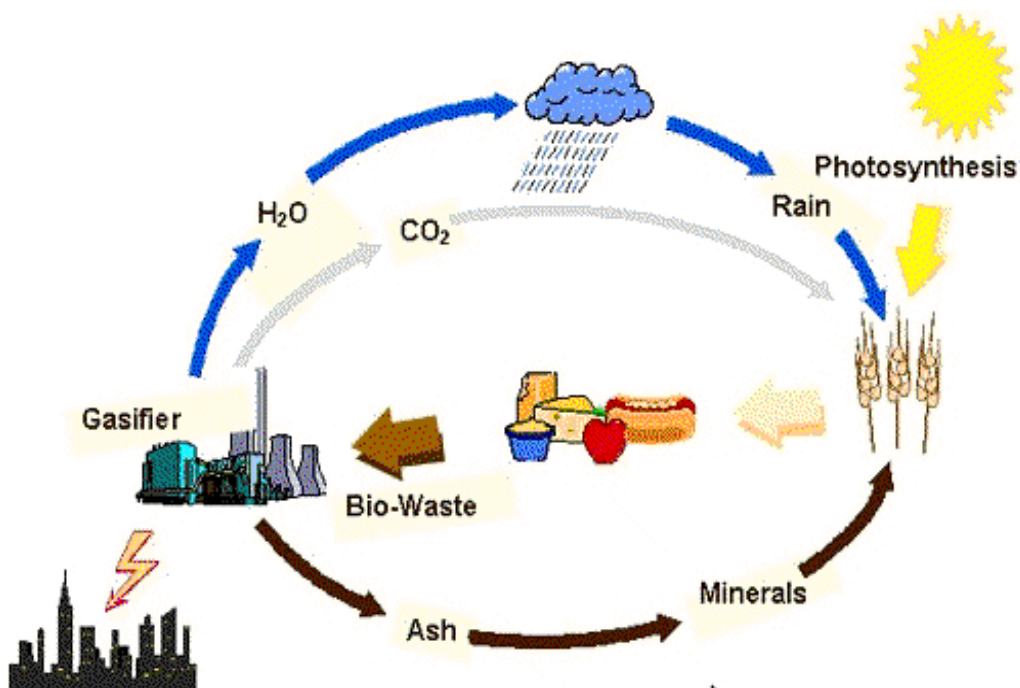
2 CILJ RADA

Cilj ovoga završnog rada je istražiti kakvoću peleta proizvedenih od maslinove komine i ostatka vinove loze prilikom proljetne rezidbe. Na temelju dobivenih podataka odrediti ulazne parametre i omjere miješanja sirovine kako bi se dobili zadovoljavajući peleti, koji bi se mogli koristiti u industriji i kućanstvu za proizvodnju toplinske energije.

3 PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

3.1 Biomasa

Čovjek se oduvijek služio biološkim energetske izvorima, koristeći proizvode fotosinteze ne samo kao hranu nego i kao gorivo. Biomasa se oduvijek koristila u energetske svrhe, a može se definirati kao svi tipovi životinjskih i biljnih tvari koji se mogu pretvoriti u energiju (Udovičić, 1993). Sva biomasa nastaje procesom fotosinteze, a sva energija koja se nalazi u biomasi posljedica je sunčeva zračenja (Katić, 1997).



Slika 1. Biomasa-kružni proces (<http://onedirectioniloveyoubiomassa.blogspot.com/2013/04/the-renewable-energies-are-energies-who.html>, 21.9.2018.)

Sve do početka intenzivne uporabe fosilnih goriva (ugljen, nafta, prirodni plin), šumska biomasa je bila primaran i gotovo jedini izvor energije, a može se podijeliti na dva osnovna načina (Labudović i sur., 2012):

1. prema podrijetlu:

a) šumska ili drvena biomasa:

- ostaci i otpaci iz šumarstva i drvoprerađivačke industrije,
- proizvodi ciljanog uzgoja (brzorastuće drveće, tzv. energetski nasadi),

b) nedrvna biomasa:

- proizvodi ciljanog uzgoja (brzorastuće alge i trave),
- ostaci i otpaci iz poljoprivrede,

c) biomasa životinjskog podrijetla

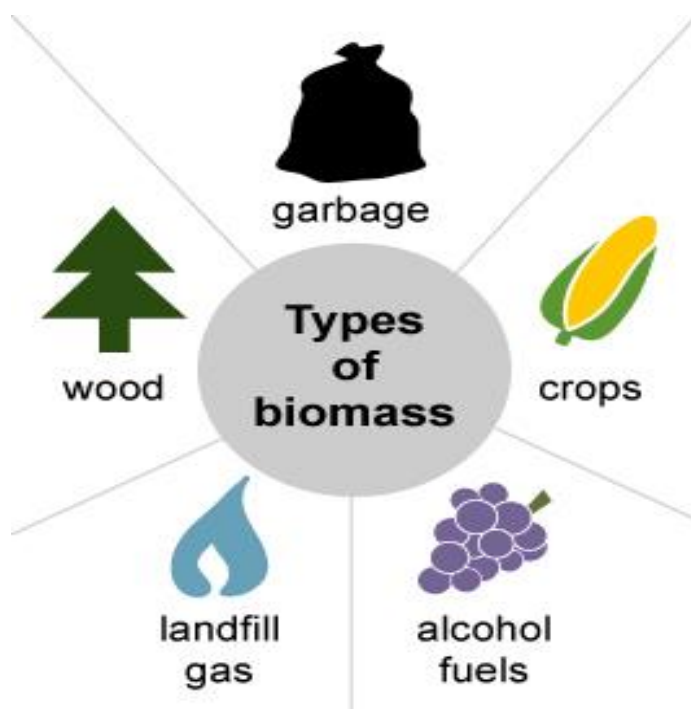
- životinjski otpad i ostaci

2. prema konačnom pojavnom obliku:

a) kruta biomasa,

b) bioplinovi,

c) kapljevita biogoriva (alkohol, biodizel).



Slika 2. Tipovi biomase (https://www.eia.gov/energyexplained/?page=biomass_home, 21.9.2018.)

Svake godine, u poljoprivredi i šumarstvu, nastaju znatne količine biomase. Računajući na potrebu vraćanja određene količine organske tvari u tlo, još uvijek ostaje velika količina biomase koja se može koristiti za proizvodnju energije (Domac, 1998).

Šumska ili drvena biomasa nastaje: redovitim korištenjem šumskih potencijala (prostorno i ogrjevno drvo), uzgajanjem energetskih nasada biljaka bogatih uljem ili šećerom s velikom količinom suhe tvari (vrbe, topole, eukaliptusi, jablani, brzorastuće trave), pri piljenju, tokarenju, blanjanju, brušenju i drugim načinima obrade drveta. Ostatak odnosno biomasa, nastala obradom drva, opterećuje kapacitete drvno-prerađivačke tvrtke pa se može koristiti kao gorivo u vlastitim kotlovima ili kao sirovina za proizvodnju briketa, peleta. Takva biomasa je mnogo bolja od šumske biomase jer ima manji postotak sadržaja vode.

U poljoprivredi postoje velike količine neiskorištene biomase, kao što su: stabljike žitarica, kukuruzovina, ljuške, koštice, ostaci pri rezidbi voćki, vinove loze i maslina. U biljnoj proizvodnji, uz plod kao željeni proizvod, nužno se proizvodi i biomasa kao nusproizvod (Katić, 1997). Poljoprivredna biomasa je vrlo heterogena, ima velike prinose niske je ogrjevne vrijednosti (zbog visokih sadržaja vode), a obrađuje se prešanjem, baliranjem i peletiranjem. Njezin potencijal ovisi o stanju zemlje, kao i o razdoblju u kojem se nisu obavljale poljoprivredne aktivnosti. (BIOEN, 1998).

Šumska biomasa daje manje pepela od biomase iz poljoprivrede. Udio gorivih tvari je veći kod drvenaste nego kod nedrvenaste biomase (Krička, 2010).

Životinjski otpad uključuje stajski gnoj, izmet te drugi otpad koji nastaje mesarskom obradom stoke. Bioplin se proizvede procesima anaerobnog truljenja. Obično se sastoji od 60 % metana, 35 % CO₂ i 5 % smjese vodika, dušika, amonijaka, sumporovodika, CO, kisika i vodene pare. Njegova svojstva kao goriva su usko povezana sa udjelom metana. Ogrjevna vrijednost je proporcionalna količini metana i zbog toga je potrebna manja količina zraka za izgaranje (Holistic, 2014).

Biomasu je moguće pretvarati u razne oblike energije koristeći razne tehnologije (Domac i Jelavić, 1999). Ona je izvor energije kojim se mogu zamijeniti fosilna goriva, a njezinom uporabom skladištimo velike količine ugljika i opterećenje atmosfere s ugljikovim dioksidom je zanemarivo. Prednost biomase je manja emisija štetnih plinova i otpadnih tvari od fosilnih goriva. Osnovne značajke biomase, kao i svakog energenta su: kemijski sastav, ogrjevna vrijednost, fizikalna svojstva koja utječu na ogrjevnost (npr. gustoća, mokrina i dr), temperatura samozapaljenja i temperatura izgaranja.

3.2 Peleti

S ciljem povećanja gustoće biomase, ona se preša u pelete, koristeći mehanički proces u kojem se urušava njezina stanična struktura (Stelte, 2011).

Peletiranje je termoplastični proces u kojem se sirovina zbija s ili bez veziva te formira u cilindrični oblik, koji se naziva pelet.

Proces se obavlja prešom za peletiranje. Udio sadržaja vode sirovine koja se peletira može biti najviše 15%, ovisno o sirovini, da bi se očuvala postojanost peleta i povećala energetska vrijednost. Neke sirovine prije peletiranja zbog toga treba osušiti. Također je dobro sirovinu usitniti prije procesa peletiranja kako bi struktura bila što ravnomjernija. Peleti su kompaktni te radi toga jednostavniji za rukovanje, a najveća prednost je to što imaju veću gustoću i bolju volumetrijsku ogrjevnu vrijednost, a to smanjuje troškove transporta i skladištenja (Voća i sur., 2009)



Slika 3. Peleti (<https://korak.com.hr/korak-044-prosinac-2013-drvna-biomasa-strateski-izazov-energetske-politike-zemalja-jie/>, 21.9.2018.)

Usitnjavanjem drva i njegovim prešanjem u pelete stvoreno je gorivo koje je doseglo razinu automatizirane uporabe kao i fosilna goriva, a time i svu lagodnost koju pri korištenju osiguravaju tekuća i plinovita goriva (Risović, 2008, Šafran, 2018).

Prosječna gustoća peleta kreće se u rasponu 1000 – 1400 kg/m³ dok je nasipna gustoća peleta do 700 kg/m³ (Stelte, 2011).

Prema Šafranu (2018), glavne prednosti peleta u usporedbi s rasutim (neprešanim) čvrstim gorivima su visoka nasipna i energijska gustoća, što rezultira manjim skladišnim prostorom, manjim transportnim troškovima, visokom energijskom učinkovitošću i većom strukturnom homogenošću.

Smanjen sadržaj vode peleta, i to 8 – 10 %, povećava mogućnost njihovog dugotrajnog skladištenja (Holm, 2006).



Slika 4. Peletirka (<https://peletmetalac.com/peletirke-za-drvo-slamu-i-biomasu/>, 21.9.2018)

3.3 Maslina

Maslina (*Olea europea*) je jedna od najstarijih kultiviranih stabala u svijetu, a smatra se da potječe od vrste *Olea sylvestris* (Standish, 1960) te da vuče porijeklo iz Male Azije. Počinje donositi plodove sa najmanje 5 godina starosti, a sazrijeva oko dvadesete godine.



Slika 5. Stablo masline (<http://m.sibenik.in/zupanija/maslinin-moljac-napada-stabla-po-zupaniji-zastitite-ih-na-vrijeme/40904.html> , 21.9.2018.)

Uzgoj masline rasprostranjen je u Grčkoj, Španjolskoj, Portugalu, južnoj Francuskoj, Italiji, ali i u Maroku, Kaliforniji, Floridi, Meksiku, i u južnoj Australiji postoje brojni nasadi maslina koji daju bogate berbe.

U Hrvatskoj su maslinici rasprostranjeni najvećim dijelom po otocima i na uskom priobalju. Uzgajaju se domaće, ali i strane sorte maslina. Imaju lokalne nazive, npr. na otoku Korčuli: oblica ili orkula (to je stolna i uljna maslina), nazivaju je još i debela i krupna, zatim drobnica i lastovka. U dubrovačkom području najčešća je levantinka, mezanica i uljarica. Ima i drugih naziva: plominka, dužica, plemenita bjelica i kosmača. Strane sorte su iz Italije i Francuske (Nocelara del belice, Nocelara Etnea, Nocelara Messinese, Grossa di Spagna, Bosana, Ghemal i druge).

Danas se u svijetu daje prednost onim sortama masline koje su prikladne za dobivanje ulja i za konzerviranje jela. Takva je naša sorta oblica, koja je u sortimentu maslina na području Dalmacije zastupljena s oko 80 % (Kuštrak, 2005).

