

Gibanje MLADI RAZISKOVALCI SLOVENIJE

Raziskovalna naloga na področju Kemija in Kemijska tehnologija

PREDELAVA SADNIH ODPADKOV V VISOKOVREDNE OGLJIČNE MATERIALE

Avtorici: Tinkara Medved in Tia Praznik Pilinger

Mentorica: Andreja Škorjanc, prof.

Somentorica: doc. dr. Aleksandra Petrovič

Ravne na Koroškem, marec 2025

Gimnazija Ravne na Koroškem

KAZALO

1 UVOD 1

1.1 Opredelitev problema 1

1.2 Namen, hipoteze in cilji 2

2 MATERIALI IN METODE DELA 4

2.1 Materiali 4

2.2 Metoda toplotne obdelave 4

3 EKSPERIMENTALNI – LABORATORIJSKI DEL 5

3.1 Laboratorij 5

3.2 Priprava vzorcev in izvedba eksperimentov hidrotermalne karbonizacije 5

3.3 Analiza trdih produktov 8

3.3.1 Elementna analiza 8

3.3.2 Določanje vsebnosti vlage, pepela in hlapnih snovi 8

3.3.3 Določanje kurilnih vrednosti 9

3.3.4 Izkoristek pri procesu 10

3.3.5 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR) 10

3.4 Analiza tekočih produktov 11

3.4.1 Določanje pH vrednosti 11

3.4.2 Hitri spektrofotometrični testi 12

4 RAZPRAVA 16

4.1 Analiza trdih produktov 16

4.1.1 Elementna analiza 16

4.1.2 Določanje vsebnosti vlage, pepela in hlapnih snovi 17

4.1.3 Določanje kurilnih vrednosti 18

4.1.4 Izkoristek procesa HTC 19

4.1.5 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR) 20

4.2 Analiza tekočih produktov 22
4.2.1 pH vrednost 22
4.2.2 Vsebnost organskih snovi 22
4.2.3 Vsebnost dušika, fosforja in kalija 24
5 ZAKLJUČEK 26
5.1 Ugotovitve – potrditev/zavrnitev postavljenih hipotez 26
5.2 Ugotovitve za hidro-oglje 26
5.3 Ugotovitve za tekočo fazo 27
5.4 Ostale ugotovitve 27
5.5 Možnosti nadaljnjih raziskav 28
6 SEZNAM LITERATURE 29

KAZALO SLIK

Slika 1: a) Vlažne jabolčne tropine in b) vlažne grozdne tropine. 5
Slika 2: a) Jabolčni »smuti« in b) grozdni »smuti«..... 6
Slika 3: Reakcijska zmes po hidrotermični obdelavi na 250 °C. 7
Slika 4: Filtriranje..... 7
Slika 5: a) Trdni produkt – biooglje in b) tekoči produkt 7
Slika 6: Žarilni lončki z vzorci v peči 8
Slika 7: Suhi vzorci za določanje kurilnih vrednosti..... 9
Slika 8: Naprava FTIR 11
Slika 9: Določanje pH vrednosti 12
Slika 10: Fotometer in navodila za KPK..... 13
Slika 11: Navodila za TP..... 13
Slika 12: Navodila za TN 14
Slika 13: Test TOC 30..... 14
Slika 14: Določanje skupnih fenolnih spojin v tekočem produktu na spektrofotometru 15

KAZALO GRAFOV

Graf 1: Elementna sestava obdelanih in neobdelanih vzorcev..... 16
Graf 2: Kurilne vrednosti neobdelanih in hidrotermično obdelanih tropin..... 18
Graf 3: Primerjava za jabolčne tropine 20
Graf 4: Primerjava za grozdne tropine 21
Graf 5: Vsebnost skupnega organskega ogljika (TOC), kemijska potreba po kisiku (KPK) in vsebnost skupnih fenolnih spojin (TPC) 23
Graf 6: a) Vsebnost skupnega dušika (TN) in b) vsebnost skupnega fosforja (TP)..... 24
Graf 7: Vsebnost kalijevih ionov 25

KAZALO TABEL

Tabela 1: Reakcijski pogoji za HTC proces..... 6
Tabela 2: Vsebnost vlage, hlapnih snovi in pepela za neobdelane surovine in oglja..... 17
Tabela 3: Masni in energijski izkoristek, energijska gostota 19
Tabela 4: Vrednosti pH tekočih vzorcev..... 22

ZAHVALA

Radi bi se zahvalili mentorici prof. Andreji Škorjanc in somentorici doc. dr. Aleksandri Petrovič za vso pomoč, strokovno vodenje ter odgovore na vsa vprašanja, na katera sta nama bili vedno pripravljeni odgovoriti. Zahvaljujeva se tudi za možnost izposoje pripomočkov in možnosti dela v laboratoriju Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo v Mariboru.

