



Gibanje MLADI RAZISKOVALCI KOROŠKE

Raziskovalno področje: biotehnologija

OD HMELJARSKIH OSTANKOV DO ENERGIJE

Raziskovalna naloga

Avtorja: Neža Šuler in Zala Brezovnik

**Mentor: Andreja Škorjanc, prof.
izr. prof. dr. Danijela Urbančič**

Leto in kraj izdelave: 2025, Ravne na Koroškem, Maribor

Šola: ŠC Ravne na Koroškem, Gimnazija Ravne na Koroškem

KAZALO VSEBINE

KAZALO VSEBINE	2
KAZALO SLIK	4
KAZALO TABEL	5
1 POVZETEK	6
2 ABSTRACT	7
3 UVOD	8
4 OPREDELITEV PROBLEMA	9
5 TEORETIČNE OSNOVE	10
5.1 ODPADNI HMELJ	10
5.1.1 LASTNOSTI HMELJA	10
5.1.2 VIROIDNE OKUŽBE	10
5.2 PROCES TOREFIKACIJE	11
5.2.1 TOREFIKACIJA	11
5.2.2 STOPNJE PROCESA	11
5.3 LASTNOSTI TOREFICIRANE BIOMASE	12
5.3.1 ELEMENTNA SESTAVA	12
5.3.2 KURILNA VREDNOST	12
5.3.3 HIDROFOBNOST	12
5.3.4 TERMIČNE IN KEMIJSKE LASTNOSTI	13
5.3.5 INFRARDEČA SPEKTROSKOPIJA S FOURIERJEVO TRANSFORMACIJO	13
5.3.6 VSEBNOST Hlapnih komponent in pepela	13
6 HIPOTEZE	14
7 EKSPERIMENTALNI DEL, METODE DELA IN REZULTATI	15
7.1 VSEBNOST VLAGE	15
7.2 TOREFIKACIJA	16
7.3 KURILNA VREDNOST	18
7.4 INFRARDEČA SPEKTROSKOPIJA S FOURIERJEVO TRANSFORMACIJO	20
7.5 TERMOGRAVIMETRIČNA ANALIZA	23
7.6 VSEBNOST PEPELA, VLAGE IN Hlapnih snovi	25
7.7 ELEMENTNA SESTAVA	27
7.8 HIDROFOBNOST	28

BREZOVNIK, Zala. ŠULER, Neža. Od hmeljarskih ostankov do energije. Raziskovalna naloga. Gimnazija Ravne na Koroškem

8 INTERPRETACIJA REZLTATOV IN ZAKLJUČEK.....	29
8.1 INTERPRETACIJA REZULTATOV	29
8.1.1 POTRDITEV/OVRŽBA HIPOTEZ	30
8.2 ZAKLJUČEK.....	31
9. VIRI IN LITERATURA.....	32

KAZALO SLIK

Slika 1: Neobdelani ostanki hmelja (HO)	9
Slika 2: Neobdelani storžki hmelja (OS).....	9
Slika 3: Obolela rastlina hmelja	10
Slika 4: Proces torefikacije	16
Slika 5: Ovijanje parafinske nitke in bombni kalorimeter.....	18
Slika 6: Grafa HHV storžkov in ostankov hmelja.....	20
Slika 7: Vzorec na spektrometru	21
Slika 8: analiza FTIR odpada hmelja	21
Slika 9: analiza FTIR storžkov	22
Slika 10: Huber Slika 11: Pripomočki za TGA	23
Slika 12: TGA-grafi storžkov	24
Slika 13: TGA-grafi odpada hmelja	24
Slika 14: Grafa FC storžkov (OS) in olesenelega hmelja (HO)	27
Slika 15: Hidrofobnost odpadnega hmelja	28
Slika 16: Hidrofobnost ostankov storžkov	28

KAZALO TABEL

Tabela 1: Vsebnost vlage.....	15
Tabela 2: Rezultati torefikacije odpada hmelja	17
Tabela 3: Rezultati torefikacije storžkov.....	18
Tabela 4: HHV, izračun WL, MY, EF in EY	20
Tabela 5: Rezultati analize FTIR.....	22
Tabela 6: Vrednosti T_i , T_b in $T(DTG_{max})$	25
Tabela 7: Vlaga, pepel in hlapne snovi	26
Tabela 8: Elementarna sestava vzorcev.....	27

1 POVZETEK

V zadnjem času so se pričele na hmelju pojavljati viroidne okužbe, kar je za Koroško velik problem, saj hmelj v našem okolju velja za pomemben kmetijski pridelek. Uporablja se namreč v pivovarstvu in kulinariki ter ima zdravilne učinke, hkrati pa njegovo gojenje in predelava številnim ljudem omogočata zaslužek. Omenjene okužbe onemogočajo puščanje hmelja na polju in tako postavljajo ključno vprašanje, kam z vsem neuporabnim materialom. Ta namreč predstavlja surovo biomaso, ki jo je z različnimi procesi mogoče pretvoriti v biogorivo. V tem času konstantnega razvoja ter gospodarskega napredka, ko se tehnologija neovirano premika naprej, je uporaba obnovljivih virov energije pomembnejša kot kdajkoli prej. V ta namen sva se odločili uporabiti proces torefikacije za pretvorbo odpadnega in/ali neuporabnega hmelja v biogorivo. S tem procesom so se lastnosti surove biomase spremenile v energetske bolj optimalne. V procesu izdelave raziskovalne naloge sva s pomočjo različnih analiz poskušali ugotoviti, katera temperatura torefikacije ter kateri deli hmelja so najbolj ugodni za proizvodnjo biogoriva.

Ključne besede: torefikacija, hmelj, biogorivo, energetska optimizacija

2 ABSTRACT

Recently, viroid infections have started to appear on hops, which is a major problem for Carinthia, as hops are an important agricultural crop in our region. It is used for brewing, culinary purposes and has medicinal properties, while its cultivation and processing provide many people with an income. These infestations make it impossible to leave hops in the field, thus raising the key question: What to do with all the useless material? Hops are a raw biomass that can be converted into biofuel by various processes. In the time of constant development and economic progress, when technology is moving forward unhindered, the use of renewable energy sources is more important than ever. For this reason, we have decided to use the process of torrefaction to convert waste and/or unusable hops parts into biofuel. This process changed the properties of the raw biomass to more energy-sufficient ones. During the course of the research, we tried to determine, through various analyses, which torrefaction temperature and which parts of the hops are most favourable for biofuel production.

Keywords: torrefaction, hops, biofuel, energy optimisation

3 UVOD

Sva dijakinji 4. letnika Gimnazije Ravne na Koroškem in odločili sva se, da izdelava raziskovalno nalogo o tem, kako lahko s procesom torefikacije pridobimo material, ki je po svojih lastnostih zelo podoben premogu. V zadnjih letih se vedno bolj poudarja pomen iskanja trajnostnih virov energije, ki lahko nadomestijo fosilna goriva in prispevajo k zmanjšanju negativnih vplivov na okolje.

Ena izmed obetavnih možnosti za razvoj alternativnih virov energije so biogoriva, ki so pridobljena iz biomase. Hmelj, eden izmed ključnih kmetijskih pridelkov v Sloveniji, po obiranju pušča velike količine odpadkov, katerih obdelava in uporaba predstavljata izziv za trajnostno gospodarjenje z viri. Eden od možnih načinov izrabe tovrstnih odpadkov je njihovo predelovanje v biogorivo. To je možno doseči s postopkom torefikacije, ki omogoča pretvorbo organskih materialov v visokoenergetske snovi, primerne za uporabo kot gorivo. Cilj te raziskovalne naloge je preučiti, ali lastnosti toreficiranega odpada hmelja ustrezajo zahtevam za uporabo kot biogorivo, ter oceniti ekonomske in okoljske prednosti tovrstne uporabe.

Po procesu torefikacije sva imeli 8 vzorcev, 4 iz zmletih storžkov hmelja in 4 iz zmletih olesenelih odpadkov. Tako storžke kot odpadni hmelj sva toreficirali na 250 °C, 350 °C in 450 °C, enega od vzorcev pa sva pustili surovega za primerjavo lastnosti. Med raziskavo sva uporabili razne analize za določevanje njihovih lastnosti. V nalogi sva s proksimativno analizo določili vsebnost vlage, hlapnih komponent, fiksnega ogljika ter pepela. Z uporabo kalorimetra sva dobili podatke o kurilni vrednosti, za podatke o kemični sestavi in vezeh v vzorcih pa sva uporabili tehniko poznano kot infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo. S termogravimetrično analizo sva dobili podatke o spreminjanju mase v odvisnosti od časa in temperature, preučili pa sva tudi hidrofobnost dobljenih vzorcev. Dobljene parametre sva na koncu primerjali s tistimi, ki smo jih pridobili z analizo surove biomase, ter nato izbrali najbolj optimalen vzorec, ki bi po najinem mnenju deloval učinkovito, hkrati pa bi bila njegova pridelava tako energijsko varčna kot ekonomična.

Pri izdelavi naloge sva imeli pomoč Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Mariboru, še posebej izr. prof. dr. Danijele Urbancl, ki nama je omogočila uporabo naprav za analize ter profesorice Andreje Škorjanc, ki naju je navdihnila za to nalogo in nama nudila pomoč.