Stablo masline osjetljivo je na nagle promjene vremena te na položaj. Otvoreni položaji, izloženi jakim vjetrovima, ne odgovaraju maslinama jer joj vjetar lomi grane i skida plodove. Zato se preporučuje masline saditi na zaklonjenim položajima, barem od sjevernih vjetrova (bure). Pitoma se maslina uzgaja u većoj ili manjoj mjeri duž cijelog obalnog područja, a katkad sporadično i drugdje, ako to klimatski uvjeti dopuštaju.

Budući da maslina voli umjerenu klimu, gornja granica vertikalnog rasprostranjenja ovisi o klimatskim čimbenicima. U sjevernoj Dalmaciji maslina doseže 100 do 150 m, u srednjoj 200 do 250 m, a u okolici Dubrovnika sve do 400 m nadmorske visine, iako, kod nas, raste i na nadmorskim visinama od 500 m i više (Kunovska visoravan na Pelješcu, Klenove zidine kod Jablanca i Baški dolac kod Karlobaga). U posebno povoljnim klimatskim uvjetima raste i do 1000 m, ali i više; na Etnei do 2 200 m, a na Sierri Nevadi i do 4 200 m.

3.3.1 Opis biljke

Korijen masline razvija se dublje ili pliće, ovisno o sastavu tla, o udaljenosti stabala u masliniku te o tome je li stablo uzgojeno iz sjemena ili od izboja. Stablo uzgojeno iz sjemena prodire žilom provodnicom vrlo duboko u zemlju te se širi koliko je široka krošnja. Takvo stablo najbolje se razvija, odolijeva jakim vjetrovima i ne trpi posljedice suše. Sasvim je suprotno kod stabala uzgojenih od mladica kod kojih se korijen grana tek malo dublje od pedlja ispod površine zemlje. Stablo slabije napreduje i neotporno je na sušu i vjetrove. (Kantoci, 2006).

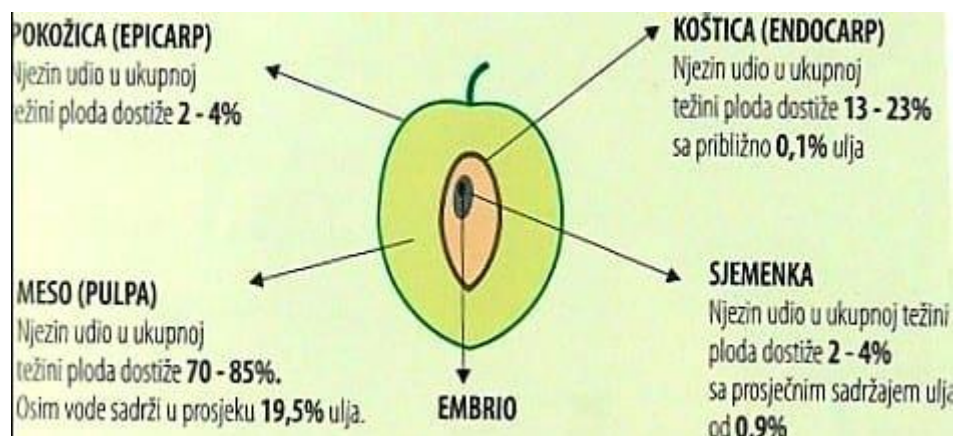
Deblo masline kod nas ipak nije jako visoko te se krošnja počinje granati na visini od 1 m, rijetko od 2 m ili više od 2 m nad zemljom. Debljina debela doseže do 1 m u promjeru, a može biti i više ako deblo ne istrune zbog lošeg održavanja. Obično se u starim maslinicima može vidjeti da je glavno deblo uginulo, a da iz

panja raste nekoliko mladih stabala koja često na 2 do 3 m promjera u panju imaju do 15 m široku krošnju.

Listovi su mali, duguljasti, kožasti i vrlo slični lišću vrbe. Lice lista je svijetlozelene boje, a naličje je pusatsto i bijelo. Lišće je po granama pravilno razdijeljeno: uvijek su po dva lista nasuprot, a grana završava s jednim listom. U pazuišcima listova smješteni su pupovi, i to šiljasti ili okrugli. Šiljasti su pupovi drveni, a okrugli su cvjetni. Samo na jednogodišnjim (prošlogodišnjim) granama rastu cvjetovi i kasnije plodovi. Cvjetovi su grozdasti, žućkasto bijeli i ugodnog mirisa. Nakon cvatnje i oplodnje razvija se plod (Kantoci, 2006).

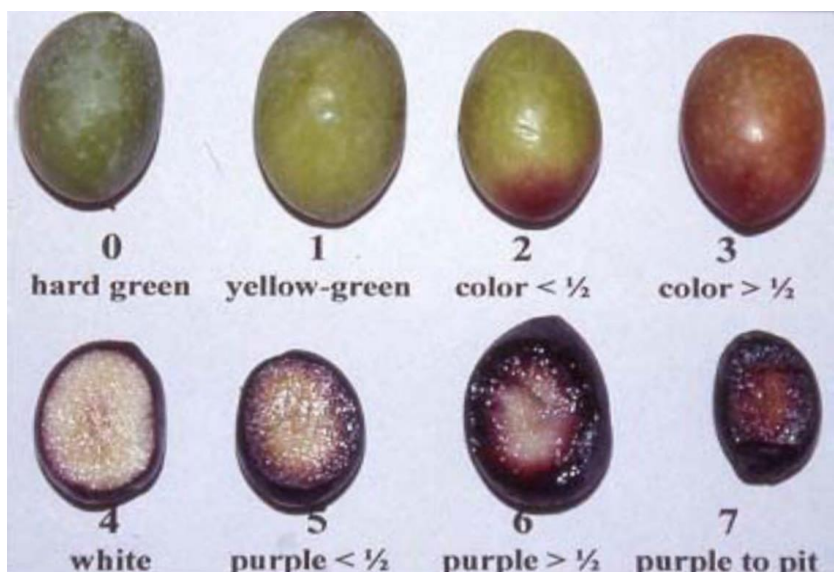
Drvo masline prilično je tvrdo, no također je krhko i vrlo cijenjeno u tokarskom obrtu, a panjevi su obično vrlo stari dok su stabla vjerojatno i više puta pomlađena.

Plod masline je bobica, duguljastog ili okruglastog oblika koja se sastoji od kožice (epikarp), mesa (mezokarp) i koštice (endokarp). Veličina i oblik ploda, odnos koštice i mesa te količina ulja i drugih sastojaka prvenstveno su sortna svojstva, a ovise također i o utjecaju drugih čimbenika (Škarica i sur., 1996).



Slika 6. Građa ploda masline „Oblice“ (Žužić, 2008.)

Plod je prvo zelen, a pred zriobu mijenja boju u tamnoljubičastu ili gotovo crnu. Dok je plod zelen, meso je gorko. Dozrijevanjem se gubi gorčina i povećava se sadržaj ulja u plodu.



Slika 7. Kategorije zrelosti ploda masline

(http://chem.grf.unizg.hr/media/download_gallery/Vje%C5%BEba%205..pdf 21.9.2018.)

Kategorije zrelosti ploda masline:

- 0** - Boja kože je u potpunosti zelena - plod je tvrd,
- 1** - Boja je žuto-zelena - plod je blago omekšan,
- 2** - Manje od polovice ploda mijenja boju u crvenu, ružičastu ili crnu točkastu pigmentaciju,
- 3** - Više od polovice ploda mijenja boju u crvenu, ružičastu ili crnu točkastu pigmentaciju,
- 4** - Kožica je cijela ružičasta ili crna s potpuno bijelim ili zelenim mesom,
- 5** - Kožica je cijela ružičasta ili crna s manje od polovice mesa bijelog / zelenog,
- 6** - Kožica je cijela ružičasta ili crna s više od polovice mesa bijelog / zelenog,
- 7** - Kožica je cijela ružičasta ili crna s potpuno obojanim mesom (do koštice).

Kemijski sastav ploda masline ovisi o sorti i uvjetima uzgoja pa stoga postoje razlike u udjelu ulja u plodovima. Ulje se u plodu masline nalazi u pulpi i to u vakuolama unutar stanica. U zreлом plodu takve vakuole ispunjavanju preko 80 % volumena stanica (Koprivnjak, 2006).

Prosječan kemijski sastav ploda masline je 50 % vode, 22 % ulja, 19,1 % ugljikohidrata, 5,8 % celuloze, 1,6 % proteina, 1,5 % minerala (pepeo). Plod masline sadrži i do 70 % vode u obliku vegetabilne vode (Boskou, 1996). U vodi su otopljene

organske kiseline, tanini, oleuropein i drugi vodotopivi spojevi sadržani u plodu. Udio vode u plodu ovisi o stupnju zrelosti, sorti, klimatskim prilikama, opskrbljenosti vodom, kondiciji biljke i dr. Plodovi s visokim udjelom ulja imaju manje vode i obratno (Ročak, 2005).

Maslina je osjetljiva na niske temperature pa ne podnosi veliku udaljenost od mora, uspijeva samo u umjereno toplim krajevima u kojima se temperatura rijetko spušta ispod 0 °C. Krajevi gdje se temperatura spušta na -7 °C nisu pogodni za uzgoj masline. Istina, maslina podnosi temperaturu i -10 °C, no ovakva temperatura ne smije biti dugotrajna. Potraju li niske temperature 2 do 3 dana, obično pozebu grančice, a potraju li dulje, pozebu grane i deblo (Kantoci, 2006).

Kod masline sokovi počinju kolati kod srednje dnevne temperature od 11 °C, cvjetovi se pojavljuju kod 15 °C, oprašivanje se odvija pri temperaturi od 18 °C do 19 °C, a plod dozrijeva pri temperaturi 21 °C do 22 °C (Kantoci, 2006).

3.3.2 Prerada ploda masline

Proces proizvodnje maslinovog ulja provodi se kroz nekoliko faza:

1. pranje plodova
2. mljevenje
3. miješanje tijesta
4. ekstrakcija ulja
5. odvajanje od vegetativnih voda
6. filtracija

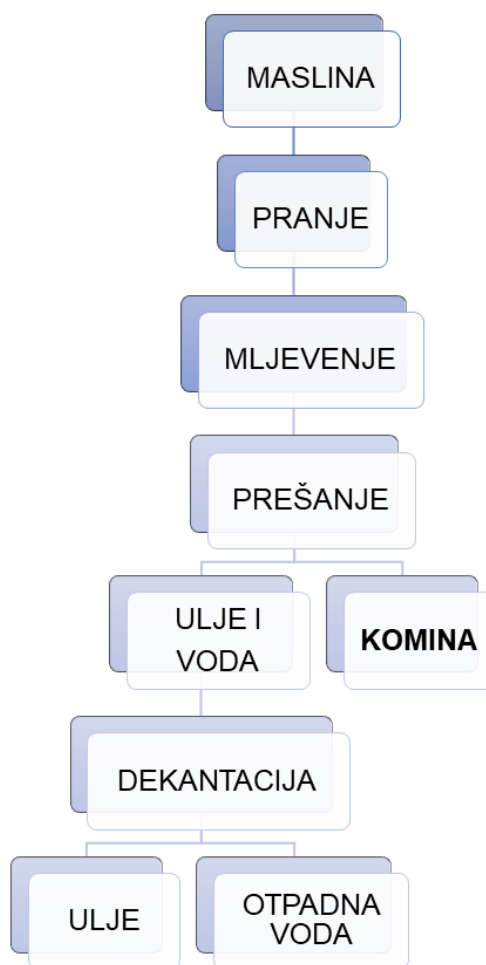
Kada se maslinovi plodovi očiste od grančica, operu se hladnom vodom zbog odstranjivanja ostalih mogućih nečistoća te se puste kroz vibrirajuće rešetke kako bi se odvojili od vode i daljnjih nečistoća.

Za dobivanje homogene mase potrebno je izdrobiti plodove masline kako bi se olakšalo mljevenje. Pošto, mljevenje plodova omogućava oslobađanje kapljica ulja iz vakuola u stanicama pulpe ploda, poželjno je da kapljice ulja, koje se oslobađaju, budu što veće jer se tako ulje lakše ekstrahira.

Mljevenje se može obavljati kamenim mlinovima ili mlinovima čekićarima. Tradicionalni postupak mljevenja maslina obavlja se u kamenim mlinovima. Tijekom mljevenja treba pripaziti da ne dođe do prevelike oksidacije, a posebna se pažnja posvećuje vremenu trajanja ove operacije naspram kvalitete i stupnja zriobe maslina. Mljevenjem, mlinovima čekićarima, postoji mogućnost umanjivanja aromatskog profila ulja putem vaporizacije.

Kako bi se, gore navedene, manje kapljice ujedinile u veće, provodi se miješanje maslinovog tijesta dobivenog mljevenjem. Miješanje može trajati od 15 minuta do 60 minuta ovisno o kultivaru, stupnju zriobe, profilu frakcije i slično.