POVZETEK

V raziskovalni nalogi sva raziskovali kemijske lastnosti jabolčnih in grozdnih tropin na podlagi procesa hidrotermalne karbonizacije (HTC). Hidrotermalna karbonizacija je učinkovit proces za predelavo bioloških odpadkov v produkte, ki lahko ključno prispevajo h krožnemu gospodarstvu in trajnostni uporabi biomase. Z uporabo HTC sva poskušali pretvoriti tropine v visokokakovostne bioprodukte. Tropine, ki so stranski produkt prehrambne industrije, predstavljajo potencialen vir energije in ogljikovih materialov, ki jih lahko uporabimo v različnih okoljskih in industrijskih dejavnostih. Pri raziskavi sva analizirali dva vzorca neobdelanih in štiri vzorce hidrotermalno obdelanih tropin (pri temperaturah 230 °C in 250 °C).

Rezultati so pokazali, da HTC učinkovito pretvarja tropine v stabilne, z ogljikom bogate materiale, zaradi katerih se izboljšajo energetske lastnosti njihovih produktov. Pri analizi hidro-oglja so jabolčne tropine pokazale večjo vsebnost vlage in nekoliko nižjo vsebnost ogljika ter hlapnih snovi kot grozdne tropine. Prav tako so bolj bogate z ogljikom, kisikom in vodikom kot grozdne tropine, ki vsebujejo v primerjavi z jabolčnimi nekoliko več dušika in žvepla. Toplotna obdelava zviša kurilno vrednost. Obdelani vzorci so imeli višje kurilne vrednosti, kakor neobdelani. Masni in energijski izkoristek sta bila pri groznih tropinah večja, medtem ko je bila energijska gostota višja pri jabolčnih tropinah. Pri analizi tekočih produktov sva določili pH in izvedli še nekaj kratkih testov za dokazovanje kemijske porabe kisika, celotnih fosfatov, celokupnega dušika, prisotnosti kalijevih ionov in skupnega organskega ogljika.

KLJUČNE BESEDE: hidrotermalna karbonizacija, termična obdelava, jabolčne in grozdne tropine, gorivne lastnosti

ABSTRACT

In our research paper, we investigated the chemical properties of apple and grape pomace based on the process of hydrothermal carbonization (HTC). Hydrothermal carbonization is an efficient process for converting biological waste into valuable products that can significantly contribute to the circular economy and the sustainable use of biomass. Using HTC, we aimed to convert the pomace into high-quality bioproducts. Pomace, which are a by-product of the food industry, represent a potential source of energy and carbon materials that can be used in various environmental and industrial activities. Two samples of untreated pomace and four samples of hydrothermally treated pomace obtained at 230 °C and 250 °C were analysed.

The results showed that HTC efficiently converts pomace into stable, carbon-rich materials, which improves the energy properties of their products. In hydrocarbon analysis, apple pomace showed higher moisture content, slightly lower carbon and volatile matter content than grape pomace. They are also richer in carbon, oxygen and hydrogen than grape pomace, which contain slightly more nitrogen and sulphur compared to apple pomace. The thermal treatment increases the heating value. Treated samples had higher calorific values than untreated ones. Mass and energy yields were higher in grape pomace, while enhancement factor was higher in apple pomace. During the analysis of the liquid products, we determined the pH and performed some quick tests to prove the chemical consumption of oxygen, total phosphates, total nitrogen, presence of potassium ions and total organic carbon.

KEY WORDS: hydrothermal carbonization, thermal treatment, apple and grape pomace, fuel properties

1 UVOD

1.1 Opredelitev problema

Namen naloge je raziskati potencial predelave jabolčnih in grozdnih tropin v vredne produkte.

V Sloveniji je zelo pogosta pridelava sadnega soka, mošta, vina, žganja in kisa. Pri tem nastane ogromno organskega odpada, kar imenujemo tropine. Te se trenutno odlagajo na deponije ali kompostirajo in predstavljajo obremenitev za okolje.