4 OPREDELITEV PROBLEMA

V Sloveniji imamo velike površine z nasadi hmelja, med drugimi tudi na Koroškem (specifično v okolici Radelj ob Dravi in Slovenj Gradca). Zaradi tako velike količine nasadov je po obdobju rezi rastlin tudi veliko odpadnih delov hmelja, ki niso bili uporabljeni. Te dele bi kmetje pustili na poljih, ampak jim je to onemogočil pojav bolezni, imenovane viroidna zakrnelost hmelja. Zaradi pojava bolezni ostankov ne moremo varno industrijsko ali domače kompostirati. Sprejeti so bili tudi ukrepi s strani vlade, s katerimi se poskuša širjenje bolezni omejiti. Namesto da bi se odpadne dele rastline zažgalo ali zakopalo, sva se jih odločili znebiti na bolj uporaben in ekološko prijazen način.

Hmelj predstavlja biomaso, ki pa je ena izmed pomembnejših obnovljivih surovin za proizvodnjo energije in sintetičnih goriv v Sloveniji. S procesom torefikacije bova dobili produkt z lastnostmi, podobnimi premogu, ti. bioogljje. Na sliki 1 so prikazani neobdelani ostanki olesenelega hmelja, medtem ko so na sliki 2 prikazani neobdelani storžki hmelja.



Slika 1: Neobdelani ostanki hmelja (HO)



Slika 2: Neobdelani storžki hmelja (OS)

5 TEORETIČNE OSNOVE

5.1 ODPADNI HMELJ

5.1.1 LASTNOSTI HMELJA

Hmelj (*Humulus*) je odporna, trajna, vzpenjajoča, dvodomna rastlina, ki izvira iz Evrope, Azije in Severne Amerike. Spada v družino Cannabaceae in vsebuje tri vrste: *japonicus*, *H. yunnanensis* in *H. lupulus*. Slednjega gojimo tudi pri nas, predvsem zaradi vsebnosti storžkov (strobil). Vsebujejo namreč žleze za proizvodnjo smole, eterična olja in polifenole (močne antioksidante). Te spojine se uporabljajo predvsem za dodajanje grenkobe in arome pivu [1]. V hmeljiščih pridelujemo ženske rastline, ki imajo za pivovarstvo tržni pomen. Pridelek so storžki, ki vsebujejo lupulinske žleze z rumenim lepljivim prahom, imenovanim lupulin [2].

5.1.2 VIROIDNE OKUŽBE

Huda viroidna zakrnelost hmelja je nevarna bolezen, ki jo povzroča citrus bark cracking viroid (slovensko viroid razpokanosti skorje agrumov), ki bo v nadaljevanju omenjan kot CBCVd. Bolezen je bila na hmelju do sedaj odkrita le v Sloveniji, kar pomeni prisotnost tega viroida na povsem novem območju, kjer ni agrumov [3]. V obdobju 2007-2017 je v Sloveniji prizadela kar 130 ha hmeljišč, od tega jih je bila kar polovica izkrčenih [4]. V primeru prenosa na hmelj se lahko bolezen zelo hitro širi, predvsem zaradi specifične agrotehnike v hmeljarstvu, ki v času vegetacije daje idealne pogoje za prenos nastanka velike količine rastlinskih ostankov po spravilu pridelka ter vegetativnega razmnoževanja hmelja. S CBCVd okužen hmelj prične zaostajati v rasti že prvo leto po okužbi in odmre v času od 3 do 5 let. Ker je okužba zelo nevarna in neozdravljiva ter se rapidno širi, je bila sprejeta Odločba o nujnih ukrepih za preprečevanje vnosa in širjenja viroidnih zakrnelosti hmelja (Uradni list RS, št. 21/15). Hkrati je CBCVd v Evropi prepoznan kot škodljiv organizem, ki lahko močno prizadene celotno evropsko hmeljarstvo in je kot tak uvrščen na opozorilno listo Evropske organizacije za varstvo rastlin (EPPO).

Prva izrazita bolezenska znamenja v nasadih opazimo v začetku meseca junija, ko lahko opazimo njihovo zaostajanje v rasti. Izjema so rastline, ki so okužene že dlje časa in rastline, ki so vzgojene iz okuženih sadik. V tem primeru opazimo zaostajanje in slabšo rast že v zgodnejših fazah razvoja, saj so že močno oslABLJENE. Zaradi slabšega razvoja oprijemalnih dlačic se obolele rastline težje vzpenjajo. Storžki so izrazito manjši in lažji in v primeru zelo prizadetih rastlin, tudi nepravilno razviti [3].



Slika 3: Obolela rastlina hmelja

5.2 PROCES TOREFIKACIJE

5.2.1 TOREFIKACIJA

Torefikacija je blaga piroliza, ki poteka v inertni atmosferi. Običajno za to uporabimo dušik ali argon. Glavni cilj torefikacije je izboljšati lastnosti surove biomase tako, da dobimo produkt z večjo energetsko gostoto, boljšo drobljivostjo ter nižjo vsebnostjo vlage kot pri prvotni biomasi. Proces torefikacije torej izboljša lastnosti biomase in kot rezultat pridobimo trdno biogorivo, ki je po svojih lastnostih podobno premogu. Sestavi toreficirane biomase in oglja se razlikujeta, ker se oglje pridobiva pri višjih temperaturah. Torefikacija poteka pri najnižji temperaturi pirolize, tj. priokoli 300 °C, zato ima toreficirana biomasa še vedno lastnosti biomase in ni popolnoma termično razgrajena. Proces toreficiranja biomase je kompleksen, saj skozi vrsto reakcij nanj vpliva veliko dejavnikov. Izvaja se v okolju brez prisotnosti kisika, običajno pri atmosferskem tlaku. Natančne značilnosti toreficiranega produkta so odvisne od vrste biomase, ki vstopa v proces in od procesnih pogojev. Pomembno je tudi da je biomasa pred vstopom v proces torefikacije pravilno pripravljena, saj mora imeti konstantno vsebnost vlage ter ustrezno velikost delcev [5].

5.2.2 STOPNJE PROCESA

Proces torefikacije lahko razdelimo na 5 stopenj. To so začetno gretje, pred-sušenje, sušenje in vmesno ogrevanje, torefikacija in ohlajanje.

Začetno gretje: Pri tej stopnji se biomasa segreje do stopnje sušenja biomase. To je nekje do 105 °C. Temperatura se poveša in na koncu te stopnje se začne izparevanje vlage.

Pred-sušenje: Ta stopnja običajno poteka v območju med 105 °C in 200 °C. Prosta vlaga s konstantno hitrostjo izpareva iz biomase. Temperatura biomase ostane konstantna, dokler se ne doseže kritična vsebnost vlage, nakar se hitrost izparevanja začne zmanjševati.

Sušenje in vmesno ogrevanje: Temperatura biomase se dvigne na okrog 200 °C in sprosti se fizikalno vezana voda. Biomasa po tej stopnji ostane praktično brez vlage in začne se izgubati masa (na podlagi suhe snovi), ker začnejo izhlapevati lahke organske spojine (npr. terpeni).

Torefikacija: Pri tej stopnji se začne dejanski proces torefikacije (blage pirolize). Stopnja se začne, ko temperatura doseže 200 °C in konča, ko temperatura spet pade pod 200 °C. Stopnja torefikacije obsega periodo ogrevanja, periodo konstantne temperature in periodo hlajenja. Temperatura torefikacije se označuje s periodo konstantne temperature, ki je lahko dosežena tudi samo za kratek čas kot temperaturni maksimum. Izhlapevanje lahko hlapnih snovi (izguba mase) se začne med periodo ogrevanja, se nadaljuje med periodo konstantne temperature in se konča med periodo hlajenja ali po njej.

Ohlajanje: Pridobljena trdna snov se nadalje ohlaja z 200 °C do želene končne temperature. Med to stopnjo ni izgube mase, vendar obstaja možnost izhlapevanja absorbiranih reakcijskih produktov. Največ energije se porabi za pred-sušenje biomase, kar je seveda odvisno od začetne vlage. Druga največja poraba energije je pri stopnji sušenja in vmesnega ogrevanja in najmanjša pri stopnji torefikacije. Toplota, ki jo je treba dovesti med periodo konstantne temperature torefikacije dokazuje endotermno naravo reakcij dekompozicije. Vendar se lahko zgodi, da je treba v tej periodi toploto odvajati, ker je torefikacija lahko tudi eksotermen proces. To je odvisno od tipa biomase in od režima dekompozicije [6].

5.3 LASTNOSTI TOREFICIRANE BIOMASE

5.3.1 ELEMENTNA SESTAVA

V biomasi so glavni elementi ogljik (C), vodik (H), kisik (O), dušik (N) in žveplo (S). Kisik v biomasi zmanjšuje kurilno vrednost, za največji delež sproščene toplote pa je zaslužen ogljik. V primerjavi s premogom je vsebnost kisika in vodika visoka, medtem ko je vsebnost ogljika, dušika in žvepla nizka.

Pri torefikaciji je pomembno predvsem razmerje med atomskim kisikom in ogljikom (O/C) ter razmerje med atomskim vodikom in ogljikom (H/C). Ta razmerja lahko prikažemo na Van Krevelnovem diagramu [6].

5.3.2 KURILNA VREDNOST

Kurilna vrednost (HHV) je količina toplote, ki se sprosti ob popolnem zgorevanju trdih in tekočih goriv v MJ/kg (megadžulih na kilogram) ter pri popolnem zgorevanju plinastih goriv v kJ/m³ (kilodžuli na kubični meter) [7]. Ob procesu torefikacije jo merimo v MJ/kg.