Nakon miješanja slijedi ekstrakcija ulja, koja se temelji na jednom od tri principa: prešanju, centrifugiranju ili selektivnoj filtraciji (Kiritsakis, 1998). Pritom nastaju tri frakcije: ulje, otpadna voda i čvrsti ostatak. Prešanjem se iz maslinovog tijesta izdvaja tzv. uljni mošt, tj. mješavina ulja i vode, iz kojeg se odvaja ulje pomoću različitih filtara (Di Giovacchino, 1998). Diskontinuirani proces prešanja, najstariji je proces i najrasprostranjenija metoda obrade ploda masline za estrahiranje ulja. Nakon mljevenja, kaša maslina se razmazuje po vlaknastim diskovima koji su poredani jedan na vrh drugog i onda umetnuti u prešu. Prešanje se primjenjuje na diskove zbog zbijanja čvrstog ostatka i cijeđenja tekuće faze (ulje i voda). Mala količina vode dodaje se radi lakšeg odvajanja ulja od ostatka tekuće faze. Čvrsta faza koja se zove komina masline sadrži pulpu, kožicu, koštice i vodu. Ova smjesa nusprodukta zajedno s emulzijom koja sadrži ulje odvaja se od otpadne vode dekantacijom (Trgovčević, 2016).



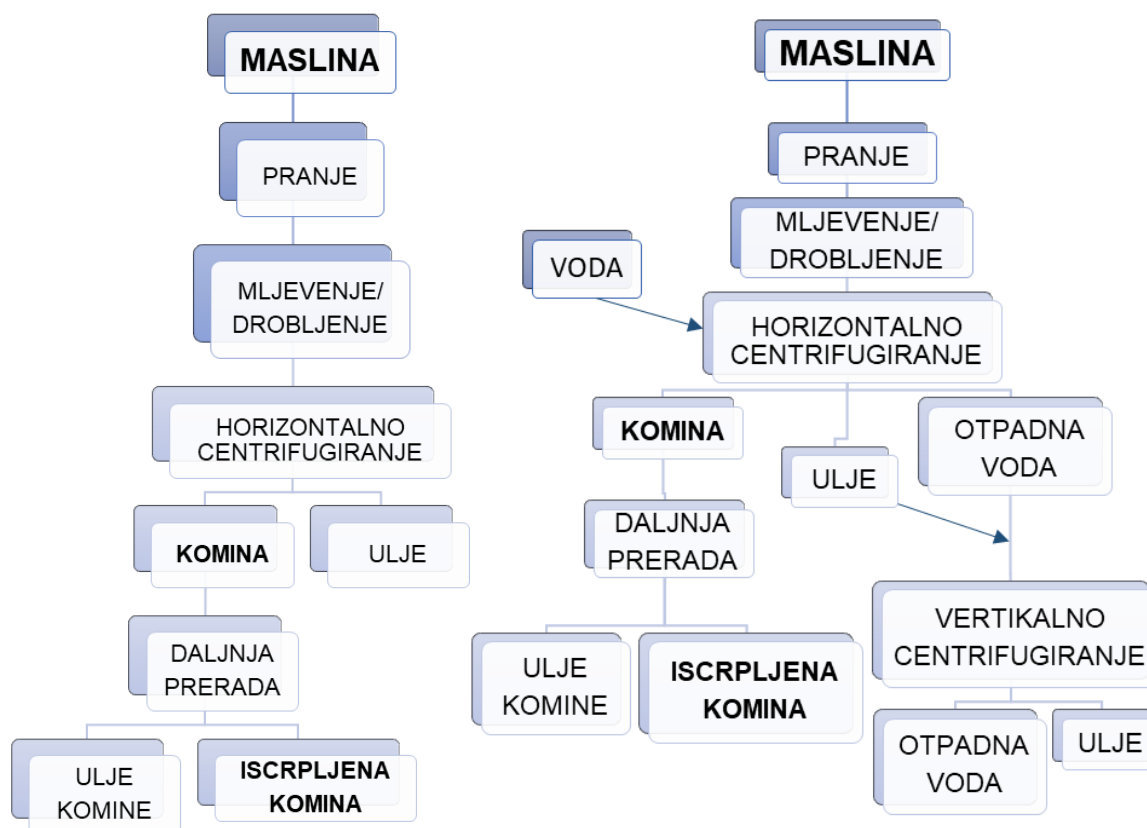
Slika 8. Shematski prikaz ekstrakcije maslinovog ulja tradicionalno-prešanjem

Centrifugiranje je proces odvajanja ulja iz maslinovog tijesta na bazi razlike u gustoći ulja, vegetabilne (biljne) vode i krutih čestica. Odvija se u horizontalnim centrifugama ili dekanterima, s dva (dvofazno centrifugiranje) ili tri (trofazno centrifugiranje) izlaza. Ako postoje dva izlaza, voda i čvrste čestice (komina) se odvajaju zajedno, a ako su 3 izlaza, sve tri komponente se odvajaju posebno: ulje, voda i čvrsta tvar (komina) (Di Giovacchino, 1998). Proces kontinuirane ekstrakcije maslinovog ulja koristi industrijsku posudu za odvajanje svih faza centrifugiranjem. Odvajanje se temelji na razlikama u gustoći komponenata kaše (maslinovo ulje, voda i netopljivi ostaci). Posuda se, s manjim modifikacijama, može koristiti i u trofaznom i u dvofaznom sustavu ekstrakcije (Trgovčević, 2016.).

Kod trofaznog centrifugiranja dodaje se topla voda u korak centrifugiranja od 1,25 do 1,75 puta više, u usporedbi s ekstrakcijom prešanjem, što rezultira stvaranjem većih količina otpadne vode, i to: od 80 litara do 120 litara na 100 kg

maslina. Njegove prednosti su potpuna automatizacija procesa, bolja kvaliteta ulja i rad na malom prostoru, ali također ima i neke nedostatke: potrošnja velike količine energije i vode iz koje slijedi velika količina otpadne vode te skupi uređaji. Trofazni sustav centrifugiranja najviše je korišten za proizvodnju maslinovog ulja, bez obzira na visoku potrošnju vode.

U dvofaznom sustav centrifugiranja tzv. „ekološkoj“ posudi zbog reducirana je potrošnja vode, ali s dobivenom otpadnom vodom od 10 litara na 100 kg maslina, treba propisno rukovati, jer joj je koncentriranije zagađivačko opterećenje. Ovakav sustav koristi se pretežito u Španjolskoj, gdje približno 90 % mlinova koristi takvu tehnologiju. Široko se primjenjuje i u Hrvatskoj, a u ostalim zemljama nije prihvaćen baš zbog problema s rukovanjem otpadnom vodom.



Slika 9. Shematski prikaz ekstrakcije maslinovog ulja dvofaznim (lijevo) i trofaznim (desno) centrifugiranjem

Izdvajanje ulja selektivnom filtracijom moguće je zbog različitih površinskih tlakova ulja i vode. Aparat koji radi na tom principu sastavljen je od mnogo tankih pločica od nehrđajućeg čelika koje se uranjaju u maslinovo tijesto i kad se van

izvuku, na sebi zadržavaju ulje zbog njegovog manjeg površinskog tlaka (Kiritsakis, 1998).

3.3.3 Maslinova komina

Jedna vrsta krute biomase je maslinova komina, otpadni materijal koji nastaje pri proizvodnji maslinova ulja, točnije pri ekstrakciji plodova masline. Iako se može koristiti i kao prirodno organsko gnojivo, komina se sve više koristi kao bioenergent.

Kod maslina osim granjevine dobivamo i značajnu količinu komine (čine je samljevene i iscijeđene koštice, kožice i meso ploda) koja također predstavlja vrijednu biomasu. Kao takva, sadrži određenu količinu ulja, tzv. ulje komine masline koje se može odvojiti u daljnjim procesima prerade.



Slika 10. Maslinova komina (Trgovčević, 2016)

Glavni kemijski sastojci maslinove komine su celuloza, bjelančevine, voda, polifenoli i ulje. Udio vode u komini varira ovisno o procesu prerade maslina. U komini dobivenoj prešanjem je niži nego kod one dobivene procesom centrifugiranja. Udio bjelančevina je uglavnom nizak, a aminokiselinski sastav je sličan onome kod zrna ječma (Niaounakis i Halvadakis, 2006)

Kemijski sastav maslinove komine ovisi o tipu, stanju i podrijetlu maslina te načinu prerade. Parametar koji može najviše varirati je udio ulja jer je on najovisniji o sorti, uvjetima uzgoja, klimatskim uvjetima i sličnom (Brlek Savić i sur., 2009). U maslinovoj komini zaostaje ulje koji se nije moglo istisnuti iz ploda prilikom prešanja ili centrifugiranja. Najčešće je to do 5 % ulja, koje joj daje iznadprosječnu ogrjevnu vrijednost te je, u energetske smislu, vrlo zanimljiva sirovina.

Tablica 1. Kemijski sastav maslinove komine (Brlek Savić i sur., 2009)

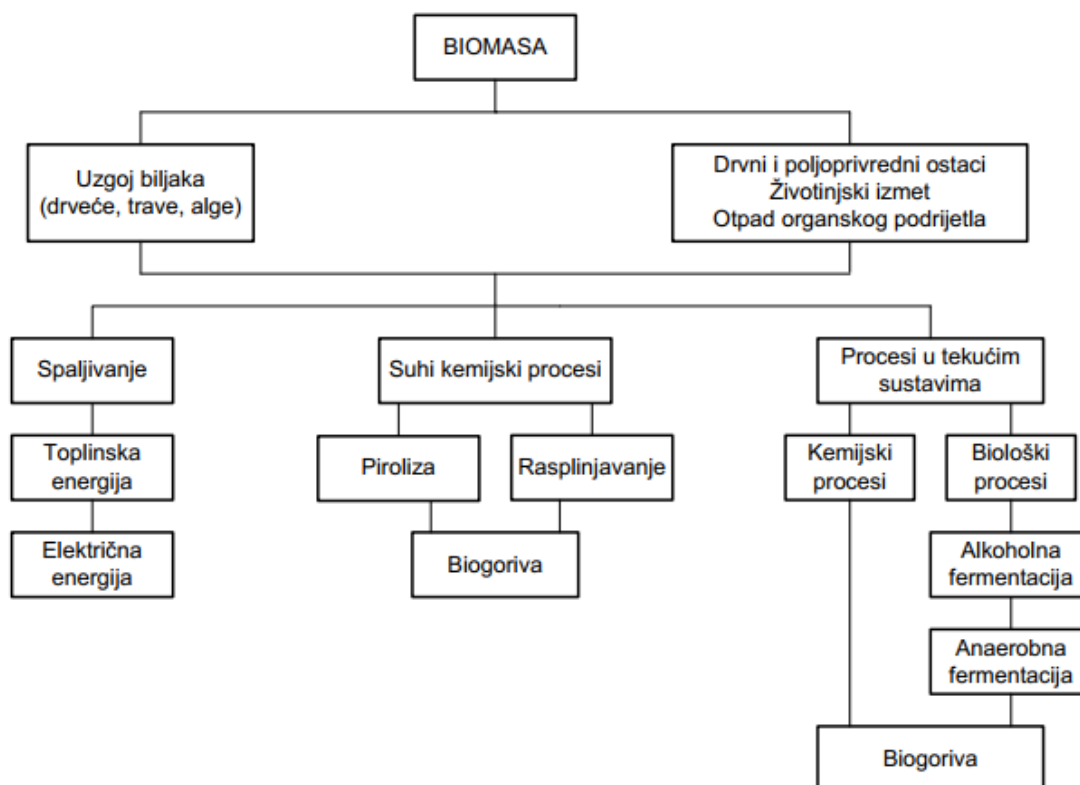
<i>Parametar</i>	<i>Udio (%)</i>
Voda	20 – 25
Bjelančevine	4,5 – 9
Vlakna	40 – 55
Ulje	2 – 10
Pepeo	3 – 6

Dobivanje energije iz komine masline može se postići na dva načina:

1. biokemijski – anaerobnom fermentacijom uz proizvodnju bioplina
2. termokemijski – izgaranjem u pećima za biomasu.

Biokemijska prerada je pretvorba u kruta, tekuća ili plinovita biogoriva koja se koriste za daljnju uporabu, što je svrstava u međuprocen proizvodnje energije. Kod biokemijske prerade razlikujemo fermentaciju i anaerobnu razgradnju (truljenje), koja može biti uz prisustvo ili bez kisika.

Tero-kemijsku preradu je izravna pretvorba u energiju, kao što je izgaranje (proizvodnja topline i električne energije).



Slika 11. Shematski prikaz proizvodnje energije iz biomase (Domac, 1998)

Energijska vrijednost komine masline (20,7 MJ/kg) je približno jednaka onoj drva (17 MJ/kg) i ugljena (23 MJ/kg) (Brlek Savić i sur., 2009).