Vinska trta oz. grozdje je največji svetovni pridelek sadja, ki se ga uporablja za pridelavo vina, soka, namiznega grozdja, rozin ipd. V vinogradniškem sektorju nastajajo stranski produkti, kot so tropine, peclji, droži in listi, ki predstavljajo tudi do 30 % skupne količine predelanega grozdja. Glede na skupno količino pridelanega grozdja nastaja letno 20 milijonov ton stranskih produktov. Večina od njih brez kakršnekoli obdelave. V Sloveniji se letno pridela okoli 100.000 ton grozdja. Tako v vinarstvu nastaja velika količina stranskih produktov in odpadkov. Zelo malo teh odpadkov se reciklira ali ponovno uporabi [1]. Prav tako je pomembna tudi pridelava jabolk, ki je za trg v Sloveniji postala tradicionalna panoga. Leta 2018 se je v Sloveniji pridelalo 86.600 ton jabolk, od tega pa nastalo približno 35 % odpadkov [2].

Mnogo teh organskih odpadkov se uporabi za kompost ter krmo za živali, nekaj tudi za proizvodnjo bioplina in pektina [3]. Pektin je naravni saharid (polisaharidni škrob), ki ga najdemo v celičnih stenah sadja in zelenjave. Ima ključno vlogo pri ohranjanju strukture rastlinskih celic in je odgovoren za njihovo trdnost. Zato se v svetu kulinarike velikokrat uporablja kot želatina [4].

Sadni odpadki se pogosto zavržejo, kar lahko ima negativen vpliv na okolje in za človeka. Za tropine je značilna visoka vrednost vlage (75-80 %), kar povzroča hitro kvarjenje. Za njihovo skladiščenje so potrebni veliki prostori, sušenje pa je povezano z visokimi stroški. V okolju zaradi visoke vrednosti organskih snovi povzročajo prekomerno rast alg v vlažnih okoljih ter zmanjšanje kisika v vodi. Pri razgradnji tropin, se sproščajo tudi kisline, ki lahko spremenijo pH vrednost zemlje in vode v okolici. Če se tropine odlagajo na neprimernih mestih, iz njih pronicajo hranilne snovi v podtalnico in tako onesnažijo vodne vire ter povzročijo evtrofikacijo (prekomerno bogatenje vode s hranili) [5].

Jabolčne in grozdne tropine še vedno vsebujejo uporabne snovi, kot so minerali, veliko ogljika in fenolne spojine. Z ustrezno predelavo bi lahko iz teh organskih odpadkov pridobili visoko vrednostne produkte – biogorivo ali morda fenolne spojine. S tem bi zmanjšali stroške odstranjevanja odpadkov in preprečili negativen vpliv na okolje [5].

Predelavo organskih odpadkov omogoča tudi proces hidrotermalne karbonizacije (HTC), pri katerem kot glavna produkta dobimo hidro-oglje in procesno tekočino. Za to metodo sva se odločili, saj je najučinkovitejša metoda za pretvorbo mokre biomase. Proces omogoča proizvodnjo visokokakovostnega biooglja, ki pripomore k:

- izboljšavi hidrofobnosti, kar zmanjša vlažnost in gnilobo med skladiščenjem,
- izogibanju predhodnega sušenja surovin,
- izboljšanju učinkovitosti odstranjevanja vlage surovih surovin,
- omogočanju visoke rekuperacije hranil – spodbuja izboljšano predelavo hranil, saj produkti HTC vsebujejo bistvena hranila pomembna za rast rastlin,
- zmanjšanju negativnih vplivov na okolje [5].

S tem bi pozitivno prispevali k trajnemu in krožnemu gospodarstvu, saj bi bil prispevek usmerjen k bolj trajnostni predelavi sadja in zmanjšanju količine odpadkov.

1.2 Namen, hipoteze in cilji

Namen raziskovalne naloge je analizirati in primerjati lastnosti in uporabo končnih produktov, pridobljenih s hidrotermalno karbonizacijo. Toplotno obdelane surovine so jabolčne tropine (ostanek proizvodnje kisa) ter grozdne tropine (ostanek iz žganjekuhe tropinovca).

Cilj naloge je raziskati in primerjati proces hidrotermalne karbonizacije jabolčnih in grozdnih tropin za proizvodnjo biooglja ter ovrednotiti potencial uporabe končnih produktov. Pri tem pa raziskati vpliv temperature na učinkovitost procesa za obe vrsti tropin. Proizvedenemu biooglju obeh surovin je cilj določiti kalorične vrednosti in jih primerjati ter analizirati elementno sestavo in prisotnost kemijskih funkcionalnih skupin v materialih.