Kot navedeno so glavni elementi biomase ogljik, vodik, kisik, dušik in žveplo. Pri zgorevanju biomase k sproščanju toplote v večini prispeva oksidacija ogljika. K nastali toploti močno prispeva tudi vodik, ki pa je v biomasi večinoma prisoten v vezi z ogljikom ali kisikom. Slednji je sicer koristen za zgorevanje, vendar se ob povečani vsebnosti kisika kurilna vrednost biomase zmanjša. S torefikacijo lahko odstranimo H in O iz trdih produktov in povečamo kurilno vrednost biomase na skoraj takšno vrednost, kot jo ima premog (od 25 MJ/m³ do 35 MJ/m³). V primerjavi s premogom ima biomasa z višjo vsebnostjo pepela nižjo kurilno vrednost, le-to pa prav tako niža tudi visoka vsebnost vlage [6].

5.3.3 HIDROFOBNOST

Biomaso najprej posušimo, da iz nje odstranimo vso vodo in je ob začetku toreficiranja že delno hidrofobna, ob sami torefikaciji pa pride do popolne razgradnje hidroksilnih (-OH) skupin, zaradi česar postane biomasa hidrofobna. Kot se ob povečani vsebnosti kisika zmanjša kurilna vrednost, se zmanjša tudi hidrofobnost biomase. V lignocelulozni biomasi se namreč voda veže na površino njenih por z vodikovo vezjo na hidroksilne skupine v celični steni. Več kot je v celični steni kisika, večja je možnost tvorbe vodikovih vezi z vodo. Ker pa s torefikacijo zmanjšamo število hidroksilnih skupin, postane biomasa hidrofobna.

Za indikator hidrofobnosti uporabljamo indeks EMC. Merimo ga tako, da trdni vzorec mase izpostavimo okolju s stalno temperaturo in vlažnostjo, dokler ne doseže ravnotežne vrednosti [6].

5.3.4 TERMIČNE IN KEMIJSKE LASTNOSTI

Termogravimetrična analiza je hitra in poceni metoda za določanje termičnih in kemijskih lastnosti biomase [6]. Izvedemo jo lahko v različnih atmosferah, npr. v kisikovi (O_2) ali dušikovi (N_2) atmosferi. Termogravimetrični analizatorji (TGA) merijo spremembo mase in hitrost te spremembe v odvisnosti od temperature, časa in atmosfere. Podatki so ključni za določitev ustreznih temperaturnih omejitev [8] pri vrednotenju učinkovitosti materialov pri končni uporabi v raziskavah, nadzoru kakovosti in proizvodnji [9]. Med druge pogoste uporabe TGA spadajo tudi toplotna in oksidativna stabilnost materialov, vsebnost vlage in hlapnih snovi, sestava večkomponentnih materialov in predvidena življenjska doba izdelka [8].

5.3.5 INFRARDEČA SPEKTROSKOPIJA S FOURIERJEVO TRANSFORMACIJO

Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR) je tehnika, ki se uporablja za prepoznavanje kemične sestave ter vezi, najdenih v neznanih molekulah. Naprava uporablja matematični postopek (Fourierjevo transformacijo) za prevajanje neobdelanih podatkov v dejanski spekter. Pridobljeni infrardeči spektri pomagajo identificirati prisotnost organskih in anorganskih spojin v vzorcih v frekvenčnem območju absorpcije od 400 $1/cm$ do 40.000 $1/cm$. Molekularne skupine se nato določijo s pomočjo spektralnih podatkov [6].

5.3.6 VSEBNOST HLAJNIH KOMPONENT IN PEPELA

S proksimativno analizo lahko določimo več različnih lastnosti biomase, kot so vsebnost hlapnih snovi, fiksni ogljik in vsebnost pepela. Surova biomasa ima visoko vsebnost hlapnih komponent (med 70 % in 88 %) in nizko vsebnost fiksnega ogljika. Ko je biomasa med torefikacijo podvržena dehidraciji, se vsebnost hlapnih komponent niža, vsebnost fiksnega ogljika pa zviša. Obe vsebnosti variirata med 40 % in 85 % ter med 13 % in 45 % ločeno za oba parametra, pri čemer je vsebnost odvisna od tipa biomase, ki se toreficira, temperature in časa. Viša se tudi vsebnost pepela, ki po torefikaciji variira med 0,25 % in 19 %. Visoka vsebnost pepela v končnem produktu lahko povzroči kopičenje kovinskih elementov v samem produktu, kar zato vpliva na kvaliteto produkta [6].

6 HIPOTEZE

H1: Kurilna vrednost toreficirane biomase bo višja kot kurilna vrednost surove biomase.

H2: S procesom torefikacije se bodo funkcionalne skupine spremenile.

H3: Masa se bo s procesom torefikacije zmanjšala.

H4: Vrsta odpadnega materiala (oleseneli odpadni material hmelja ali storžki hmelja) bo vplivala na lastnosti produkta.

H5: Vsebnost fiksnega ogljika bo največja v vzorcu, toreficiranem na 450 °C.

7 EKSPERIMENTALNI DEL, METODE DELA IN REZULTATI

Da bi lahko primerjali lastnosti toreficirane in surove biomase ter razlike med storžki in drugimi odpadnimi deli hmelja, sva proces torefikacije ponovili pri treh različnih temperaturah. Analizirali sva lastnosti surovih in toreficiranih vzorcev pri 250 °C, 350 °C ter 450 °C.

7.1 VSEBNOST VLAGE

Pri neobdelanih suhih vzorcih sva najprej določili vsebnost vlage. Najprej sva stehali šest žarilnih lončkov, nato pa v tri dodali neobdelane zmlete storžke, v preostale tri pa neobdelane zmlete odpadke hmelja, pri čemer sva vsak lonček napolnili s stehtanim vzorcem. Lončke sva nato postavili v sušilnik pri 105 °C za 1,5 ure, jih ponovno stehali in izračunali izgubo mase. Da bi zagotovili popolno odstranitev vlage, sva vzorce dodatno sušili do konstantne mase.

Rezultati analize so prikazani v tabeli 1.

Tabela 1: Vsebnost vlage

vzorec	mV	mC	m po 105 °C [g]	izguba m po sušenju	mV po 105 °C [g]	MC (%)
OS	23,6163	0,934	24,5092	0,0411	0,8929	4,4
OS-250	15,5479	0,2421	15,79	0	0,2421	0
OS-350	22,4404	0,2069	22,6471	0,0002	0,2067	0,1
OS-450	21,1236	0,2155	21,334	0,0051	0,2104	2,4
HO	33,7646	0,69	34,4354	0,0192	0,6708	2,8
HO-250	31,4849	0,1854	31,6701	0,0002	0,1852	0,1
HO-350	22,2681	0,3018	22,5698	0,0001	0,3017	0
HO-450	25,4537	0,1586	25,6115	0,0008	0,1578	0,5

m_v = masa vzorca

Vlago sva izračunali s pomočjo naslednje enačbe, kjer MC predstavlja vsebnost vlage v vzorcih:

$$MC (\%) = \left(\frac{m_A - m_B}{m_A - m_C} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

m_A – vsota mase odpadnega materiala in žarilnega lončka [g]

m_B – vsota mase odpadnega materiala po sušenju in žarilnega lončka [g]

m_C – masa praznega žarilnega lončka [g]

7.2 TOREFIKACIJA

Posebej sva zmleli odpadne dele hmelja in odpadne storžke. Ko sva imeli dovolj zmletega materiala, sva lahko začeli pripravljati ladjice. Sprva sva označili in stehtali 3 ladjice, ki sva jih napolnili z zmletim odpadom hmelja. Vsako posebej sva stehtali še z vzorcem, nato pa sva jih dali v laboratorijsko cevno peč za toreficiranje Carbolite. Proces je potekal 30 min pri 250 °C v dušikovi atmosferi (1L/min N₂ pri 0,2bar). Po končani torefikaciji sva počakali, da se ladjice z vzorci ohladijo in jih nato vzeli iz naprave. Ugotovili sva, da je bila ustrezno toreficirana le ena od ladjic. Možen razlog za to je zapisan v razpravi. Ladjice s produktom sva nato ponovno stehtali ter produkt shranili za nadaljnje analize. V prihodnjih procesih torefikacije sva delali le z dvema ladjicama. Zmlet odpad hmelja sva toreficirali tudi pri 350 °C in 450 °C v dušikovi atmosferi, in sicer pol ure. Pred in po torefikaciji sva ladjice tudi stehtali (rezultati v tabeli 4) in produkte shranili.

Postopek sva pri vseh treh temperaturah ponovili tudi z vzorci zmletih storžkov (rezultati so v tabelah 2 in 3) in tudi pri tem produkte shranili za ostale analize.



Slika 4: Proces torefikacije

Izračunamo lahko izgubo mase (Weight Loss = WL) v odstotkih, in sicer z naslednjo enačbo:

$$WL = \frac{m_t - m_r}{m_r} \cdot 100 \quad (2)$$

Pri tem je:

m_t – povprečna masa toreficiranega vzorca [g]

m_r – povprečna masa surovega vzorca [g]

Rezultati so prikazani v tabeli 4.

V tabeli 2 so prikazani rezultati torefikacije pri treh različnih temperaturah za vzorec odpadnega hmelja, medtem ko so rezultati za odpadne stroške podani v tabeli 3.