3.4 Vinova loza

Vinova loza (*Vitis vinifera* L.) vrsta je koja se razvila na području Europe i zapadne Azije. Pripada rodu *Vitis*, jedinom gospodarski važnom od deset rodova porodice Vitaceae. Vinova loza gospodarski je najvažnija vrsta ovog roda, čiji se plodovi koriste za ljudsku ishranu, bilo kao voće ili za preradu u vino, sušenje ili proizvodnju nekih drugih prehrambenih proizvoda pa i farmaceutskih pripravaka. (Maletić i sur., 2015). Najrasprostranjenija je voćna vrsta u svijetu, koja svojom ukupnom proizvodnjom nadmašuje sve ostale. Najviše vinograda nalazi se u Europi i zauzimaju oko 60 % ukupnih svjetskih površina (Maletić i sur., 2008).



Slika 12: Vinova loza s plodom

(<https://www.val-znanje.com/index.php/ljekovite-biljke/1123-vinova-loza-vitis-vinifera-l>, 21.9.2018)

Vinova loza je višegodišnja kultura koja u razvoju ima posebne zahtjeve prema okolišu kojem se uzgaja. Sva zemljopisna područja na kojima se uzgaja vinova loza karakteriziraju određene klimatske i geomorfološke prilike. Svaka manja ili veća cjelina s obzirom na svoja klimatska obilježja (temperatura, oborine, kretanje vjetra, itd.) i geomorfološka svojstva (sastav tla, nagib terena itd.) u kombinaciji sa sortom uvjetuje specifičnu kakvoću grožđa, a time i kakvoću te stil budućega vina (Maletić i sur., 2015).

3.4.1 Opis biljke

Vinova loza raste kao trajan grm, koji kao biljka penjačica dostigne visinu od 6 do 15 m. Jedinku vinove loze, nazivamo trs, panj ili čokot. Razlikuju se dvije skupine organa: generativni i vegetativni organi. U skupinu generativnih organa spadaju cvijet, cvat, grozd, vitica, bobica i sjemenka. U skupinu vegetativnih organa spadaju: korijen, stablo s krakovima i ograncima, pupovi, mladice, rozgva i lišće.

Mladice vinove loze razvijaju se na bilo kojem dijelu trsa a glavna funkcija im je da provode vodu i hranjive tvari, otopljene u njoj, od korijena do listova. Na početku vegetacije su zelene i zeljaste, a prema kraju vegetacije smeđe, odnosno sazrijevaju i odrvenjuju.

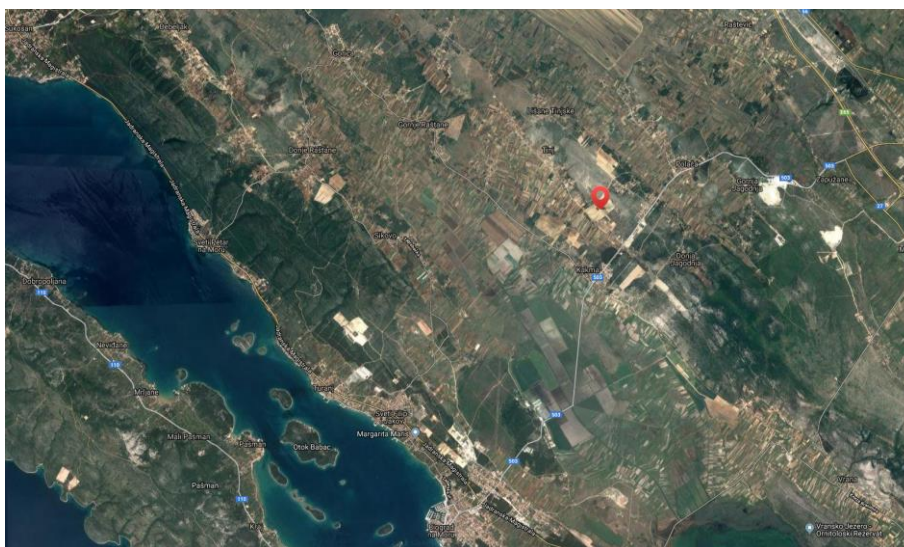
U svome istraživanju Krička (2010) utvrđuje sljedeće: najniži udio vode kod uzoraka vinove loze bio je 8,21 %, a najviši 9,53 %, dok je najniži udio pepela u suhoj tvari bio 2,66 %, a najviši 3,1 %. Najniži zabilježen udio ugljika u vinovoj lozi iznosio je 48,29 %, a najviši 49,56 %. Udio vodika kretao se između 4,57 % i 6,74 %, a dušika od 0,42 % do 0,69 %. Raspon udjela kisika u uzorcima vinove loze kretao se od 44,07 % do 46,16 %, a sumpora od 0,07 % do 0,22%. Udio koksa iznosio je od 19,67 % pa sve do 25,03 %, a fiksiranog ugljika između 17,01 % i 21,91 %. Najniža zabilježena vrijednost za udio gorive tvari iznosila je 87,65 %, dok je najviša bila 88,94 %. Isparive tvari kretale su se u iznosima od 65,74 % do 71,52%, a hlapive između 0,750 % i 0,808 %. Najniža zabilježena donja ogrijevna vrijednost je bila 15,692 MJ/kg a najviša 17,050 MJ/kg.

Istraživanja su pokazala da je udio ugljika, kisika i vodika kod različitih biljnih vrsta sličan dok je udio dušika i elemenata koje formiraju pepeo različit. Udio sumpora je nizak što je značajno jer štetno djeluje na okoliš. (Krička, 2010).

4 MATERIJALI I METODE

Za ovaj rad korišteni su uzorci dobiveni u Poljoprivrednoj zadruzi Maslina i vino-MasVin, a prikupljeni su na području Polača-Kakma, 30 km jugoistočno od Zadra, Zadarska županija, Ravni kotari.

Metode, koje su se koristile, provedene su prema objavljenim normama Hrvatskog zavoda za norme TO 230 – Čvrsta biogoriva (stanje-siječanj 2018.)



Slika 13. Satelitski snimak, smještaja općine Polača (<https://www.google.com/maps/place/Pola%C4%8Da/@44.0230937,15.4950247,6650m/data=!3m1!1e3!4m5!3m4!1s0x4761dc18669471b1:0xf9839ff80c3b64c6l8m2!3d44.0173433!4d15.5183559>, 21.9.2018.)



Slika 14. Pogled na područje poljoprivredne zadruge MasVin iz zraka (<http://vinarnice.hr/hr/vinarije-u-hrvatskoj/zadarska-zupanija/vinarija-pz-mas-vin/>, 21.9.2018.)

4.1 Prikupljanje i priprema uzoraka

Uzorak vlažne, maslinove komine zajednički je uzorak hrvatskih, talijanskih i španjolskih sorti: Oblica, Leccino, Pendolino, Istarska Bjelica, Buža, Drobnica, Lastovka, Levantinka, Krvavica, Ascolana Tenera, Carolea, Frantoia, Itrana, Pischolino, zasađenih na ranije navedenom području. Takav uzorak vlažne, maslinove komine dobiven je kao nusprodukt procesa kontinuirane ekstrakcije maslinovog ulja dvofaznim centrifugiranjem te je u bačvi dopremljen u Zagreb, na Šumarski fakultet.



Slika 15. Uzorak vlažne maslinove komine u bačvi (lijevo) i u posudi sa sitom (desno)

Po dopremanju, uzet je uzorak vlažne maslinove komine te je ocijeđen u cjedilu i potom mu je provjeren sadržaj vode pomoću infracrvenog analizatora vlažnosti, marke Sartorius MA150. Zbog prevelikog sadržaja vode uzorak je dosušen, tako što je premješten u posudu sa sitom i ostavljen u peći marke Heraeus, preko noći, pri temperaturi od 103 ± 2 °C. Dosušeni uzorak maslinove komine, ručno je usitnjen i pohranjen u plastične bočice.



Slika 16: Infracrveni analizator Sartorius MA150



Slika 17. Peć Heraeus

Nakon rezidbe vinograda, prikupljen je zajednički uzorak vinove loze, hrvatskih i francuskih vinskih sorti : Crljenak kaštelanski, Plavina, Syrah, Merlot, Cabernet sauvignon, Maraština, Babić, Chardonnay, Muškat žuti, zasađenih na ranije navedenom području.



Slika 18. Rezigba vinograda, MasVin, Polača 2018
(<https://www.zadarskolist.hr/clanci/21022017/rezigba-je-poslije-sadnje-najvazniji-dogadaj-u-zivotu-loze>, 21.9.2018.)



Slika 19. Prosušena vinova loza

Uzorci su dopremljeni u Zagreb, na Šumarski fakultet, izvagani su i provjeren im je sadržaj vode, pomoću infracrvenog analizatora vlažnosti marke Sartorius MA150. Nakon toga su ostavljeni na sobnoj temperaturi u laboratoriju u trajanju oko mjesec dana. Zatim je nasumično odabrano nekoliko grana koje su prikraćene, škarama za rezidbu, na duljine 0,5-1 cm te su, kao takve, usitnjene priručnim mlincem. Usitnjeni uzorak vinove loze pohranjen je u plastičnu posudu.



Slika 20. Kontrola sadržaja vode vinove loze (lijevo) i vlažne maslinove komine (desno), pomoću IC analizatora Sartorius MA150



Slika 21. Prikraćivanje uzoraka vinove loze



Slika 22. Priručni mlinac

Za istraživanje je pripremljeno 5 inačica uzoraka (svaka oko 50 g), kao slijedi:

1. maslinova komina
2. vinova loza
3. mješavina A, maslinova komina 90 %, vinova loza 10 %,
4. mješavina B, maslinova komina 80 %, vinova loza 20 %,
5. mješavina C, maslinova komina 70 %, vinova loza 30 %.

Uzorci su pohranjeni u plastične bočice i spremni su za ispitivanja, koja su opisana u daljnjem tekstu.

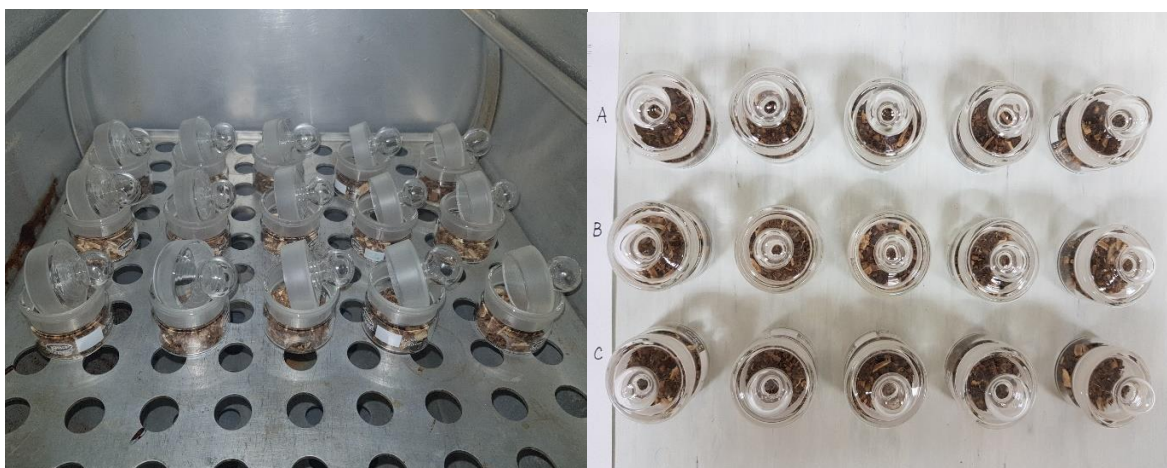


Slika 23. Pripremljeni uzorci za ispitivanje (s lijeva na desno): usitnjena vinova loza, dosušena maslinova komina, mješavina A, mješavina B i mješavina C

4.2 Određivanje sadržaja vode (mokrine) prema HRN EN ISO 18134-1:2015

Sadržaj vode uzorka određen je gravimetrijski, sušenjem i vaganjem, prema normi HRN EN 18134-1:2015 za čvrsta biogoriva. Gravimetrijska metoda je referentna i najtočnija metoda određivanja sadržaja vode, a sam postupak opisan je u daljnjem tekstu.

Postupak započinje odabirom prethodno pripremljenih inačica uzorka. U ranije izvagane posudice s poklopcem, njih 5 za svaku inačicu uzorka, dodano je najmanje po 3 g uzorka i zabilježena je masa. Uzorci su se, u otklopljenim posudicama (zbog isparavanja vode iz uzorka), sušili u sušioniku sa slobodnom unutrašnjom cirkulacijom zraka, marke Sutjeska, pri stalnoj temperaturi od 103 ± 2 °C do stalne mase odnosno do apsolutno suhog stanja (0 % konačnog sadržaja vode), a vrijeme sušenja bilo je 5 do 6 sati. Smatra se da je kontrolni uzorak stalne mase ako je razlika masa između dva vaganja u intervalu od 1 sata manja od 0,1 %. Po završetku sušenja, posudice s uzorkom, poklopljene su i ohlađene u eksikatoru do sobne temperature. Ohlađene posudice s uzorkom izvagane su i zabilježena im je masa.