Na osnovi zastavljenih ciljev, sva postavili naslednje hipoteze:

H1: Pri višji temperaturi, tj. 250 °C, bo nastalo oglje višje kvalitete (z višjo vsebnostjo ogljika in višjo kurilno vrednostjo), kot pri temperaturi 230 °C.

H2: Več ogljika bodo vsebovale grozdne tropine.

H3: Zastopanost različnih elementov bo v jabolčnih tropinah večja.

H4: Procesne tekočine bodo vsebovale visoko vsebnost organskih snovi, saj se le-te izločijo iz surovin tekom hidrotermične obdelave.

2 MATERIALI IN METODE DELA

V tem poglavju so opisani materiali in metode dela, ki sva jih uporabili pri raziskovanju.

2.1 Materiali

Materiali, ki sva jih uporabljali pri HTC, so bile jabolčne in grozdne tropine. Uporabljene jabolčne tropine so bile pridobljene kot odpadek iz proizvodnje jabolčnega kisa, grozdne tropine pa kot odpadek iz žganjekuhe tropinovca.

Jabolčne tropine so trden stranski produkt, ki nastane pri predelavi jabolk v sok ali jabolčnik. Sestavljajo jih zmlete jabolčne lupine, ostanki pulpe, pečke, peclji ter včasih tudi listi, če so bili ti prisotni med stiskanjem. Grozdne tropine so trden stranski produkt, ki nastane pri predelavi grozdja v vino ali sok. Sestavljajo jih kožice grozdnih jagod, pečke, peclji, ostanki pulpe po stiskanju in morebitni ostanki stebel. Za tropine je značilno, da imajo visoko vsebnost vlaknin, so polne naravnih sladkorjev, vitaminov in mineralov ter kljub stiskanju še vedno vsebujejo 60-80 % vode [6].

2.2 Metoda toplotne obdelave

Hidrotermalna karbonizacija (HTC) je postopek termokemične pretvorbe, ki uporablja toploto za pretvorbo organskega materiala v karboniziran ostanek z visoko vsebnostjo ogljika, ki se imenuje hidro-oglje. Ta proces se izvaja v tlačni (reaktorski) posodi pri relativno visoki temperaturi od 180 °C do 250 °C, pri avtogenem (samodejno ustvarjenim) tlaku, približno 20 do 35 barov in ob prisotnosti vode pod nasičenim tlakom, kjer se obdeluje od nekaj minut do več ur. Končni produkti so v plinastem, tekočem in trdnem stanju. Gre za eksotermni proces, kar pomeni, da se energija med procesom sprošča. Za hidrotermalno karbonizacijo se lahko uporabljajo surovine z visoko vsebnostjo vlage, kot so komunalni biološki odpadki, mokri kmetijski ostanki ter človeški fekalni odpadki. V najini raziskovalni nalogi bova postopek HTC uporabljali pri organskih odpadkih [7].

3 EKSPERIMENTALNI – LABORATORIJSKI DEL

3.1 Laboratorij

Eksperimente HTC sva izvedli v Laboratoriju za procesno sistemsko tehniko in trajnostni razvoj na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo na Univerzi v Mariboru.

3.2 Priprava vzorcev in izvedba eksperimentov hidrotermalne karbonizacije

Pri eksperimentih sva uporabili jabolčne (oznaka JT) in grozdne tropine (oznaka GT) (slika 1). Del posameznega vzorca sva najprej posušili na 105 °C (2 h), da sva določili vsebnost vlage v vzorcih, saj so bili vzorci vlažni. Neobdelani vzorec jabolčnih tropin je vseboval 18,68 % vlage, medtem ko vzorec grozdnih tropin 20,72 % vlage.



a) *b)*

Slika 1: a) Vlažne jabolčne tropine in b) vlažne grozdne tropine.