Tabela 2: Rezultati torefikacije odpada hmelja

ZMLETI ODPAD HMEĹJA				
250 °C				
	m prazne ladjice	m vzorca	m ladjice + vzorca po torefikaciji	m vzorca po torefikaciji
Ladjica 1	21,3070 g	0,6459 g	/	/
Ladjica 2	20,0455 g	0,8153 g	/	/
Ladjica 3	19,1612 g	0,8599 g	19,8890 g	0,7278 g
350 °C				
	m prazne ladjice	m vzorca	m ladjice + vzorca po torefikaciji	m vzorca po torefikaciji
Ladjica 1	21,3140 g	0,5740 g	21,5826 g	0,2686 g
Ladjica 2	20,0470 g	0,6544 g	20,3474 g	0,3004 g
450 °C				
	m prazne ladjice	m vzorca	m ladjice + vzorca po torefikaciji	m vzorca po torefikaciji
Ladjica 1	21,3256 g	0,4021 g	21,4662 g	0,1406 g
Ladjica 2	20,0463 g	0,5294 g	20,2546 g	0,2083 g

Tabela 3: Rezultati torefikacije storžkov

ZMLETI STORŽKI HMELIJA				
250 °C				
	m prazne ladjice	m vzorca	m ladjice + vzorca po torefikaciji	m vzorca po torefikaciji
Ladjica 1	21,3070 g	0,6629 g	21,8395 g	0,5325 g
Ladjica 2	20,0455 g	1,0319 g	20,8230 g	0,7776 g
350 °C				
	m prazne ladjice	m vzorca	m ladjice + vzorca po torefikaciji	m vzorca po torefikaciji
Ladjica 1	21,3138 g	0,5353 g	21,5797 g	0,2659 g
Ladjica 2	20,0462 g	0,7166 g	20,3930 g	0,3468 g
450 °C				
	m prazne ladjice	m vzorca	m ladjice + vzorca po torefikaciji	m vzorca po torefikaciji
Ladjica 1	21,3137 g	0,5764 g	21,5364 g	0,2227 g
Ladjica 2	20,0466 g	0,7336 g	20,3447 g	0,2981 g

7.3 KURILNA VREDNOST

Zgornjo kurilno vrednost sva merili z napravo, imenovano bombni kalorimeter IKA, Isoperibol 6000. Najprej sva stehtali vrečko in rezultat (kot vse pri tej analizi) zaokrožili na 4 decimalke. Nato sva vanjo dali približno 0,5 g predhodno zmletega vzorca, med tehtanjem pa je druga pripravila t. i. bombo. Najprej je treba pokrov in podstavek z destilirano vodo in krpico očistiti morebitnih nečistoč od prejšnje analize. Parafinsko nitko sva 4-krat tesno ovili okoli žice in drugi del nitke postavili v lonček. Vzorec v vrečki sva neprepustno zavili in položili v lonček tako, da se je dotikala parafinske nitke. Bombo sva nato zaprli in postavili v napravo, v katero sva vnesli podatke o masi vrečke in vzorca. Približno 15min sva čakali, da je analiza potekla.



Slika 5: Ovijanje parafinske nitke in bombni kalorimeter

V komori okoli bombe se je začela nabirati voda, ki je imela natanko 22 °C. Skozi žico je stekel električni tok, kar je povzročilo vžig parafinske nitke in posledično tudi najinega vzorca. Eksotermna reakcija je oddala toploto in s tem segrela vodo, ki je obdajala bombo. S temperaturo, ki jo je dosegla voda, je kalorimeter izračunal zgornjo kurilno vrednost biomase.

Pri neobdelanih ostankih hmelja je bila sprememba temperature $\Delta T = 1,7766$ K.

Torefikacija pri 250 °C: $\Delta T = 1,6975$ K

Torefikacija pri 350 °C: $\Delta T = 1,9455$ K

Torefikacija pri 450 °C: $\Delta T = 1,3968$ K

Pri neobdelanih storžkih je bila sprememba temperature $\Delta T = 2,0939$ K.

Torefikacija pri 250 °C: $\Delta T = 2,1168$ K

Torefikacija pri 350 °C: $\Delta T = 1,6545$ K

Torefikacija pri 450 °C: $\Delta T = 1,5752$ K

Izračunamo lahko masni izplen (Mass Yield = MY), faktor izboljšave kurilne vrednosti (Enhancement Factor = EF) ter energijski izplen (Energy Yield = EY), in sicer z naslednjimi enačbami:

$$MY = \frac{\text{toreficirana masa}}{\text{surova masa}} \cdot 100 \quad (3)$$

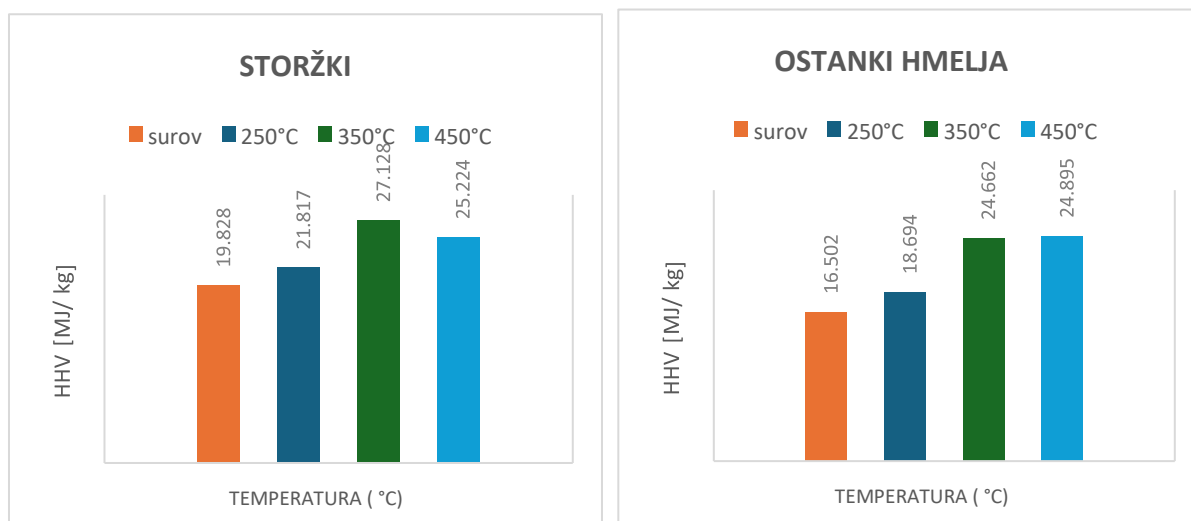
$$EF = \frac{HHV \text{ toreficirane mase}}{HHV \text{ surove mase}} \quad (4)$$

$$EY = MY \cdot EF \quad (5)$$

V tabeli 4 so podani rezultati meritev zgornje kurilne vrednosti ter preračunane vrednosti WL, MY, EF in EY.

Tabela 4: HHV, izračun WL, MY, EF in EY

vzorec	T tor [°C]	HHV [J/g]	WL [%]	MY [%]	EF	EY [%]
ostanki	surovo	16.502	0	100	1	100
	250 °C	18.694	15,36	84,64	1,13	95,88
	350 °C	24.662	53,68	46,32	1,49	69,22
	450 °C	24.895	62,54	37,46	1,51	56,51
storžki	surovo	19.828	0	100	1	100
	250 °C	21.817	22,7	77,3	1,1	85,05
	350 °C	27.128	51,06	48,94	1,37	66,96
	450 °C	25.224	60,25	39,76	1,27	50,58

