

Arundo donax L. kao sirovina u biorafinerijskom procesu

Mateja Grubor¹, Vanja Jurišić¹, Nikola Bilandžija¹, Zorana Kovačević², Tajana Krička¹

¹Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, Svetošimunska 25, 10000 Zagreb, Hrvatska (e-mail: vjurisic@agr.hr)

²Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, Prilaz baruna Filipovića 28a, 10000 Zagreb, Hrvatska

Sažetak

Cilj rada je istražiti energetska svojstva kulture *Arundo donax* L. te definirati mogućnost korištenja u biorafinerijskom procesu. Pepeo uz vlagu predstavlja temeljnu komponentu negorivih tvari biomase, a udio od 3% koji je nešto viši nego kod šumske biomase i dalje je niži od onoga kod većine poljoprivredne biomase. Od gorivih tvari najznačajniji su ugljik i sumpor, a utvrđene vrijednosti od 46% i 0,3% ukazuju na kvalitetu sirovine. Strukturni sastav upućuje na mogućnost korištenja u biorafinerijskom procesu, ali i u proizvodnji krutih biogoriva. Donja ogrjevna vrijednost kretala se oko 16 MJ kg⁻¹. Može se zaključiti da je *Arundo donax* L. kvalitetan alternativni izvor energije.

Ključne riječi: *Arundo donax* L., energetska iskoristivost, lignocelulozni sastav, gorive tvari, negorive tvari

Uvod

Zbog sve većih zabrinutosti koje proizlaze iz ovisnosti o fosilnim resursima, vrlo je poželjno proučavanje alternativnih izvora sirovina koji se temelje na biološkoj osnovi (Cherubini, 2010). Posljednjih godina biomasa druge generacije, odn. lignocelulozna biomasa pojavljuje se kao obnovljivi izvor zbog svoje godišnje obnovljivosti i velike godišnje količine biomase (Menon i Rao, 2012). Konkretno, višegodišnje rizomske trave dobivaju sve veći interes za održivu proizvodnju biomase zbog visokog potencijala prinosa, male potražnje i pozitivnog utjecaja u okoliš koji je povezan sa smanjenjem emisije CO₂ (Basso et al. 2006). Među raznim višegodišnjim travama identificiran je i *Arundo donax* L., uobičajenog naziva obična trska, koji ispunjava zahtjeve visokih iskorištenja biomase te posjeduje odgovarajuće karakteristike biomase za procese energetskog iskorištenja (Lewandowski i sur., 2003). Smatra se da je *Arundo donax* L. podrijetlom iz Azije, ali se smatra i autohtonom vrstom u regijama koje okružuju Sredozemno more. Ova biljka se širi širom svijeta, jer podnosi široku paletu ekoloških uvjeta, vrlo brzo raste i lako se razmnožava. Spada u C3 biljke, s visokom uspravnom stabljikom, koja pripada obitelji Gramineae (*Poaceae*) i jedna je od najvećih trava i vrlo je invazivna (Basso et al. 2006).

Ipak, kako bi se iskoristile različite komponente biomase i povećala dodana vrijednost, potrebno je provesti frakcioniranje lignoceluloze u tri glavne komponente, odnosno celulozu, hemiceluloze i lignin (Barana i sur., 2016). Navedeno frakcioniranje predstavlja temelj biorafinerijskog procesa i sastoji se od integriranog sustava pretvorbe za proizvodnju biogoriva, energije, topline i/ili kemikalija s dodanom vrijednošću iz biomase (Menon i Rao, 2012). Mnoga su istraživanja usmjerena na ekstrakciju potencijalno visoko vrijednim komponentama iz lignocelulozne biomase, poput lignina (Salanti i sur., 2010), nanokristalične celuloze (Johar i sur., 2012), silicijevog dioksida (Liou, 2004) i fermentiranog šećera za proizvodnju bioetanol (Lemons e Silva i sur., 2015).