Slika 24. Uzorci mješavina A, B i C (odozgo prema dolje u sušioniku), prije sušenja (lijevo) i nakon sušenja (desno)



Slika 25. Uzorci vinove loze (lijevo) i maslinove komine (desno), u sušioniku Sutjeska, prije sušenja

Eksikator je laboratorijska posuda sa suhom atmosferom zbog prisutnosti silikagela koji veže vlagu, služi za čuvanje predmeta i uzoraka da ne vežu vodu iz zraka. Izrađen je od debelog stakla, a porculanska ploča s otvorima razdvaja ga na dva dijela: donji dio (ispod ploče) u kojem se nalazi sredstvo za vezvanje vlage (najčešće kalcijev klorid, CaCl_2) i gornji dio (na ploči) gdje se odlažu tople posudice s uzorkom do postizanja temperature okoline.



Slika 26. Eksikator s posudicama

Sva vaganja prilikom određivanja sadržaja vode izvršena su na analitičkoj vazi marke Sartorius Talent TE214SOCE s točnošću od 0,1 mg.



Slika 27. Analitička vaga Sartorius Talent TE214SOCE



Slika 28. Sušionik Sutjeska

Nakon vaganja, izračunan je sadržaj vode (mokrina) uzoraka M_{ad} prema izrazu (1), dok je izražen u postotku mase te iskazan na najbližih 0,1 %,

$$M_{ad} = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad (1)$$

pri čemu su:

M_{ad} - sadržaj vode uzorka, %

m_1 - masa posudice s poklopcem, g

m_2 - masa posudice s poklopcem i uzorka prije sušenja, g

m_3 - masa posudice s poklopcem i uzorka nakon sušenja. g

Za sve inačice uzoraka, sadržaj vode (mokrine) određen je i automatski, pomoću infracrvenog analizatora Sartorius MA150 u svrhu usporedbe rezultata, no gravimetrijska metoda se uzima kao referentna. Postupak je provedan tako da je za svaku inačicu uzorka, napravljeno po 3 ponavljanja, a za svako ponavljanje je korišteno najmanje 5 g uzorka.

Nakon 15 - tak minuta, sadržaj vode je određen i ispisan je na zaslonu infracrvenog analizatora, a izražen je u postotku mase.

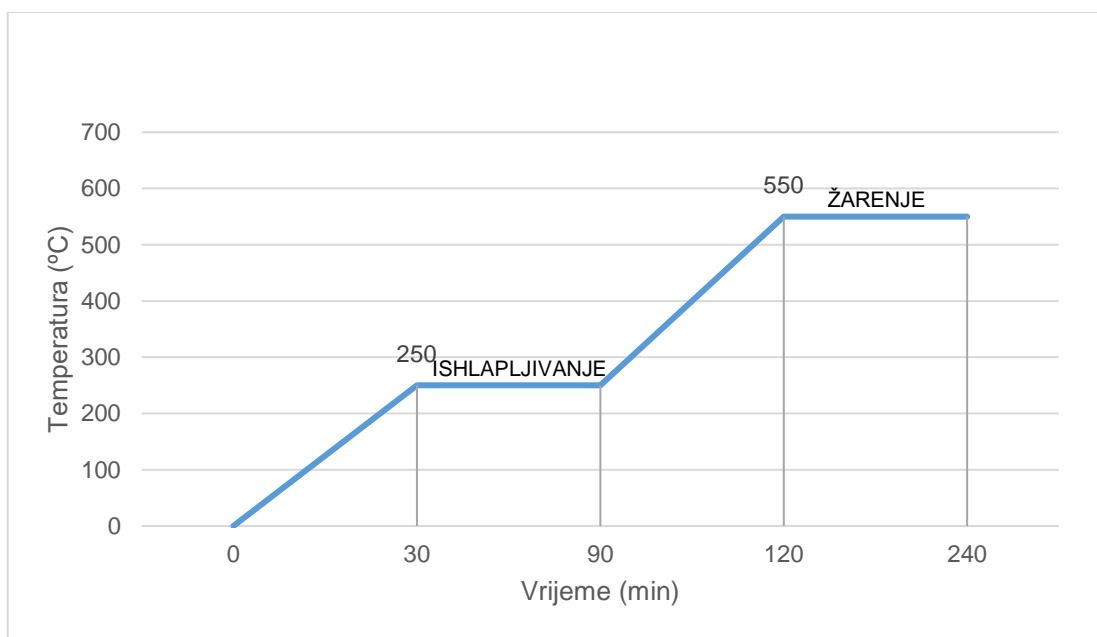


Slika 29. Određivanje sadržaja vode mješavine B, pomoću IC analizatora Sartorius MA150

4.3 Određivanje udjela pepela prema HRN EN ISO 18122- 2015

Udio pepela određen je masom anorganskog ostatka koji ostaje nakon žarenja uzorka u mufolnoj peći, marke Nabertherm L9/13/B180, pri temperaturi od 550 ± 10 °C prema normi HRN EN ISO 18122-2015.

U ranije izvagane, porculanske lončice, njih 5 za svaku inačicu uzorka, dodano je najmanje po 1 g uzorka i zabilježena je masa. Svaki uzorak je jednoliko raspoređen po porculanskom lončiću i zabilježena je masa, a lončići s uzorcima premješteni su u hladnu mufolnu peć. Peć je zagrijavana prema grafu na **slici 27.**, i to jednolikim podizanjem temperature do 250 °C u vremenskom intervalu od 30 minuta, takva temperatura održavana je sljedećih 60 minuta, s ciljem ishlapljivanja hlapivih komponenti prije početka žarenja. Zatim je, tijekom sljedećih 30 minuta, uslijedilo ponovno (jednoliko) podizanje temperature, sve do konačne temperature 550 ± 10 °C i takva temperatura održavana je sljedećih 120 minuta.



Slika 30. Graf zagrijavanja mufolne peći prilikom određivanja udjela pepela prema HRN EN ISO 18122-2015



Slika 31. Mufolna peć Nabertherm L9/13/B180

Prilikom završetka žarenja, peć se isključuje i počinje jednoliko smanjivanje temperature u peći (hlađenje), nakon približno 60 minuta porculanski lončići s pepelom izvađeni su iz peći te dodatno ohlađeni, na otvorenom, u vremenu od oko 5 min i premješteni u eksikator do postizanja sobne temperature. Ohlađeni lončići s pepelom izvagani su i zabilježena im je masa.

Sva vaganja prilikom određivanja udjela pepela izvršena su na analitičkoj vagi marke Sartorius Talent TE214SOCE s točnošću od 0,1 mg.

Udio pepela na suhoj bazi A_d izračunan je prema izrazu (2), a izražen kao postotak mase na suhoj bazi,

$$A_d = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \times \frac{100}{100 - M_{ad}} \quad (2)$$

pri čemu su:

A_d - sadržaj pepela uzorka na suhoj bazi, %

m_1 - masa lončića, g

m_2 - masa lončića i uzorka, g

m_3 - masa lončića i pepela, g

M_{ad} - sadržaj vode uzorka (mokrina).%



Slika 32. Uzorci vinove loze (gore) i maslinove komine (dolje) prije žarenja (lijevo) i nakon žarenja (desno)



Slika 33. Uzorci mješavina A, B i C prije žarenja (gore) i nakon žarenja (dolje)

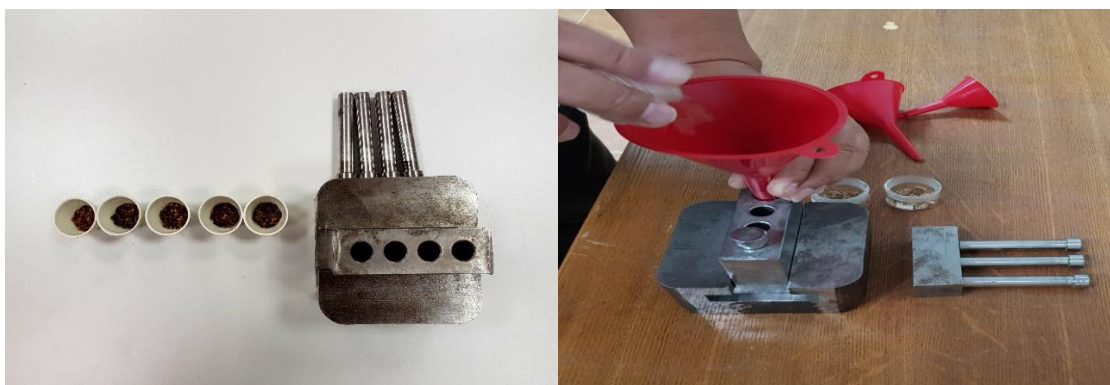
4.4 Određivanje ogrjevne vrijednosti prema HRN EN ISO

Ispitivanje gornje ogrjevne vrijednosti određeno je, kalorimetrom IKA C200 prema normi HRN EN ISO 18125:2017. Za ispitivanje kalorimetrom potrebne su predradnje odnosno pripreme za ispitivanje koje su opisane u daljnjem tekstu.



Slika 34: Kalorimetar IKA C200

U porculanske posudice, njih 5 za svaku inačucu uzorka, dodano je po $1 \pm 0,1$ g uzorka. Zatim su, odvagnuti, uzorci usuti u svaki od otvora čeličnog kalupa, promjera 13,0 mm, a u otvore kalupa umetnuti su klinovi. Kalup s klinovima i uzorcima postavljen je na 20 t hidrauličnu prešu te su uzorci isprešani silom prešanja od oko 40 kN, dok vrijeme prešanja iznosi približno 10 sekundi. Uzorci su isprešani u tablete, i to po 5 tableta za svaku inačicu uzorka, odnosno isprešano je 25 tableta koje se koriste za ispitivanje, u gore navedenom, kalorimetru. Tablete su raspoređene, ovisno o inačicama uzorka, u plastične bočice kako ne bi primile vlagu iz zraka.



Slika 35. Punjenje kalupa (desno) pripremljenim i odvagnutim uzorcima (lijevo)



Slika 37. Hidraulična preša (20 t)



Slika 36. Prešanje uzoraka u tablete



Slika 38: Tablete isprešane iz uzoraka (s lijeva na desno): vinove loze, maslinove komine te mješavina A, B i C

Nakon što su izrađene tablete izrađene (provedeno uzorkovanje) uslijedilo je ispitivanje gornje ogrjevne vrijednosti H_g koje je provedeno, već navedenim, kalorimetrom. Njegovi osnovni dijelovi su: kalorimetarska bomba, posuda kalorimetra, mješalica, temperaturni senzor i konektor koji služi za zapaljenje uzorka.

Ranije isprešana tableta za mjerenje gornje ogrjevne vrijednosti, izvagana je i zabilježena je njezina masa (m_u). Tableta je pincetom stavljena u kvarcnu posudicu za paljenje. Na platinastu žicu za zapaljenje, koja spaja elektrode poklopca kalorimetarske bombe, pričvršćena je celulozna nit za neposredno zapaljenje uzorka. Dijelovi kalorimetrijske bombe su: elektrode, platinasta žica za zapaljenje, celulozna nit, kvarcna posuda s uzorkom, posuda bombe, ventil za punjenje kisika i poklopac bombe



Slika 39. Dijelovi kalorimetrijske bombe i oprema za rukovanje

Izvagana tableta, zajedno sa kvarcnom posudicom postavljena je na držač koji se, također nalazi na poklopcu kalorimetarske bombe. Potom je celulozna nit spuštena u posudicu na način da dodiruje tabletu kako kako bi se postiglo zapaljenje u kalorimetru.



Slika 40. Početak pripreme kalorimetske bombe (priprema i postavljanje tablete)

Poklopac s tabletom pažljivo je umetnut u posudu kalorimetske bombe i zatvoren prstenom s navojem. Tako zatvorena posuda napunjena je kisikom čistoće 99,5 % pri tlaku od 3 MPa (30 bar).



Slika 41. Zatvaranje kalorimetrijske bombe i punjenje kisikom

Pripremljena kalorimetrijska bomba postavljena je u kalorimetar dok je u spremnik kalorimetra uliveno oko 3 litre vode, temperature od 18 °C - 25 °C koja služi za određivanje promjene temperature unutar sustava tijekom izgaranja. Na kontrolnoj ploči kalorimetra unesena je, ranije izvagana masa tablete i započeto je mjerenje njezine gornje ogrjevne vrijednosti, u trajanju oko 15 minuta.

Mjerenje gornje ogrjevne vrijednosti odvijalo se u 3 faze:

1. faza - miješanje i stabilizacija temperature vode,
2. faza - paljenje i izgaranje,
3. izjednačavanje temperature vode.

Po završetku mjerenja, izmjerena vrijednost očitana je na zaslonu kalorimetra, izražena u J/g.