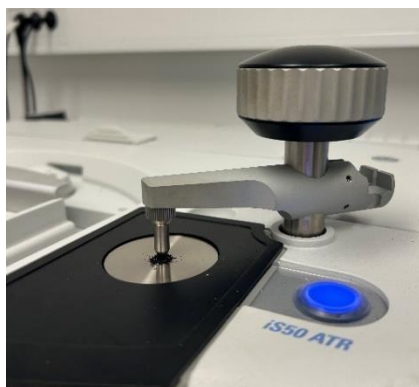


Slika 6: Grafa HHV storžkov in ostankov hmelja

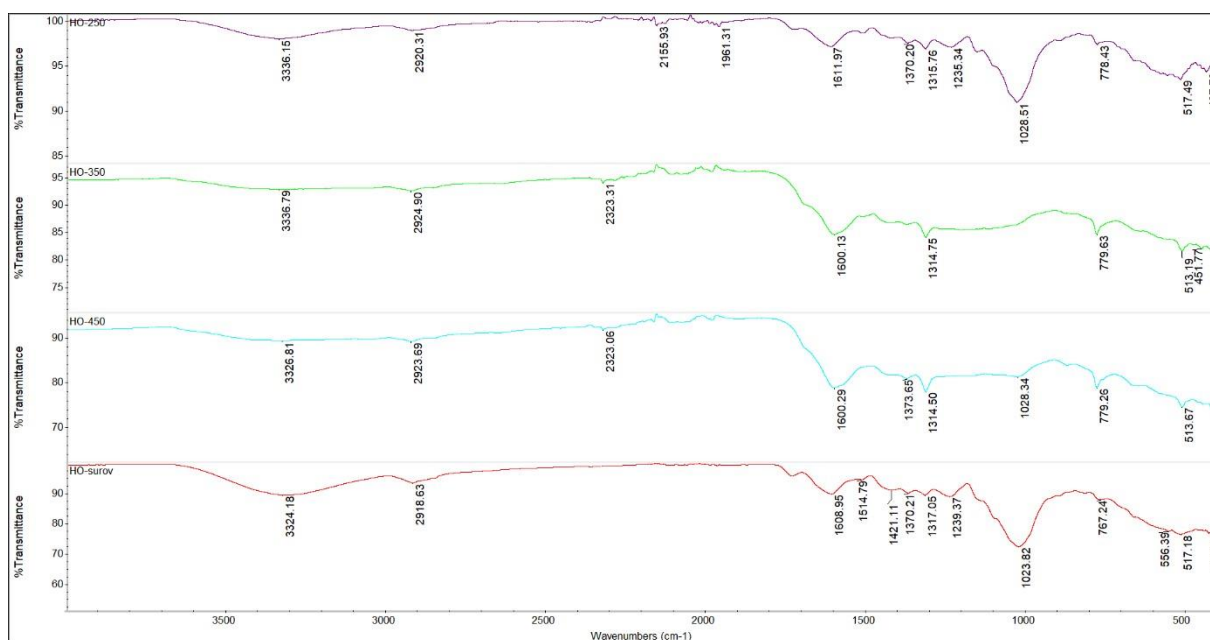
7.4 INFRARDEČA SPEKTROSKOPIJA S FOURIERJEVO TRANSFORMACIJO

Analiza FTIR (krajše za Fourier Transform Infrared Spectroscopy) je potekala na napravi spektrometer Nicolet, ki je bil povezan z računalnikom, na katerem se nam je izrisal graf. Z napravo smo najprej posneli ozadje, ki je bilo v našem primeru le zrak. Površino diamanta sva očistili z etanolom (C₂H₆O) in nato nanj nanесли zelo majhno količino homogenega vzorca neobdelanega odpada hmelja. Vijak na napravi sva zavili toliko, da je bil vzorec stisnjen. Izbrali sva metodo ATR, saj pri njej ni potrebna posebna predpriprava vzorca. Naprava je posnela snovi v vzorcu, na računalniku pa se nam je izrisal spekter valovnih dolžin, na katerem so bili vidni tudi vrhovi, značilni za ta vzorec. Enak postopek sva ponovili tudi pri ostalih vzorcih (toreficiranih pri 250 °C, 350 °C, 450 °C in surovih ter toreficiranih storžkih).

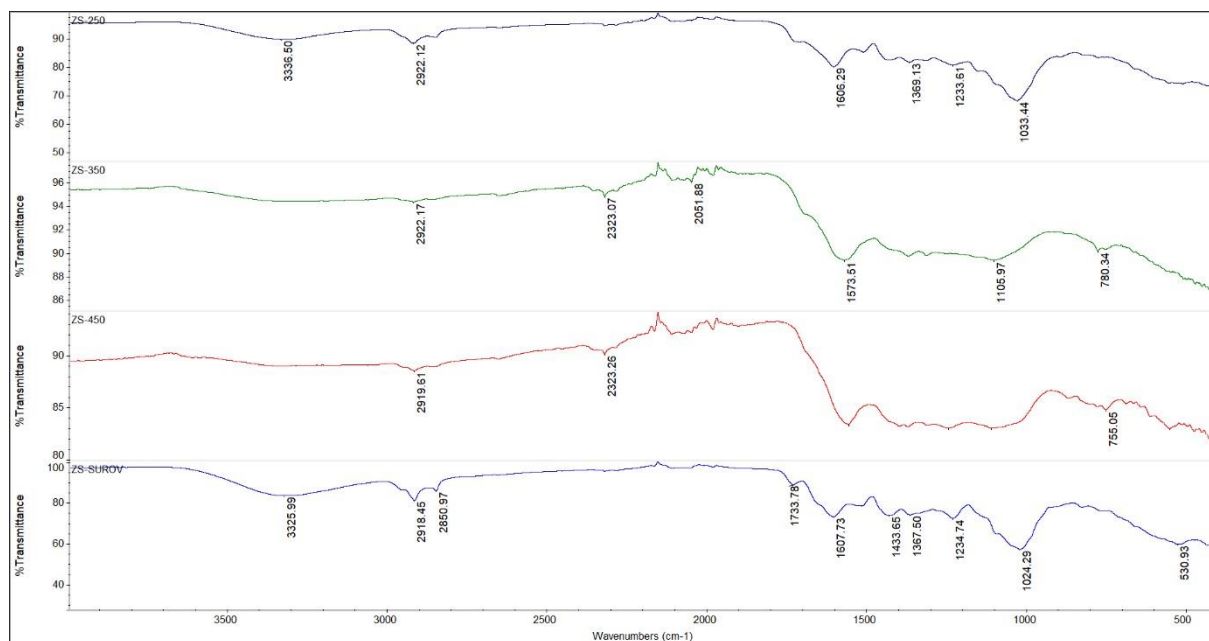
Potek meritve je prikazan na sliki 7, izrisani spektri za posamezne vzorce pa na slikah 8 in 9.



Slika 7: Vzorec na spektrometru



Slika 8: analiza FTIR odpada hmelja



Slika 9: analiza FTIR storžkov

Iz grafov lahko razberemo številne vrhove, ki nam pokažejo prisotnost različnih funkcionalnih skupin. Valovna dolžina 3.200–3.500 1/cm predstavlja razpon alkoholov in fenolov, ki so prisotni v surovi masi, z naraščanjem temperature torefikacije pa jih je vedno manj. Naslednji vrh je razviden pri valovni dolžini 2.850–3.000 1/cm in z njim določimo prisotnost alkanov. Tudi ti se z naraščanjem temperature torefikacije izgubljajo. Tako pri storžkih kot pri odpadu hmelja, toreficiranega pri 350 °C in 450 °C, lahko opazimo pojav nitrilov. Njihov razpon je pri valovni dolžini 2.200–2.300 1/cm. Vrh pri valovni dolžini 1.585–1.600 1/cm nam pokaže porast vsebnosti aromatskih obročev, tisti pri valovni dolžini 980–1.000 1/cm pa razpon ogljikovih hidratov, ki z višjo temperaturo torefikacije razpadejo. Vrh je bil razviden tudi pri 550–600 1/cm, kjer smo lahko opazili razpad celuloze.

Tabela 5: Rezultati analize FTIR

valovna dolžina (1/cm)	funkcionalne skupine	opis
3.200–3.500	O–H razpon alkoholov in fenolov	večinoma v surovi biomasi
2.850–3.000	C–H razpon alkanov	izguba alifatskih skupin z dvigom temperature
1.585–1.600	C=C razpon aromatskih obročev	porast z dvigom temperature
980–1.100	H–C=O razpon ogljikovih hidratov	izguba ogljikovih hidratov z dvigom temperature
2.200–2.300	C≡N razpon nitrilov	nastanek z dvigom temperature
550–600	C–H razpon celuloze	izguba celuloze z dvigom temperature

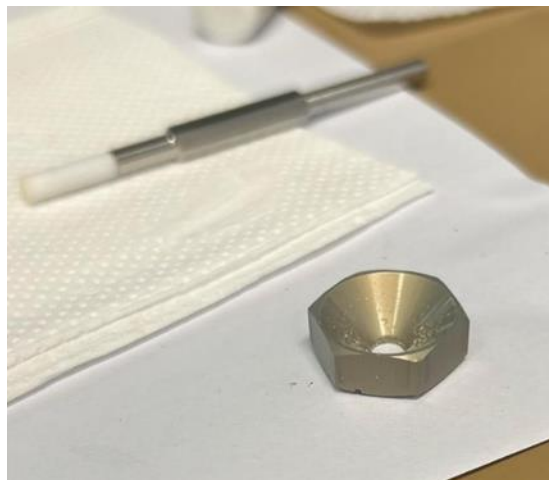
7.5 TERMOGRAVIMETRIČNA ANALIZA

Analiza nam pove, kako se vzorec obnaša v kisikovi atmosferi kot gorivo ter koliko energije se ob tem sprošča. Ker proces poteka pri zelo visokih temperaturah, moramo paziti, da se analizator ne pregreje, za kar skrbi naprava huber (slika 10). V analizator najprej postavimo lonček z volumnom približno 70 μL , ki njegovo maso stehta na štiri decimalke natančno. Lonček nato napolnimo s pripomočki na sliki 11. Zdaj poln lonček naprava spet stehta, nato pa začne temperatura naraščati za 20 K/min. Vzorec konstantno prepihujemo z O_2 20 mL/min pri tlaku 1,5 bar.

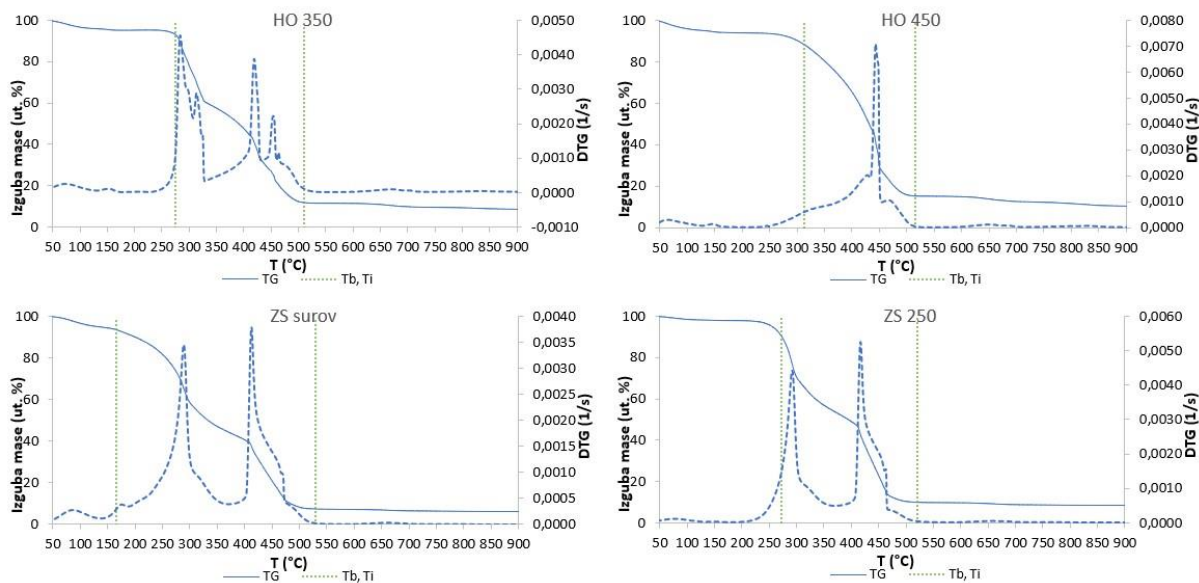
Po 43,5 min se segreje s 30 °C na 900 °C in po končani analizi se izriše graf, ki nam pove, kako se masa spreminja v odvisnosti od časa in temperature.