Kako bi se prikazala kvaliteta biomase koriste se mnoga svojstva od kojih su najznačajnija negoriva i goriva svojstva, a najvažnije svojstvo za određivanje kvalitete je sadržaj kemijskih veza koje nose energiju, odnosno najzastupljeniji krajnji elementi (dušik, ugljik, sumpor, vodik i kisik) i sadržaj ukupnog pepela (Tao i sur. 2012). Korištenje biomase kao goriva prilikom proizvodnje toplinske i električne energije zahtijeva znanje o njezinoj ogrjevnoj vrijednosti (Krička i sur., 2017). Ogrjevna vrijednost je veličina za određivanje sadržaja energije u gorivu (Jenkins i sur., 1998). Često se izražava kao gornja i donja ogrjevna vrijednost. Biomasa je složena heterogena smjesa strukturnih organskih komponenti. Karakterizacija tih komponenti (kvalitativna i kvantitativna) u biomasi je bitna za određivanje daljnje prerade biomase (Antonović i sur., 2016) te razumjevanje mehanizma reakcije prilikom proizvodnje biogoriva.

Stoga je cilj ovog rada istražiti energetska svojstva kulture *Arundo donax* L. (goriva i negoriva svojstva, ogrjevnu vrijednost, kao i lignocelulozni sastav) te definirati mogućnost njenog korištenja u biorafinerijskom procesu.

Materijal i metode

Istraživanja su provedena na brzorastućoj energetskoj kulturi *Arundo donax* L. uzgojenoj na području grada Zagreba. Žetva je obavljena u veljači 2019. godine. Istraživanja energetske svojstava provedena su na Sveučilištu u Zagrebu Agronomskom fakultetu, na Zavodu za poljoprivrednu tehnologiju, skladištenje i transport, u Laboratoriju za istraživanje biomase i energetske iskoristivost u poljoprivredi. Istraživana su negoriva i goriva svojstva, ogrjevna vrijednost te lignocelulozni sastav. Kod toga su korištene metode za udio vlage, odnosno suhe tvari (HRN EN 18134-2:2015) u laboratorijskoj sušnici (INKO, Hrvatska), udio dušika (HRN EN ISO 16948:2015) na elementarnom analizatoru Vario MACRO (Elementar, Njemačka), udio pepela (HRN EN ISO 18122:2015) te udio koksa (EN 15148:2009) u mufolnoj peći (Nabertherm, SAD) i udio fiksiranog ugljika (EN 15148:2009) računski. Nadalje, udio ugljika i vodika (HRN EN ISO 16948:2015) te sumpora (HRN EN ISO 16994:2015) na na CHNS analizatoru (Elementar, Njemačka), dok se kisik izračunao računski kao ostatak C, H, N, S elemenata, kao i udio hlapljivih tvari sukladno EN 15148:2009. Gornja ogrjevna vrijednost određena je pomoću metode HRN EN 14918:2010 u adijabatskom kalorimetru (IKA, Njemačka), dok se donja ogrjevna vrijednost dobije računski. Određivanje udjela celuloze, hemiceluloze i lignina provedeno je modificiranom standardnom metodom (ISO 5351-1:2002).

Rezultati i rasprava

Energetska svojstva biomase definiraju se preko negorivih i gorivih tvari, lignoceluloznog sastava te ogrjevne vrijednosti.

U tablici 1 prikazane su negorive tvari energetske kulture *Arundo donax* L..

Tablica 1. Negorive tvari

PARAMETRI ANALIZE	<i>Arundo donax</i> L.
Vlaga (%)	10,23
Pepeo (%)	3,26
Fiksirani ugljik (%)	11,97
Koks (%)	14,65
Dušik (%)	0,69

Pepeo uvjetuje kvalitetu biogoriva te što je njegov sadržaj veći gorivo je lošije kvalitete. Sadržaj pepela kod kulture *Arundo donax* L. kretao se oko 3% što je znatno niži sadržaj od sadržaja pepela (5%) kojeg navodi Jegurimu i sur. (2010), ali ipak je viša od standarda šumske biomase koja iznosi maksimalno 2%. Ukoliko je sadržaj koksa i fiksiranog ugljika veći gorivo je kvalitetnije. Tako sadržaj fiksiranog ugljika kod *Arundo donax* L. iznosi 11,97% što je niža vrijednost od 18,4%, što navode Jegurim i sur. (2010).

U tablici 2 prikazane su gorive tvari energetske kulture *Arundo donax* L..