Slika 42. Tijek procesa, automatskog mjerenja gornje ogrjevne vrijednosti kalorimetra IKA C200



Slika 43. Ispuštanje kisika i pražnjenje kalorimetrijske bombe

Pošto sve varijacije, ispitivanih uzoraka nisu istog sadržaja vode (mokrine), dobivene gornje ogrjevne vrijednosti nema svrhe uspoređivati. Stoga su sve gornje ogrjevne vrijednosti svedene na apsolutno suho stanje odnosno dodana im je energija koja je bila utrošena za isparavanje vode iz uzorka prema izrazu (3), pri stalnom volumenu, izražen u J/g,

$$Q_{g0} = Q_g \times \frac{100}{100 - M_{ad}} \quad (3)$$

pri čemu su:

M_{ad} - sadržaj vode (mokrina) uzorka, %

Q_{g0} - gornja ogrjevna vrijednost apsolutno suhog uzorka pri stalnom volumenu, J/g

Q_g - gornja ogrjevna vrijednost uzorka pri sadržaju vode M_{ad} i pri stalnom volumenu.

5 REZULTATI I RASPRAVA

Laboratorijskim ispitivanjem analizirani su: sadržaj vode (mokrina), udio pepela i gornja ogrjevna vrijednost, sirovina vinove loze i maslinove komine te njihovih mješavina (u različitim postotnim udjelima) i to:

1. maslinova komina
2. vinova loza
3. mješavina A, maslinova komina 90 %, vinova loza 10 %,
4. mješavina B, maslinova komina 80 %, vinova loza 20 %,
5. mješavina C, maslinova komina 70 %, vinova loza 30 %.

S ciljem dobivanja što vjernijih rezultata, svako ispitivanje, osim IC analiziranja (3 ponavljanja po varijaciji uzorka), provedeno je kroz 5 ponavljanja po inačici uzorka. Kao pokazatelj rezultata uzeta je aritmetička sredina, a veći postotak maslinove komine u odnosu na vinovu lozu, uzet je zbog pretpostavke da maslinove komine u Dalmaciji ima više od vinove loze.

5.1 Analiza sadržaja vode (mokrine)

Nakon dopremanja, vlažna, procijeđena, maslinova komina imala je (kontrolni) sadržaj vode 71,52 %, dok je vinova loza (prije prosušivanja na sobnoj temperaturi) imala sadržaj vode 17,83 %, oba rezultata određena su pomoću infracrvenog analizatora s nasumično odabranim uzorcima (10 g). Nakon dosušivanja, maslinova komina i vinova loza, bile su spremne za uzorkovanje te su s takvim uzorcima provedena sva daljnja mjerenja.

Rezultati sadržaja vode (određenog gravimetrijom) analiziranih uzoraka, za sve varijacije, prikazani su u sljedećim tablicama:

Tablica 1. Sadržaj vode vinove loze određen gravimetrijom

Rd. br.	Uzorak	Masa m , g				Sadržaj vode M_{ad} , %	Aritmetička sredina, J/g
		m_1	m_u	m_2	m_3		
1.	VINOVA LOZA	32,6895	3,2377	35,9272	35,5673	11,12	10,93
2.		30,4682	3,4104	33,8786	33,5094	10,83	
3.		29,1254	3,5927	32,7181	32,3314	10,76	
4.		28,9872	3,5147	32,5019	32,1238	10,76	
5.		29,1557	3,4769	32,6326	32,2441	11,17	

Tablica 2. Sadržaj vode maslinove kome određena gravimetrijom

Rd. br.	Uzorak	Masa m , g				Sadržaj vode M_{ad} , %	Aritmetička sredina, J/g
		m_1	m_u	m_2	m_3		
1.	MASLINOVA KOMINA	29,3868	3,6544	33,0412	32,7928	6,80	6,78
2.		30,4849	3,0122	33,4971	33,2897	6,89	
3.		29,7921	3,3451	33,1372	32,9088	6,83	
4.		31,6337	3,4312	35,0649	34,8354	6,69	
5.		29,0381	3,0638	32,1019	31,8960	6,72	

Tablica 3. Sadržaj vode mješavine A- maslinova komina 90 %, vinova loza 10 %, određen gravimetrijom

Rd. br.	Uzorak	Masa m , g				Sadržaj vode M_{ad} , %	Aritmetička sredina, J/g
		m_1	m_u	m_2	m_3		
1.	MJEŠAVINA A	27,5493	3,4971	31,0464	30,7493	8,50	8,54
2.		30,2325	3,1350	33,3675	33,1005	8,52	
3.		32,6967	3,2208	35,9175	35,6411	8,58	
4.		31,1447	3,3401	34,4848	34,2020	8,47	
5.		34,4401	3,4840	37,9241	37,6233	8,63	

Tablica 4. Sadržaj vode mješavine B- maslinova komina 90 %, vinova loza 10 %, određen gravimetrijom

Rd. br.	Uzorak	Masa m , g				Sadržaj vode M_{ad} , %	Aritmetička sredina, J/g
		m_1	m_u	m_2	m_3		
1.	MJEŠAVINA B	29,9368	3,2075	33,1443	32,8389	9,52	9,46
2.		32,4421	3,2325	35,6746	35,3679	9,49	
3.		30,2116	3,6496	33,8612	33,5211	9,32	
4.		31,9454	3,5123	35,4577	35,1264	9,43	
5.		27,9318	3,5271	31,4589	31,1228	9,53	

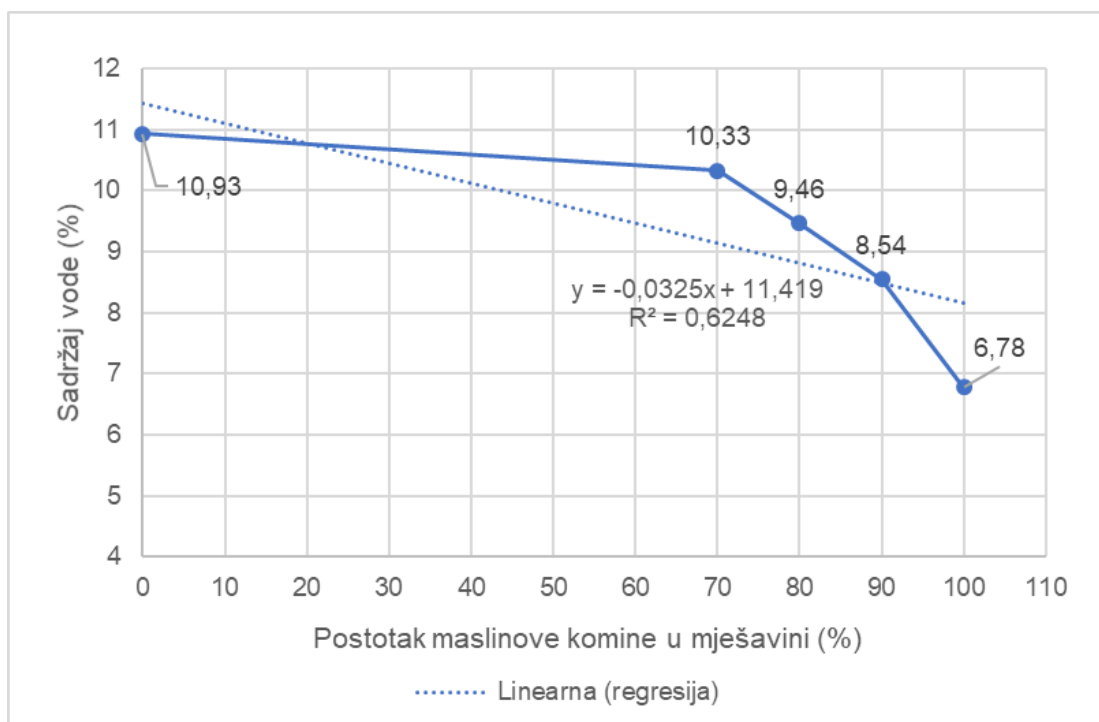
Tablica 5. Sadržaj vode mješavine C- maslinova komina 70 %, vinova loza 30 %, određen gravimetrijom

Rd. br.	Uzorak	Masa m , g				Sadržaj vode M_{ad} , %	Aritmetička sredina, J/g
		m_1	m_u	m_2	m_3		
1.	MJEŠAVINA C	32,6233	3,3972	36,0205	35,6698	10,32	10,33
2.		29,2113	3,3541	32,5654	32,2172	10,38	
3.		34,1439	3,4564	37,6003	37,2441	10,31	
4.		28,5550	3,3883	31,9433	31,5902	10,42	
5.		29,5634	3,5702	33,1336	32,7689	10,22	

Iz dobivenih rezultata, vidljivo je da najmanji, prosječni sadržaj vode ima maslinova komina, a najveći vinova loza.

Budući da je u svakoj od mješavina veći postotni udio maslinove komine u odnosu na vinovu lozu, jasno je, da će sadržaji vode mješavina A, B i C rasti oduzimanjem komine. Dakle, možemo očekivati, da bi smanjivanjem postotka komine u mješavini, a analogno tome povećavanjem postotka vinove loze, sadržaj vode smjese trebao biti rasti.

Pretpostavlja se da ranije navedeni odnos približno pravocrtno raste stoga je opisana jednadžba trenda linearne regresije (slika 44.). Prema dobivenim rezultatima i jednadžbi trenda, možemo reći da povećanjem postotka maslinove komine u smjesi, za 10 %, sadržaj vode smjese smanjuje se za 0,325 %. Repräsentativnost ovog odnosa je 62,48 %, što znači da je toliko promjena sadržaja vode objašnjeno promjenom postotka maslinove komine u mješavini. Razlozi većeg odstupanja od pravca, mogu se objasniti jedino greškama u mjerenjima sadržaja vode vinove loze. Naime, vinova loza je porozna i vrlo brzo ispušta i upija vlagu iz zraka te tako u vrlo kratkom vremenu može promijeniti sadržaj vode odnosno da je, u ovom slučaju isпустиła vlagu. Kako su ovo preliminarna istraživanja i nije uzet velik uzorak od pribavljene sirovine, nego je nasumično odabran, velika je vjerojatnost pogreške.



Slika 44. Odnos sadržaja vode i postotka maslinove komine u smjesi

Radi kontrole i usporedbe rezultata određenih gravimetrijom, provedeno je analiziranje uzoraka IC analizatorom.

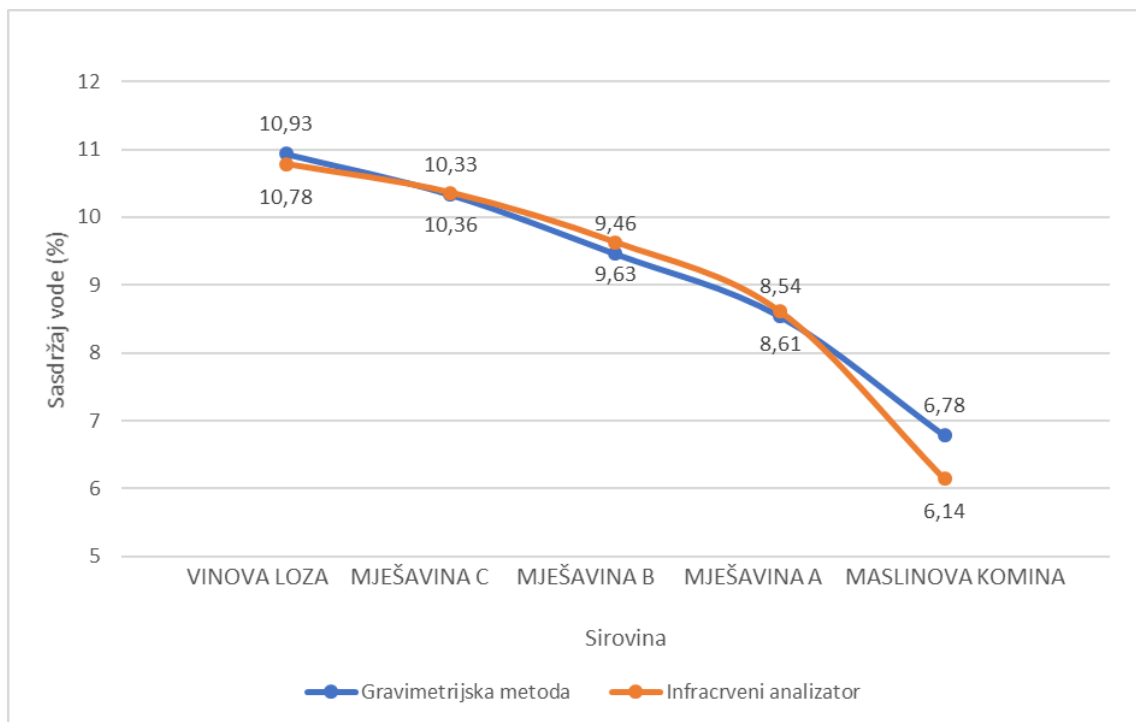
Rezultati sadržaja vode (određenog infracrvenim analizatorom) analiziranih uzoraka, za sve varijacije, prikazani su u sljedećoj tablici:

Tablica 6. Sadržaj vode uzoraka određen IC analizatorom

Rd. br.	Uzorak	Masa m_u , g	Sadržaj vode M_{ad} , %	Aritmetička sredina, J/g
1.	VINOVA LOZA	5,1013	11,43	10,78
2.		5,0642	10,87	
3.		5,1055	10,03	
1.	MASLINOVA KOMINA	5,0105	6,17	6,14
2.		5,0791	5,90	
3.		5,1039	6,35	
1.	MJEŠAVINA A	5,0901	8,86	8,61
2.		5,0827	8,39	
3.		5,0273	8,59	
1.	MJEŠAVINA B	5,0062	9,54	9,63
2.		5,0928	9,46	
3.		5,0484	9,89	
1.	MJEŠAVINA C	5,0911	10,34	10,36
2.		5,0193	10,51	
3.		5,1043	10,23	

Usporedbom rezultata (slika 45), sadržaja vode, određenih gravimetrijom sa rezultatima određenih IC analizatorom može se zaključiti da nema značajnijih razlika u mjerenjima jer se krivulje odnosa prosječnog sadržaja vode i sirovine, približno, poklapaju. Najveća razlika u sadržajima vode bila je kod maslinove komine i to 0,64 % sadržaja vode, a najmanja razlika 0,03 % sadržaja vode, kod mješavine C. Dakle, iz napisanog proizlazi da je određivanje sadržaja vode gravimetrijom bilo uspješno, jer rezultati ne odstupaju, u velikoj mjeri, od rezultata sadržaja vode određenih tj. kontroliranih IC analizatorom.