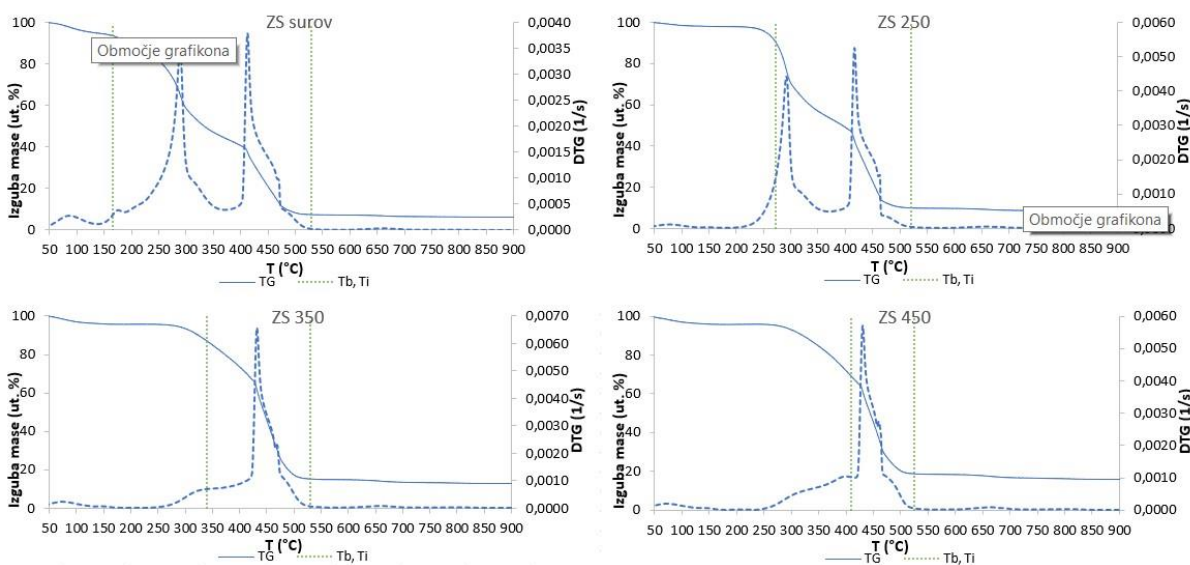
Slika 10: Huber



Slika 11: Pripomočki za TGA



Slika 12: TGA-grafi storžkov



Slika 13: TGA-grafi odpada hmelja

Z grafov sva razbrali začetno temperaturo razpada materiala (T_i = initial temperature), temperaturo, pri kateri je izguba mase najhitrejša ($T(DTG_{max})$), in končno temperaturo izgoravanja materiala (T_b = burnout temperature). Pri obeh vzorcih T_i narašča, $T(DTG_{max})$ pri storžkih rahlo naraste, pri ostankih hmelja pa je razlika precej večja. T_b pri ostankih niha, pri storžkih pa je dokaj konstanten.

Rezultati so podani v tabeli 6.

Tabela 6: Vrednosti T_i , T_b in $T(DTG_{max})$

vzorec	T_i	$T(DTG_{max})$	T_b
ZS surov	166,5	413,41	530
ZS 250	272,71	416,2	520
ZS 350	339,11	431,76	530
ZS 450	409,02	431,36	535
HO surov	271,56	297,9	390
HO 250	272,63	283,96	350
HO 350	275,06	284,24	510
HO 450	312,97	443,4	515

7.6 VSEBNOST PEPELA, VLAGE IN HlapNIH SNOVI

Osem vzorcev (4 odpadnega hmelja in 4 storžkov, v obeh primerih en surov in trije toreficirani) sva dali v žarilne lončke, ki sva jih prej označili in stehali, nato pa sva stehali še vzorce. Nato sva jih postavili v peč pri 550 °C in 815 °C, v obeh primerih za 6 ur. Procentualno vsebnost pepela sva izračunali glede na maso vzorcev pred času v peči in po času v njej.

Vsebnost pepela s temperaturo torefikacije očitno narašča, s tem da ga je opazno manj pri vseh vzorcih, izpostavljenih višji temperaturi (815 °C). Poleg tega je opazna tudi razlika med storžki in olesenelimi ostanki hmelja, pri katerih je vsebnost pepela manjša.

Vseh osem vzorcev sva dali v keramične posodice, ki sva jih prej označili in stehali, nato pa sva stehali še vzorce. Za 1,5 ure sva jih postavili v peč pri 105 °C.

Opazimo lahko, da največ vlage vsebujejo surovi vzorci, pri čemer je več v storžkih. Pri vzorcih storžkov vlage ni pri vzorcu, toreficiranem na 250 °C, pri odpadu hmelja pa je ni pri vzorcu, toreficiranem na 350 °C. Tako pri storžkih kot pri hmelju vlaga spet naraste pri vzorcih, ki so bili toreficirani na 450 °C.

Hlapne snovi smo določili s pomočjo aparature Mettler Toledo TGA/DSC3+. Material smo natehtali v lonček, ki smo ga pokrili in nato segrevali v kisikovi atmosferi (20 ml/min). Segrevanje je potekalo na temperaturi od 25 °C do 105 °C s hitrostjo 20 mL/min, nakar je temperatura ostala konstantna 10 min. V drugem delu se je vzorec segreval s hitrostjo 100 K/min do 900 °C in ostal pri tej temperaturi 7 min. Vrednost hlapnih snovi (VM) predstavlja razlika v masi, ki sva jo preračunali s pomočjo vsebnosti vlage v vzorcih.

Tabela 7: Vlaga, pepel in hlapne snovi

vzorec	m lončka [g]	m vzorca [g]	% vlage	m po 550 °C [g]	m pepel 550 °C [g]	% pepel 550	m po 815 °C [g]	m pepel 815 °C [g]	% pepel 815	hlapne snovi (%)
OS	23,6163	0,9340	4,4	23,6836	0,0673	7,54	23,6777	0,0614	6,88	88,43
OS-250	15,5479	0,2421	0,0	15,5696	0,0217	8,96	15,5681	0,0202	8,34	88,91
OS-350	22,4404	0,2069	0,1	22,4691	0,0287	13,88	22,4664	0,0260	12,58	84,55
OS-450	21,1236	0,2155	2,4	21,1609	0,0373	17,73	21,1575	0,0339	16,11	80,36
HO	33,7646	0,6900	2,8	33,7935	0,0289	4,31	33,7886	0,0240	3,58	90,76
HO-250	31,4849	0,1854	0,1	31,4903	0,0054	2,92	31,4894	0,0045	2,43	89,85
HO-350	22,2681	0,3018	0,0	22,2968	0,0287	9,51	22,2926	0,0245	8,12	88,36
HO-450	25,4537	0,1586	0,5	25,4713	0,0176	11,15	25,4681	0,0144	9,13	86,47

S pomočjo spodnjih enačb sva izračunali vsebnost pepela in hlapnih snovi v danih vzorcih, kjer je :

m_A – vsota mase odpadnega materiala in žarilnega lončka [g]

m_B – vsota mase odpadnega materiala po sušenju in žarilnega lončka [g]

m_C – masa praznega žarilnega lončka [g]

$$\text{Ash} (\%) = \left(\frac{m_B - m_C}{m_A - m_C} \right) \cdot 100 \quad (6)$$

$$\text{VM} (\%) = \frac{(m_A - m_B) \cdot (\text{MC} \cdot (m_A - m_C))}{(m_A - m_C) \cdot (100 - \text{MC})} \cdot 100 \quad (7)$$