Tablica 2. Gorive tvari

PARAMETRI ANALIZE	<i>Arundo donax</i> L.
Ugljik (%)	46,38
Vodik (%)	6,19
Sumpor (%)	0,26
Kisik (%)	47,17
Hlapiva tvar (%)	75,12

Ugljik i vodik, kao elementi koji povećavaju ogrjevnu vrijednost biomase pojavljuju se u visokom postotku. Kod kulture *Arundo donax* L vrijednosti ugljika i vodika kod Licursi i sur. (2015) iznosile su za ugljik 44,8% te za vodik 6,0% što je u suglasju s dobivenim rezultatima. Sadržaj sumpora, štetnog elementa biomase u istraživanoj kulturi kretao se oko 0,26% što je u skladu s literaturnim navodima (Jegurim i sur., 2010). Kisik smanjuje ogrjevnu vrijednost biomase i pojavljuje se u velikom postotku što je također usporedivo s literaturnim navodima (Licursi i sur., 2015). *Arundo donax* L. pripada drugoj generaciji sirovina za proizvodnju biogoriva i ubrajaja se u tzv. lignoceluloznu biomasu. U tablici 3 prikazan je strukturalni, odnosno lignocelulozni sastav energetske kulture *Arundo donax* L.

Tablica 3. Lignocelulozni sastav

PARAMETRI ANALIZE	<i>Arundo donax</i> L.
Celuloza (%)	42,91
Hemiceluloza (%)	13,64
Lignin (%)	34,12

Dobiveni rezultati lignoceluloznog sastava, s obzirom na veći sadržaj celuloze i hemiceluloze, upućuju na mogućnost korištenja energetske kulture *Arundo donax* L. u biorafinerijskom procesu. Također, dobiven je i veći sadržaj lignina koji upućuje na mogućnost korištenja istraživane kulture u proizvodnji krutog biogoriva.

Svi prethodno navedeni parametri imaju utjecaj na ogrjevnu vrijednost biomase, stoga je u tablici 4 prikazana gornja i donja ogrjevna vrijednost istraživane energetske kulture *Arundo donax* L.

Tablica 4. Ogrjevna vrijednost

PARAMETRI ANALIZE	<i>Arundo donax</i> L.
Gornja ogrjevna vrijednost (MJ kg ⁻¹)	17,61
Donja ogrjevna vrijednost (MJ kg ⁻¹)	16,26

Iz Tablice 4 uočava se kako istraživana energetska kultura *Arundo donax* L. ima gornju ogrjevnu vrijednost oko 17,6 MJ kg⁻¹, što je vidljivo i kod Jegurim i sur. (2010) koji su dobili gornju ogrjevnu vrijednost 17,2 MJ kg⁻¹, dok Dahl i Obernberger (2004) navode višu gornju ogrjevnu vrijednost od 19,8 MJ kg⁻¹, ali s obzirom da agrotehnika i godina uzgoja neposredno utječu na ogrjevnu vrijednost biomase rezultati su u suglasju.

Zaključak

Temeljem vlastitih istraživanja mogućnosti korištenja biomase kulture *Arundo donax* L. u biorafinerijskom procesu, mogu se utvrditi kvalitetna energetska svojstva s obzirom na sadržaj negorivih tvari. Naime, pepeo koji najviše uvjetuje kvalitetu biogoriva kretao se relativno nisko u odnosu na ostalu poljoprivrednu biomasu. Gorive tvari takođe pokazuju dobra energetska svojstva, s obzirom na visok sadržaj ugljika i vodika koji povećavaju ogrjevnu vrijednost. Također, količina sumpora bila je relativno niska. Omjer celuloze, hemiceluloze i lignina ukazuje na povećani udio celuloze i hemiceluloze, što rezultira prijedlogom da se *Arundo donax* L. može koristiti u biorafinerijskom procesu, ali i za proizvodnju krutih biogoriva.

Napomena

Ovo istraživanje provedeno je u okviru K.K.01.1.1.04.0091 projekta „Dizajn naprednih biokompozita iz energetski održivih izvora - BOKOMPOZIT“.