Pošto je, prema navedenom, gravimetrija uspješno provedena, problem prethodno komentiranih odnosa leži u samoj sirovini, u poroznosti vinove loze odnosno brzim mijenjanjima sadržaja vode koji bi inicijalno trebao biti veći od dobivenog.



Slika 45. Usporedba prosječnih sadržaja vode određenih gravimetrijom i IC analizatorom

5.2 Analiza udjela pepela

Rezultati udjela pepela analiziranih uzoraka, za sve varijacije, prikazani su u sljedećim tablicama:

Tablica 7. Udio pepela u vinovoj lozi

Rd. br.	Uzorak	Masa m , g				Sadržaj vode M_{ad} , %	Udio pepela A_d , %	Aritmetička sredina, J/g
		m_1	m_u	m_2	m_3			
1.	VINOVA LOZA	13,0796	1,2066	14,2862	13,1038	10,93	2,25	2,73
2.		17,8632	1,2202	19,0834	17,8901	10,93	2,48	
3.		14,4008	1,1108	15,5116	14,4334	10,93	3,29	
4.		17,1340	1,1356	18,2696	17,1617	10,93	2,74	
5.		16,6567	1,1518	17,8085	16,6862	10,93	2,88	

Tablica 8. Udio pepela u maslinovoj komini

Rd. br.	Uzorak	Masa m , g				Sadržaj vode M_{ad} , %	Udio pepela A_d , %	Aritmetička sredina, J/g
		m_1	m_u	m_2	m_3			
1.	MASLINOVA KOMINA	13,9227	1,3371	15,2598	13,9271	6,78	0,35	0,61
2.		16,6150	1,2173	17,8323	16,6200	6,78	0,44	
3.		13,6016	1,3455	14,9471	13,6095	6,78	0,63	
4.		14,4692	1,2114	15,6806	14,4770	6,78	0,69	
5.		14,2589	1,3495	15,6084	14,2708	6,78	0,95	

Tablica 9. Udio pepela u mješavini A - maslinova komina 90 %, vinova loza 10 %

Rd. br.	Uzorak	Masa m , g				Sadržaj vode M_{ad} , %	Udio pepela A_d , %	Aritmetička sredina, J/g
		m_1	m_u	m_2	m_3			
1.	MJEŠAVINA A	17,3837	1,3015	18,6852	17,3934	8,54	0,81	1,02
2.		13,6305	1,2815	14,9120	13,6419	8,54	0,97	
3.		14,4862	1,2926	15,7788	14,5004	8,54	1,20	
4.		16,9869	1,3103	18,2972	17,0018	8,54	1,24	
5.		17,0079	1,3262	18,3341	17,0182	8,54	0,85	

Tablica 10. Udio pepela u mješavini B - maslinova komina 80 %, vinova loza 20 %

Rd. br.	Uzorak	Masa m , g				Sadržaj vode M_{ad} , %	Udio pepela A_d , %	Aritmetička sredina, J/g
		m_1	m_u	m_2	m_3			
1.	MJEŠAVINA B	18,6615	1,3523	20,0138	18,6748	9,46	1,09	1,18
2.		17,1631	1,3824	18,5455	17,1760	9,46	1,03	
3.		13,6933	1,2911	14,9844	13,7070	9,46	1,17	
4.		13,5309	1,3859	14,9168	13,5475	9,46	1,32	
5.		17,2619	1,3488	18,6107	17,2775	9,46	1,28	

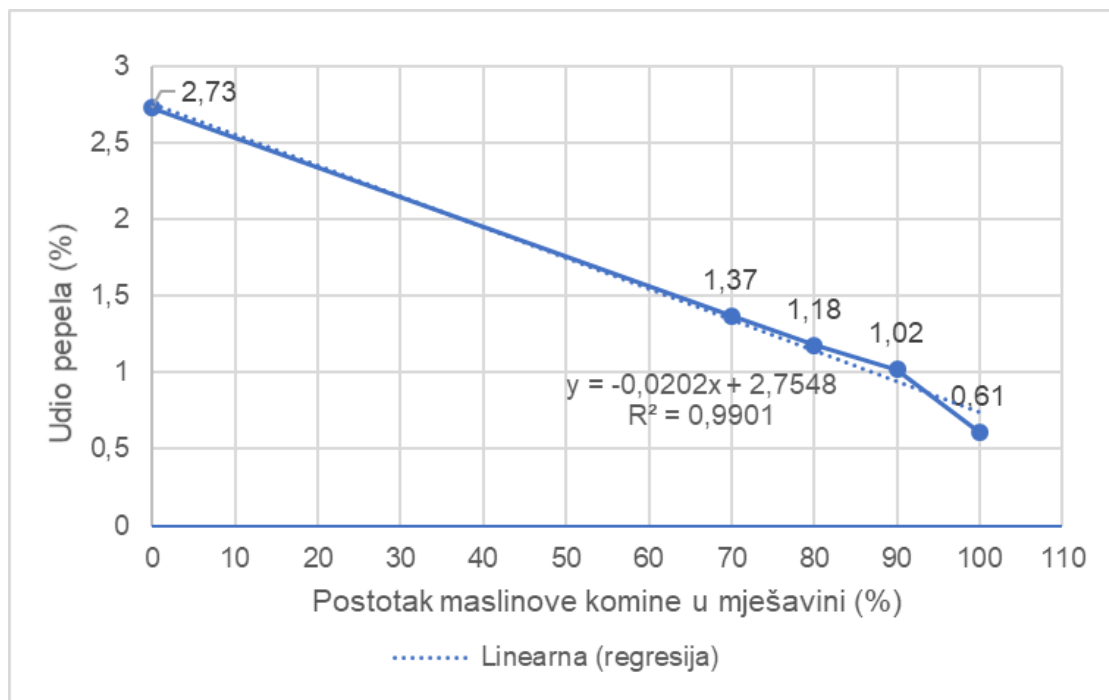
Tablica 11. Udio pepela u mješavini C - maslinova komina 70 %, vinova loza 30 %

Rd. br.	Uzorak	Masa m , g				Sadržaj vode M_{ad} , %	Udio pepela A_d , %	Aritmetička sredina, J/g
		m_1	m_u	m_2	m_3			
1.	MJEŠAVINA C	11,4150	1,3067	12,7217	11,4308	10,33	1,35	1,37
2.		10,9492	1,3807	12,3299	10,9655	10,33	1,32	
3.		11,2315	1,3043	12,5358	11,2485	10,33	1,45	
4.		10,4908	1,3510	11,8418	10,5083	10,33	1,44	
5.		10,4160	1,3469	11,7629	10,4315	10,33	1,28	

Prema dobivenim rezultatima, najveći, prosječni, udio pepela bio je u vinovoj lozi, a najmanji u maslinovoj komini.

Budući da je u svakoj od mješavina veći postotni udio maslinove komine u odnosu na vinovu lozu, jasno je, da će udjeli pepela mješavina A, B i C rasti oduzimanjem komine. Dakle, smanjivanjem postotka komine u mješavini, a analogno tome povećavanjem postotka vinove loze, udio pepela u smjesi raste, i to približno po pravcu.

Odnosno točnije, prema dobivenoj jednadžbi trenda linearne regresije (slika 46), povećanjem postotka maslinove komine u smjesi, za 10 %, udio pepela u smjesi smanjuje se za 0,202 %. Ovakav odnos reprezentativan je u 99,01 % slučajeva.



Slika 46. Odnos prosječnih udjela pepela o postotku maslinove komine u smjesi

5.3 Analiza gornje ogrjevne vrijednosti

Rezultati gornje ogrjevne vrijednosti analiziranih uzoraka, za sve varijacije, prikazani su u sljedećim tablicama:

Tablica 12. a) Gornja ogrjevna vrijednost pri sadržaju vode M_{ad} vinove loze, Q_g ; b) Gornja ogrjevna vrijednost vinove loze u apsolutno suhom stanju, Q_{g0}

a)

Rd. br.	Uzorak	Q_g , J/g	Aritmetička sredina, J/g
1.	VINOVA LOZA	16859	17004,2
2.		17034	
3.		16956	
4.		17113	
5.		17059	

b)

Rd. br.	Uzorak	Q_{g0} , J/g	Aritmetička sredina, J/g
1.	VINOVA LOZA	18927	19090,3
2.		19124	
3.		19036	
4.		19212	
5.		19152	

Tablica 13. a) Gornja ogrjevna vrijednost pri sadržaju vode M_{ad} maslinove komine, Q_g ; b) Gornja ogrjevna vrijednost maslinove komine u apsolutno suhom stanju Q_{g0}

a)

Rd. br.	Uzorak	Q_g , J/g	Aritmetička sredina, J/g
1.	MASLINOVA KOMINA	20484	20302,6
2.		20117	
3.		20374	
4.		20297	
5.		20241	

b)

Rd. br.	Uzorak	Q_{g0} , J/g	Aritmetička sredina, J/g
1.	MASLINOVA KOMINA	21975	21780,1
2.		21581	
3.		21857	
4.		21774	
5.		21714	

Tablica 14. a) Gornja ogrjevna vrijednost mješavine A- maslinova komina 90 %, vinova loza 10 %, pri sadržaju vode M_{ad} ; b) Gornja ogrjevna vrijednost mješavine Q_{g0} , A- maslinova komina 90 %, vinova loza 10 %, u apsolutno suhom stanju, Q_{g0}

a)

Rd. br.	Uzorak	Q_g , J/g	Aritmetička sredina, J/g
1.	MJEŠAVINA A	19559	19589,0
2.		19818	
3.		19691	
4.		19418	
5.		19459	

b)

Rd. br.	Uzorak	Q_{g0} , J/g	Aritmetička sredina, J/g
1.	MJEŠAVINA A	21385	21417,9
2.		21668	
3.		21529	
4.		21231	
5.		21276	

Tablica 15: a) Gornja ogrjevna vrijednost Q_g mješavine B- maslinova komina 80 %, vinova loza 20 %, pri sadržaju vode M_{ad} ; b) Gornja ogrjevna vrijednost Q_{g0} mješavine B- maslinova komina 80 %, vinova loza 20 %, u apsolutno suhom stanju, Q_{g0}

a)

Rd. br.	Uzorak	Q_g , J/g	Aritmetička sredina, J/g
1.	MJEŠAVINA B	19249	19199,0
2.		19113	
3.		19363	
4.		19037	
5.		19233	

b)

Rd. br.	Uzorak	Q_{g0} , J/g	Aritmetička sredina, J/g
1.	MJEŠAVINA B	21260	21204,5
2.		21110	
3.		21386	
4.		21026	
5.		21242	

Tablica 16: a) Gornja ogrjevna vrijednost Q_g mješavine C- maslinova komina 70 %, vinova loza 30 %, pri sadržaju vode M_{ad} ; b) Gornja ogrjevna vrijednost Q_{g0} mješavine C- maslinova komina 70 %, vinova loza 30 %, u apsolutno suhom stanju, Q_{g0}

a)

Rd. br.	Uzorak	Q_g , J/g	Aritmetička sredina, J/g
1.	MJEŠAVINA C	18786	18820,2
2.		18729	
3.		18929	
4.		18675	
5.		18982	

b)