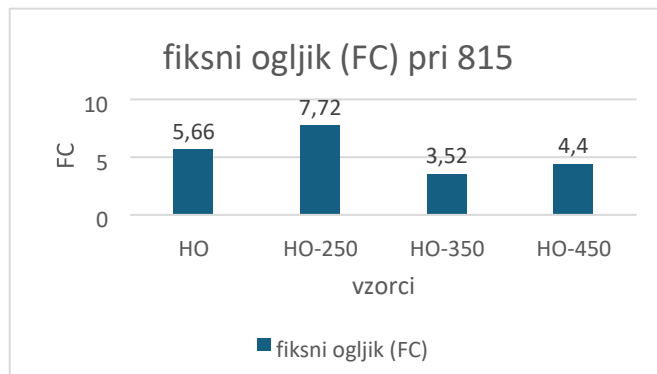
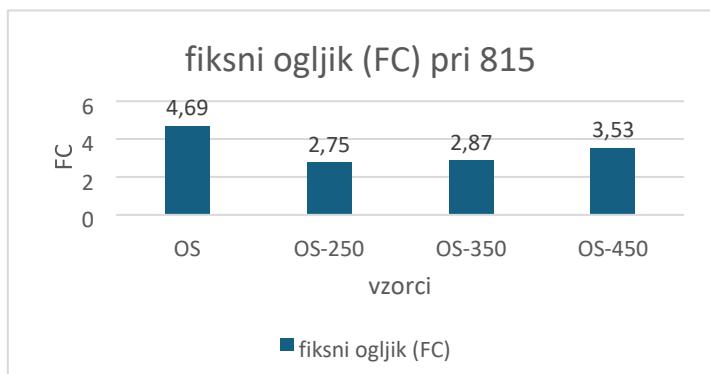
S pomočjo dobljenih podatkov sva izračunali tudi vsebnost fiksnega oz. vezanega ogljika (FC). Več kot je le-tega, višji je HHV, torej se ob popolnem zgorevanju sprosti več toplote. To sva izračunali z enačbo:

$$\text{FC} = 100 - \text{VM} - \text{Ash} (\%) \quad (8)$$

7.7 ELEMENTNA SESTAVA

Vsakemu vzorcu je bila določena elementna sestava. Vsebnost ostalih elementov nam je podal računalnik, vsebnost kisika pa sva izračunali s pomočjo enačbe:

$$O_2 = 100 - C - H - N - S - Ash (\%) \quad (9)$$



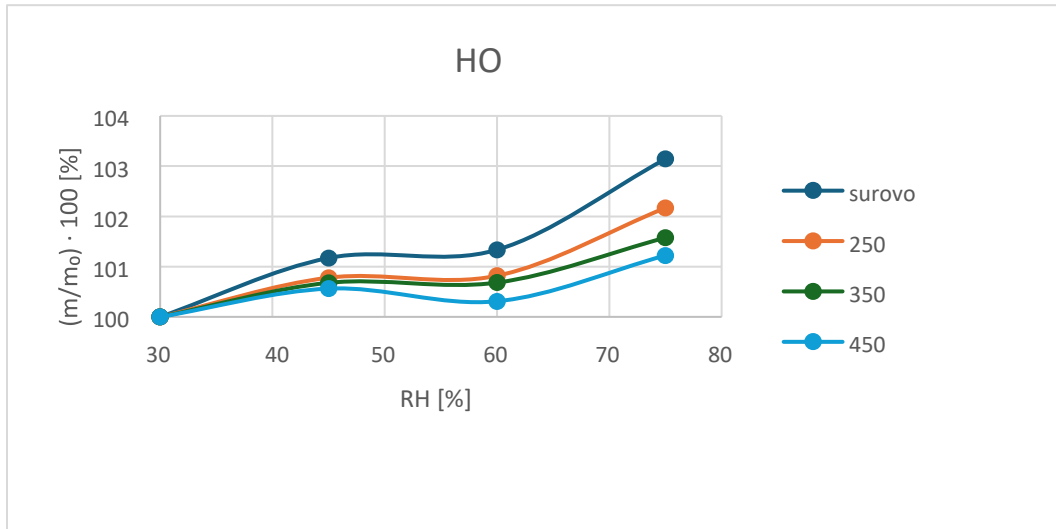
Slika 14: Grafa FC storžkov (OS) in olesenelega hmelja (HO)

Tabela 8: Elementarna sestava vzorcev

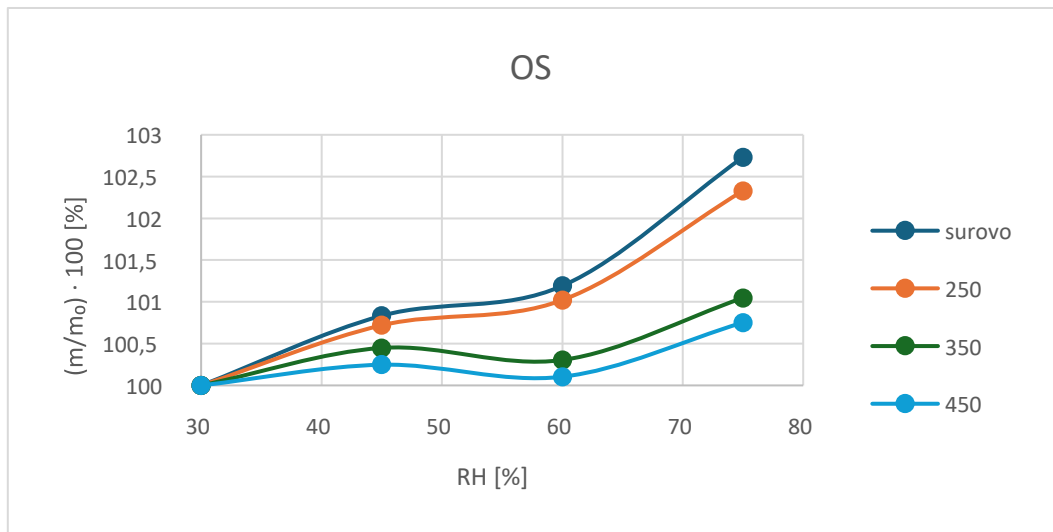
vzorec	ogljik	vodik	dušik	žveplo	kisik
OS surovi	48,68	7,1	2,89	0,33	34,12
OS 250	53,55	6,53	3,64	0,44	27,5
OS 350	58,19	5,45	3,89	0,37	19,52
OS 450	64,99	3,94	4,11	0,26	10,59
HO surovi	44,68	6,43	0,8	0,22	44,29
HO 250	46,97	5,83	1,61	0,34	42,82
HO 350	55,39	5,01	1,67	0,1	29,71
HO 450	66,8	4,07	1,74	0,06	18,2

7.8 HIDROFOBNOST

S programom sva izračunali relativno vlago (RH = relative humidity). Grafi prikazujejo procentualni dvig mase v odvisnosti od relativne vlage.



Slika 15: Hidrofobnost odpadnega hmelja



Slika 16: Hidrofobnost ostankov storžkov

8 INTERPRETACIJA REZLTATOV IN ZAKLJUČEK

8.1 INTERPRETACIJA REZULTATOV

Začeli sva s torefikacijo zmletih odpadnih storžkov in zmletega olesenelega odpada hmelja. Že po prvi torefikaciji (zmleti odpad hmelja na 250 °C) sva ugotovili, da ne moreva toreficirati vzorcev v treh ladjicah naenkrat. Dva od treh vzorcev se namreč nista pravilno toreficirala, saj sta bila postavljena na rob, kjer temperatura ni bila zadostna. Zato sva pri naslednjih torefikacijah uporabili le dva vzorca naenkrat.

Po procesu sva opazili, da je do največje izgube mase prišlo pri vzorcih, toreficiranih na 450 °C. Pri tej temperaturi se je namreč prekinilo največ kemijskih vezi. Glede na izgubo mase je najbolj optimalno biogorivo tisto, ki je toreficirano na 250 °C.

Vrednost HHV je bila najvišja pri vzorcu storžkov, toreficiranih pri 350 °C. Meniva, da je to najbolj optimalna temperatura za torefikacijo, je pa bil HHV zelo visok tudi pri vzorcu odpadnega hmelja. Pri vzorcu, toreficiranem na 450 °C, je kurilna vrednost sicer minimalno narastla, a je torefikacija pri tako visoki temperaturi bolj energijsko potratna kot pri 350 °C. Za biogorivo si želimo, da ima najvišjo možno kurilno vrednost, hkrati pa njegova izdelava ni energijsko potratna. Iz podatkov HHV sva lahko izračunali masni in energijski izplen. Masni izplen nam pove, koliko odstotkov mase se po torefikaciji še ohrani, energijski izplen pa nam pove, koliko odstotkov energije še lahko pridobimo iz toreficiranega vzorca glede na energijski donos surovega vzorca [10]. Vidimo lahko, da je največja razlika med masnim in energijskim izplenom tako pri ostankih, toreficiranih na 350 °C, kot pri storžkih, toreficiranih na isti temperaturi.

Analiza FTIR nam razkrije prisotnost funkcionalnih skupin v vzorcih. Vidimo lahko, da je v surovi masi več alkoholov in fenolov, saj hidroksilne skupine s toreficiranjem pri višjih temperaturah razpadejo. Pri odpadnem hmelju njihova prisotnost upade, pri storžkih pa popolnoma razpadejo. Z dvigom temperature toreficiranja razpadejo tudi celuloza in drugi ogljikovi hidrati, kar je za biogorivo dobro [11]. Opazimo tudi nastanek aromatskih obročev, ki dajejo materialu večjo stabilnost zaradi svoje cikličnosti [12].

Pri analizi TGA sva dobili podatke o izgubi mase v odvisnosti od temperature in časa. Z grafom je razvidno, da se temperatura, pri kateri začnejo storžki razpadati, viša z naraščanjem temperature torefikacije. Tudi temperatura najhitrejšega razpada se dviga, najbolj iz storžkov, toreficiranih na 250 °C na tiste pri 350 °C. To lahko pojasnimo s tem, da s procesom torefikacije pri vedno višjih temperaturah nastajajo močnejše kemijske vezi, za razpad katerih je potrebna višja temperatura. Pri vzorcih storžkov Tb niha, kar pa za biogorivo ni nujno slabo, saj je tako za popoln razpad materiala potrebne manj energije. Rezultati so podobni tudi pri odpadu hmelja, vendar se temperature začetnega razpada ne višajo tako drastično. Glede na analizo TGA lahko sklepamo, da so storžki, toreficirani na 350 °C najbolj optimalna izbira za biogorivo, saj začnejo razpadati pri relativno visoki temperaturi, za njihov nastanek pa ni treba dovesti toliko energije kot za torefikacijo na 450 °C.