Literatura

- Antonović A., Krička T., Matin A., Jurišić V., Bilandžija N., Voća N., Stanešić J. (2016). Biochar quantification and its properties in relation to the raw material. In Proceedings of 51st Croatian and 11th International Symposium on Agriculture. Milan Pospíšil, Ivan Vnučec (ed.). Zagreb : Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, Zagreb, Hrvatska, 445-449.
- Barana D., Salanti A., Orlandi M., Ali D.S., Zoia L. (2016). Biorefinery process for the simultaneous recovery of lignin, hemicelluloses, cellulose nanocrystals and silica from rice husk and Arundo donax. *Industrial Crops and Products* 86: 31-39.
- Basso M.C., Cerrella E.G., Buonomo E.L., Bonelli P.R., Cukierman A.L. (2005). Thermochemical conversion of Arundo donax into useful solid products. *Energy sources* 27(15): 1429-1438.
- Cherubini F. (2010). The biorefinery concept: using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Conversion and Management* 51 (7): 1412-1421.
- Dahl J., Obernberger I. (2004). Evaluation of the combustion characteristics of four perennial energy crops (Arundo donax, Cynara cardunculus, Miscanthus x giganteus and Panicum virgatum), 2nd world conference on biomass for energy, industry and climate protection, Rome, 1265-1270.
- EN 15148:2009. Solid biofuels - Method for the determination of the content of volatile matter. Europska komisija za standardizaciju.
- HRN EN 14918:2010. Solid biofuels - Determination of calorific value. Europska komisija za standardizaciju.
- HRN EN 18134-2:2015. Solid biofuels - Methods for the determination of moisture content. Europska komisija za standardizaciju.
- HRN EN ISO 16948:2015. Solid biofuels - Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen. Europska komisija za standardizaciju.
- HRN EN ISO 16994:2015. Solid biofuels - Determination of total content of sulfur and chlorine. Europska komisija za standardizaciju.
- HRN EN ISO 18122:2015. Solid biofuels - Methods for the determination of ash content. Europska komisija za standardizaciju.
- ISO 5351-1:2002. Cellulose in dilute solutions - Determination of limiting viscosity number. International Organization for Standardization.
- Jeguirim M., Dorge S., Trouvé G. (2010). Thermogravimetric analysis and emission characteristics of two energy crops in air atmosphere: Arundo donax and Miscanthus giganteus. *Bioresource technology* 101(2): 788-793.
- Jenkins B., Baxter L.L., Miles T.R. (1998). Combustion properties of biomass. *Fuel processing technology* 54(1): 17-46.
- Johar N., Ahmad I., Dufresne A. (2012). Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Industrial Crops and Products* 37 (1): 93-99.
- Krička T., Matin A., Bilandžija N., Jurišić V., Antonović A., Voća N., Grubor M. (2017). Biomass valorisation of Arundo donax L., Miscanthus x giganteus and Sida hermaphrodita for biofuel production. *International agrophysics*, 31(4): 575-581.
- Lemons e Silva C.F., Artigas Schirmer M., Nobuyuki Maeda R., Araújo Barcelos C., Pereira Jr. N. (2015). Potential of giant reed (Arundo donax L.) for second generation ethanol production. *Electronic Journal of Biotechnology* 18 (1): 10-15.
- Lewandowski I., Scurlock J.M.O., Lindvall E., Christou M. (2003). The development and current status of perennial rhizomatous grasses as energy crops in the US and Europe. *Biomass and Bioenergy* 25: 335-361.
- Licursi D., Antonetti C., Bernardini J., Cinelli P., Coltelli M.B., Lazzeri A., Galletti A.M.R. (2015). Characterization of the Arundo Donax L. solid residue from hydrothermal conversion: comparison with technical lignins and application perspectives. *Industrial Crops and Products* 76:

1008-1024.

Liou T. (2004). Preparation and characterization of nano-structured silica from ricehusk. *Materials Science and Engineering: A* 364: 313–323.

Menon V., Rao M. (2012). Trends in bioconversion of lignocellulose: biofuels, platform chemicals and biorefinery concept. *Progress in Energy and Combustion Science* 38(4): 522–550.

Tao G., Lestander T. A., Geladi P., Xiong S. (2012). Biomass properties in association with plant species and assortments I: A synthesis based on literature data of energy properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16(5): 3481-3506.

Arundo donax L. as raw material in the biorefinery process

Abstract

The aim of this study is to investigate the energy properties of *Arundo donax* L. and to define its use in the biorefinery process. Ash with moisture is a fundamental component of the non-combustible matter and a 3% share is slightly larger than in forest biomass but still better than in the most agricultural biomass. Of the combustible matter the most significant components are carbon and sulfur, and the established values of 46% and 0.3% indicate the quality of the raw material. The structural composition indicates the potential for use in the biorefinery process but also in the production of solid biofuels. The lower heating value was about 16 MJ kg⁻¹. It can be concluded that the *Arundo donax* L. is a quality alternative energy source..

Keywords: *Arundo donax* L., energy utilization, lignocellulosic composition, combustible matter, non-combustible matter