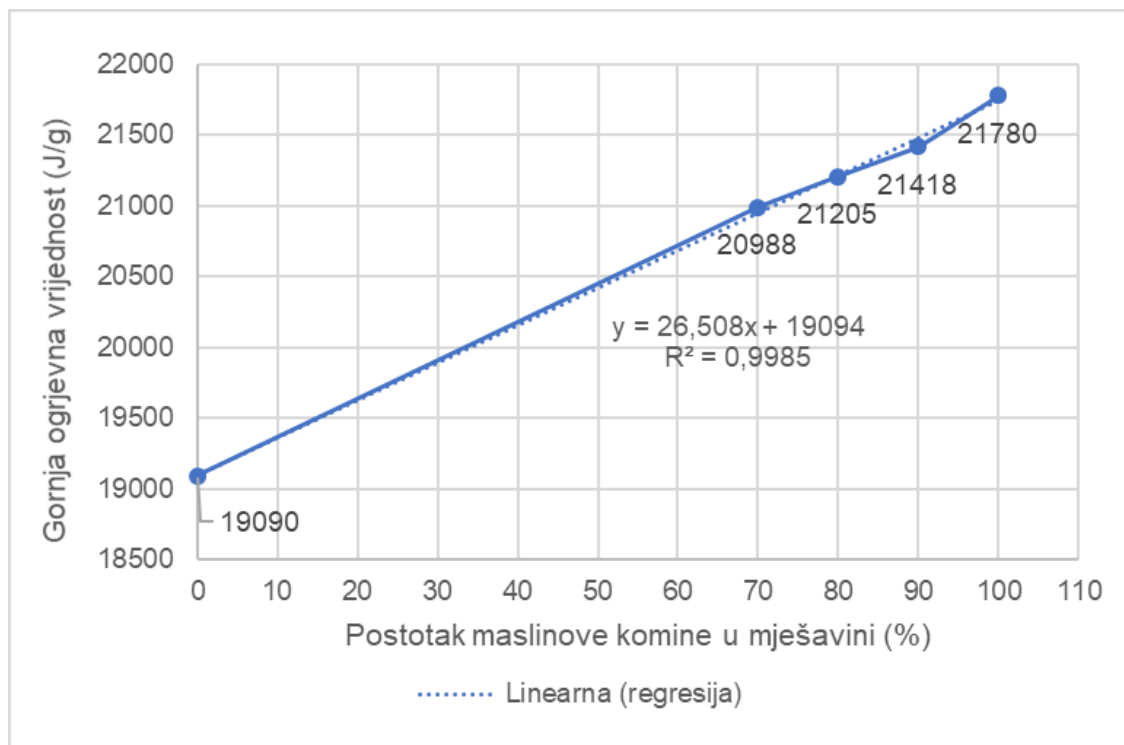
Rd. br.	Uzorak	Q_{g0} , J/g	Aritmetička sredina, J/g
1.	MJEŠAVINA C	20950	20988,1
2.		20886	
3.		21109	
4.		20826	
5.		21169	

Sve dobivene gornje ogrjevne vrijednosti svedene su na apsolutno suho stanje odnosno dodana im je energija koja je bila utrošena za isparavanje vode iz uzoraka te su kao takve uspoređene u daljnjem tekstu.

Iz gore navedenih rezultata, vidljivo je da najmanju, prosječnu gornju ogrjevnu vrijednost ima maslinova komina, a najveći, prosječni udio pepela ima vinova loza.

Kako je u svakoj od mješavina veći postotni udio maslinove komine u odnosu na vinovu lozu, jasno je, da će gornje ogrjevne vrijednosti mješavina A, B i C rasti dodavanjem komine. Dakle, povećavanjem postotka komine u mješavini, a analogno tome smanjivanjem postotka vinove loze, gornja ogrjevna vrijednost smjese raste, i to približno po pravcu.

Odnosno točnije, prema dobivenoj jednadžbi trenda linearne regresije (slika 47), povećanjem postotka maslinove komine u smjesi, za 10 %, gornja ogrjevna vrijednost u apsolutno suhom stanju povećava se za 265,08 J/g. Znači da je 99,85 % promjena gornje ogrjevne vrijednosti određeno promjenom postotka maslinove komine u mješavini.



Slika 47. Odnos prosječne gornje ogrjevne vrijednosti u apsolutno suhom stanju i postotka maslinove komine u smjesi

6 ZAKLJUČAK

Na temelju dobivenih rezultata određeni su ulazni parametri i omjeri mješanja sirovine parametre i omjere miješanja sirovine kako bi se dobili zadovoljavajući peleti. Ispitani su: sadržaj vode, udio pepela i ogrjevna vrijednost uzoraka, a dobiveni zaključci navedeni su u daljnjem tekstu.

Sadržaj vode vinove loze bio je najveći, kretao se od 10,76 do 11,17 %, dok je prosječni bio 10,93 %; maslinove komine, najmanji, od 6,72 do 6,89 %. Mješanjem tih dvaju sirovina u različitim postotnim omjerima, možemo zaključiti da smanjivanjem postotnog udjela komine u mješavini sadržaj vode raste, približno pravocrtno. Statistička obrada rezultata ukazuje da povećanjem postotnog udjela maslinove komine u smjesi, za 10 %, sadržaj vode smjese opada za 0,325 %.

Najmanji prosječni udio pepela bio je kod maslinove komine, i to 0,61 %, a kretao se od 0,35 do 0,95 %, dok je najveći bio kod vinove loze, iznosio je 2,73 % i kretao se od 2,25 do 3,29 %. Dakle, ako govorimo u mješanju tih dvaju smjesa, zaključujemo da će smanjivanjem postotnog udjela maslinove komine, a analogno tome povećavanjem postotnog udjela vinove loze, udio pepela u smjesi rasti, i to približno po pravcu. Statistički će se, smanjenjem postotka maslinove komine u smjesi, za 10 posto, udio pepela povećati za 0,202 %.

Kako bi se lakše usporedile, sve gornje ogrjevne vrijednosti svedene su na apsolutno suho stanje. Gornja ogrjevna vrijednost u apsolutno suhom stanju, vinove loze, bila je najmanja, a kretala se od 18927 do 19212 J/g, prosječna 19090,3 J/g. Kod maslinove komine je bila najveća, 21780,1 J/g, iz razloga jer maslinova komina sadrži određen postotak ulja, zaostalog (neistisnutog) prilikom ekstrakcije, najčešće je to oko 5 % ulja. Najmanja vrijednost maslinove komine bila je 21581 J/g, a najveća 21975 J/g.

Zaključuje se da povećavanjem postotka komine u mješavini, a analogno tome smanjivanjem postotka vinove loze, gornja ogrjevna vrijednost smjese raste, i to približno po pravcu. Odnosno, statistički promatrano, povećanjem postotnog udjela maslinove komine u smjesi, za 10 posto, gornja ogrjevna vrijednost raste za 265,08 J/g.

Dakle, zaključuje se da miješanjem vinove loze i maslinove komine kao sirovine za pelet, prednost u postotnom udjelu, treba dati maslinovoj komini. Zbog toga što porastom postotnog udjela maslinove komine sadržaj vode i udio pepela smjese opadaju, dok ogrjevna vrijednost raste, a takve vrijednosti su bitne za kvalitetan pelet.

Valja napomenuti da, pri dodavanju vinove loze u mješavine, treba uzeti u obzir (kontrolirati) sadržaj vode vinove loze, jer je porozna i brzo mijenja sadržaje vode izložena vlazi.

Ostaci rezidbe vinove loze i maslinova komina su nusproizvodi poljoprivredne proizvodnje, a njihovim korištenjem, kao energenta, smanjuje se velika količina otpada tj. adekvatno se zbrinjava, reducira se emitiranje stakleničkih plinova u atmosferu, ostvaruje se velika dobit kod proizvođača, a i velika ušteda kod potrošača

7 LITERATURA

1. Brlek-Savić, T., Voća, N., Krička, T., Jurišić, V. (2009): Komina masline kao izvor energije, stručni rad, Glasnik zaštite bilja 3/2009, 13-17.
2. Di Giovacchino, L., (1989): Olive processing systems. Separation of the oil from the must. Olive 26:21.
3. Domac, J.(1998): BIOEN – Program korištenja biomase i otpada, Energetski institut Hrvoje Požar, Zagreb.
4. Domac, J., Jelavić, V. (1999): Biomasa kao izvor energije za obuzdavanje emisije stakleničkih plinova, časopis Energija, Zagreb.
5. Kantoci D. (2006): Glasnik Zaštite Bilja, vol.29 no.6, prosinac 2006., pregledni rad, 4-14.
6. Katić, Z. (1997): Sušenje i sušare u poljoprivredi, Multigraf d.o.o., Zagreb.
7. Kiritsakis , K.A., (1998.): Olive oil – from the tree to the table, Food & Nutrition Press, Inc., Trumbull, Connecticut, USA, 75 – 85.
8. Koprivnjak, O. (2006.): Djevičansko maslinovo ulje od masline do stola, Tiskara Sigra, Poreč, 7 – 13.
9. Krička, T. (2010): Potencijal proizvodnje energije iz biljnih ostataka u poljoprivredi i šumarstvu, završno izvješće, 2, Zagreb, 17-22.
10. Kuštrak D. (2005): Farmakognozija-fitofarmacija. Zagreb, Golden marketing, Tehničkaknjiga, 192-193.
11. Labudović B., Grđan, M., Ivan Hrešč, I., Jelinić Lakušić, B., Lovrak, Ž., Uran, V. (2012.): Osnove primjene biomase; B5, 328.
12. Maletić, E., Karoglan Kontić, J., Pejić, I.,2008: Vinova loza – ampelografija, ekologija, oplemenjivanje, Školska knjiga, Zagreb.
13. Maletić, E., Karoglan Kontić, J., Pejić, I Darko Preiner, Zdunić, G., Bubola, M., Stupić, D., Andabaka, Ž., Marković, Z., Šimon, S., Žulj Mihaljević, M., Ilijaš, I., Marković D., (2015): Zelena knjiga, Stega tisak, Zagreb, 4-7.
14. Niaounakis, M., Halvadakis, P. (2006.): Olive processing waste managment, Elsevier, Oxford, UK, 23 – 64.

15. Risović, S.; Đukić, I.; Vučković, K. (2008): Energy analysis of pellets made of wood residues, *Croatian journal of forest engineering*, 29-2008, 1; 95-108.
16. Ročak, T., 2005: Osnovne kemijske analize kakvoće Istarskih maslinovih ulja, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet.
17. Stelte, W. (2011): Fuel Pellets from Biomass - Processing, Bonding, Raw Materials, Risø-PhD-90 (EN), 1–47.
18. Standish, R. (1960): The first of trees. The story of the olive. Phoenix House Ltd, London.
19. Šafran, B., Jug, M., Radmanović, K., Hasan, M., Augustinović, K., Vučković, K., Risović, S., (2018): Doprinos istraživanju peleta od drva turopoljskog kraja, *Šumarski list*, 142 (3-4):149-159.
20. Škarica, B., Žužić, I., Bonifačić, M. (1996): Maslina i maslinovo ulje visoke kakvoće u Hrvatskoj.
21. Trgovčević M., (2016): Optimizacija kombiniranog postupka ultrazvučne ekstrakcije i enkapsulacije za ekstrakciju polifenola masline, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Farmaceutsko-biokemijski fakultet.
22. Udovičić, B., 1993: Energetika, *Školska knjiga*, Zagreb, 72-74.
23. Voća, N., Krička, T., Janušić, V., Brlek Savić, T., Matin, A. (2009.): Potencijal iskorištenja ostataka nakon proizvodnje vina za dobivanje toplinske energije.
24. Žužić, I: (2008): Maslina i maslinovo ulje, *Olea*, Velika Gorica.
25. ... (<http://cesonoma.ucdavis.edu/files/27240.pdfv>), 20.9.2018.
26. ... http://chem.grf.unizg.hr/media/download_gallery/Vje%C5%BEba%205..pdf 16.9.2018.
27. ... <http://onedirectioniloveyoubiomassa.blogspot.com/2013/04/the-renewable-energies-are-energies-who.html>, 21.9.2018.
28. ... https://www.eia.gov/energyexplained/?page=biomass_home, 21.9.2018.
29. ... [https://korak.com.hr/korak-044-prosinac-2013-drვნa-biomasa-strateski-izazov-energetske-politike-zemalja-jie/](https://korak.com.hr/korak-044-prosinac-2013-drвна-biomasa-strateski-izazov-energetske-politike-zemalja-jie/), 19.9.2018.
30. ... <https://peletmetalac.com/peletirke-za-drvo-slamu-i-biomasu/>, 16.9.2018

- 31.... <http://m.sibenik.in/zupanija/maslinin-moljac-napada-stabla-po-zupaniji-zastitite-ih-na-vrijeme/40904.html>, 21.9.2018.
- 32....http://chem.grf.unizg.hr/media/download_gallery/Vje%C5%BEba%205.pdf, 21.9.2018.
- 33....(<https://www.val-znanje.com/index.php/ljekovite-biljke/1123-vinova-loza-vitis-vinifera-l>), 20.9.2018
- 34....<https://www.google.com/maps/place/Pola%C4%8Da/@44.0230937,15.4950247,6650m/data=!3m1!1e3!4m5!3m4!1s0x4761dc18669471b1:0xf9839ff80c3b64c6!8m2!3d44.0173433!4d15.5183559>, 22.9.2018.
- 35....<http://vinarnice.hr/hr/vinarije-u-hrvatskoj/zadarska-zupanija/vinarija-pz-mas-vin/>, 22.9.2018.