Pepel, vlago in hlapne snovi sva določili s proksimativno analizo [13]. Vsebnost pepela sva merili pri 550 °C in 815 °C. Za biogorivo je ugodna nizka vsebnost pepela. Glede na to lastnost sklepava, da je biogorivo iz ostankov hmelja boljše, saj ima pri vseh vzorcih manj pepela kot

vzorci pri storžkih, med vzorci odpadnega hmelja pa je bil najboljši tisti, ki je bil toreficiran pri 250 °C. Procentualno vsebnost pepela sva potrebovali za izračun prisotnosti kisika in fiksnega ogljika.

Ko sva slednjega izračunali, sva ugotovili, da ga je največ pri olesenelem odpadu hmelja, toreficiranem na 250 °C. Meniva, da je do tega prišlo zaradi napake pri izračunu hlapnih snovi. Čeprav vsebnost le-teh pada, bi se glede na najine vire morala bolj zmanjšati. Da bi preverili, če je do napake res prišlo, bi morali analizo ponoviti. Visoka vsebnost fiksnega ogljika kaže na visok energijski izplen, kar je optimalno za biogorivo.

Analiza elementarne sestave nam razkriva vsebnost elementov, ki jih potrebujemo za izračun vsebnosti kisika. Glede na vsebnost kisika in ogljika lahko sklepamo, da cilju najine raziskovalne naloge najbolj ustreza vzorec odpadnega hmelja, toreficiranega na 350 °C.

Med procesom torefikacije pride do popolnega razpada hidroksilnih (-OH) skupin v celični steni, kar povzroči hidrofobnost toreficiranega materiala [6]. Ob visokem faktorju RH material lažje absorbira vlago, medtem ko jo pri nižjem RH težje. Z grafom je razvidno, da se z višanjem temperature torefikacije pri obeh vrstah vzorcev niža absorpcija vlage, kar je za biogorivo ugodno.

8.1.1 POTRDITEV/OVRŽBA HIPOTEZ

H1: Najina prva hipoteza je bila potrjena, saj sva domnevali, da bo kurilna vrednost s procesom torefikacije narasla. Hipoteza drži, saj je kurilna vrednost toreficiranih vzorcev znatno višja kot pri surovih. Po lastnosti HHV je najbolj optimalna temperatura torefikacije 350 °C.

H2: Drugo hipotezo sva preverili s pomočjo analize FTIR in je bila v celoti potrjena. Velika večina funkcionalnih skupin se v procesu torefikacije zmanjša ali pa popolnoma izgubi, kar je posledica razpada kemijskih vezi na tako visokih temperaturah. Opazili sva tudi, da nekatere funkcionalne skupine s procesom torefikacije postanejo bolj opazne.

H3: S tretjo hipotezo sva domnevali, da bo masa vzorca pred torefikacijo višja kot tista po končanem procesu. Hipoteza je bila potrjena, saj se pri tako visokih temperaturah iz vzorca izloči vsa vlaga, pretrga pa se tudi velika količina kemijskih vezi.

H4: Tudi četrta hipoteza je bila potrjena, saj so se lastnosti toreficiranih odpadnih storžkov razlikovale od lastnosti toreficiranega olesenelega odpada hmelja. Domnevava, da so storžki po svojih lastnostih, ki sva jih v nalogi merili in opisovali, ustrežnejši za uporabo kot biogorivo v primerjavi z odpadom hmelja.

H5: Hipoteza je ovržena, saj je vsebnost fiksnega ogljika pri vzorcih odpadnih storžkov največja v surovem vzorcu, pri ostankih hmelja pa je največ fiksnega ogljika pri tistih, toreficiranih na 250 °C.

8.2 ZAKLJUČEK

Uporaba obnovljivih virov energije je ključnega pomena za okolju prijazen razvoj družbe. V zadnjih letih so se v našem okolju začele pojavljati velike količine odpadnega hmelja, ki so posledica viroidnih okužb. Pred pojavom okužb se je odpadni material lahko puščal na poljih, sedaj pa je zaradi širjenja viroidnih okužb to onemogočeno. Zato sva se odločili to biomaso koristno uporabiti za proizvodnjo biogoriva. S toreficiranjem surove biomase se izboljšajo nekatere njene lastnosti, kot so energijska gostota in kurilna vrednost, zmanjša se vsebnost vlage in kisika ter postane bolj hidrofobna. Glede na vse opravljene analize sva razsodili, da je za uporabo materiala kot biogorivo bil najbolj optimalen vzorec zmletih storžkov hmelja, toreficiran na 350 °C. K temu prispeva tudi dejstvo, da je med vzorci olesenih delov odpadnega hmelja bila prisotna velika količina polipropelenske vrvice, ki jo je težko v celoti odstraniti iz materiala. Slednja lahko povzroči težave pri proizvodnji biogoriva, hkrati pa je njeno odstranjevanje zamudno in bi terjalo dodatne stroške, na kar naju je opozoril dr. Miha Ocvirk, glavi zastopnik oddelka za agrokemijo in pivovarstvo na Inštitutu za hmeljarstvo in pivovarstvo Slovenije. Ta informacija odpira vrata nadaljnim raziskavam, ki bi lahko šle v smer ugotavljanja, kako vrvico nadomestiti z naravnimi materiali in hkrati ohraniti njeno funkcionalnost.

9. VIRI IN LITERATURA

1. Pethybridge, S.J.; Hay, F.S.; Barbara, D.J.; Eastwell, K.C.; Wilson, C.R. Viruses and Viroids Infecting Hop: Significance, Epidemiology, and Management. *Plant Disease* 2008, 92, 324–338, doi:10.1094/PDIS-92-3-0324. str. 1 (pridobljeno: marec 2025)
2. Škrabar, U. Širjenje hude viroidne zakrnelosti hmelja v Sloveniji. Dipl. delo (VS). 2018. Ljubljana, Univ. v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo. str. 23 (pridobljeno: marec 2025)
3. Radišek, S.; Guček, T.; Leskošek, G.; Benko Berglavec, A.; Jakše, J.; Javornik, B. Huda Viroidna Zakrnelost Hmelja. Inštitut za hmeljarstvo in pivovarstvo Slovenije, Oddelek za varstvo rastlin; Ministrstvo za kmetijstvo, gozdarstvo in prehrano, Uprava Republike Slovenije za varno hrano, veterinarstvo in varstvo rastlin. str. 3 - 4 (pridobljeno: marec 2025)
4. L4-6809 – Viroidi: odziv in odpornost rastlin. Inštitut za hmeljarstvo in pivovarstvo Slovenije. Dostopno na: <https://www.ihips.si/varstvo-rastlin/l4-6809-viroidi-odziv-odpornost-rastlin/>. (pridobljeno: marec 2025)
5. Potrč, S. Proizvodnja Trdnih Biogoriv s Torefikacijo Biomase. *Magistrsko delo 2018*. Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Mariboru. str. 8 (pridobljeno: marec 2025)
6. Ivanovski, M. Proizvodnja Biogoriv s Procesom Torefikacije in Njihov Vpliv Na Okolje. Doktorska Disertacija. 2024. Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Mariboru. str. 12 - 54 (pridobljeno: marec 2025)
7. Geološki Terminološki Slovar: Kurilna Vrednost. ZRC SAZU, Inštitut za slovenski jezik Rana Ramša, geološki terminološki slovar. (pridobljeno: marec 2025)
8. Thermogravimetric Analyzers. TA Instruments. Dostopno na: https://www.tainstruments.com/products/thermal-analysis/thermogravimetric-analysis/?gad_source=1&gclid=CjwKCAiAqfe8BhBwEiwAsne6gcqEQilIreAGD8zgafgJgP30rLv vJlhei9paL6oVUTsBp_8CpdfZ5xoCl8oQAvD_BwE. (pridobljeno: marec 2025)
9. Differential Scanning Calorimeters. TA Instruments. Dostopno na: <https://www.tainstruments.com/products/thermal-analysis/differential-scanning-calorimeters/> (pridobljeno: marec 2025)
10. Škorjanc, A.; Gruber, S.; Rola, K.; Goričanec, D.; Urbanč, D. Advancing Energy Recovery: Evaluating Torrefaction Temperature Effects on Food Waste Properties from Fruit and Vegetable Processing. *MDPI Processes*, article. Dostopno na: <https://www.mdpi.com/2227-9717/13/1/208> str. 7 (pridobljeno: marec 2025)
11. Nandiyanto, A. B. D.; Oktiani, R.; Ragadhita, R. How to Read and Interpret FTIR Spectroscopy of Organic Material. *ResearchGate, Indonesian Journal of Science & Technology*. 2024, doi:10.17509/ijost.v4i1.15806. (pridobljeno: marec 2025)
12. Abramović, I. Določevanje stabilnosti nekaterih polifenolnih antioksidantov. Diplomsko delo. 2013. Univerza v Ljubljani, pedagoška fakulteta, biotehniška fakulteta, fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, naravoslovnotehniška fakulteta. str. 15 (pridobljeno: marec 2025)

BREZOVNIK, Zala. ŠULER, Neža. Od hmeljarskih ostankov do energije. Raziskovalna naloga. Gimnazija Ravne na Koroškem

13. Ivanovski, M.; Goričanec, D.; Urbanc, D. The Evaluation of Torrefaction Efficiency for Lignocellulosic Materials Combined with Mixed Solid Wastes. *MDPI Energies*, article. 2023, *16*, 3694. doi:10.3390/en16093694. str. 4 (pridobljeno: marec 2025)