Za HTC eksperimente sva vzorce pripravili po naslednjem postopku. Vsak vzorec je vseboval 50 g tropin, katerim sva dodali 250 g destilirane vode (masno razmerje 1:5). Pripravljen vzorec sva nato zmešali z električnim mešalnikom tako, da sva dobili tekoč vzorec (»smuti«) s čim bolj enakomerno velikostjo delcev (slika 2). Pripravljeno mešanico sva prenesli v hidrotermalni reaktor, ki sva ga zatesnili s pokrovom in nato izpostavili segrevanju v sušilniku pri izbrani temperaturi. Proces HTC sva izvedli pri dveh različnih temperaturah, 230 °C in 250 °C, pri reakcijskem času 2 uri. V tabeli 1 so prikazani reakcijski pogoji za vzorce, ki sva jih izpostavili HTC procesu.



a) b)

Slika 2: a) Jabolčni »smuti« in b) grozdni »smuti«

Tabela 1: Reakcijski pogoji za HTC proces

Vzorec	Temperatura obdelave (°C)	Reakcijski čas HTC (ure)	Oznaka vzorca
Jabolčne tropine (JT)	230	2	JT-230-2
	250		JT-250-2
Grozdne tropine (GT)	230		GT-230-2
	250		GT-250-2

Po končani reakciji sva reaktor ohladili do sobne temperature. Kot produkt sva dobili zmes, ki sva jo nato prefiltrirali, tako da sva dobili tekoči produkt in trden ostanek – biooglje (slike 3, 4 in 5). Oglje sva posušili v sušilniku na 80 °C. Pridobljene produkte sva nato analizirali z različnimi kemijskimi metodami.



Slika 3: Reakcijska zmes po hidrotermični obdelavi na 250 °C.

.



Slika 4: Filtriranje



a) *b)*

Slika 5: a) Trdni produkt – biooglje in b) tekoči produkt

3.3 Analiza trdih produktov

V nadaljevanju sledi opis posameznih analiznih postopkov, s katerimi sva določevali lastnosti trdnih produktov.

3.3.1 Elementna analiza

Z elementno analizo sva določali vsebnost ogljika, vodika, dušika, žvepla in kisika v štirih obdelanih ter v dveh neobdelanih vzorcih tropin. Analiza je bila izvedena z elementnim analizatorjem PerkinElmer Series II 2400.

3.3.2 Določanje vsebnosti vlage, pepela in hlapnih snovi

Za določitev vlage v trdnih vzorcih sva v stehtane prežarjene lončke natehtali vlažne vzorce in lončke dali v peč na temperaturo 105 °C ter sušili do konstantne mase (slika 6). Žarilne lončke s posušenimi vzorci sva nato spet stehtali. Izračun odstotka vlage v vzorcu podaja enačba 1:

$$w_v(\%) = \left(1 - \frac{m_s}{m_z}\right) \cdot 100\ \% \tag{1}$$

kjer je:

w_v vsebnost vlage [%],

m_z začetna masa vzorca [g],

m_s masa posušenega vzorca [g].



Slika 6: Žarilni lončki z vzorci v peči

Žarilne lončke sva nato vstavili v peč za tri ure na 550 °C, na koncu pa sva ohlajene lončke z vzorci stehtali. Vsebnost pepela, ki sva jo izračunali po enačbi 2, sva določili pri dveh različnih temperaturah, pri 550 °C kot je opisano zgoraj in na enak način še pri 815 °C.

$$w_p\,(\%) = \frac{m_p}{m_s} \cdot 100\ \% \qquad (2)$$

kjer je:

m_p masa vzorca po žarjenju [g].

Določali sva tudi vsebnost hlapnih snovi (VM). Posušene vzorce sva v peči segrevali 1 uro na 900 °C. Na koncu sva vzorce stehtali in izračunali delež hlapnih snovi z uporabo enačbe 3:

$$VM\,(\%) = (1 - \frac{m_k}{m_s}) \cdot 100\ \% \qquad (3)$$

kjer je:

VM delež hlapnih snovi [%],

m_k končna masa vzorca po žarjenju [g].

3.3.3 Določanje kurilnih vrednosti

Kurilne vrednosti (HHV) sva izmerili v kalorimetru C 6000 proizvajalca IKA. V stehtano parafinsko vrečko sva natehtali vzorec (slika 7). Vrečko sva vstavili v posodico z nameščeno bombažno vžigalno vrvico ter na dno reakcijske posode nalili približno 5 mL destilirane vode. Posodo sva zaprli in jo vstavili v aparaturo. Po sežigu vzorca v kalorimetru, aparatura samodejno izračuna kurilno vrednost testnega materiala.



Slika 7: Suhi vzorci za določanje kurilnih vrednosti

3.3.4 Izkoristek pri procesu

Med termično obdelavo vzorcev se masa vzorca zmanjša. Masni izkoristek hidro-oglja izračunamo z enačbo 4:

$$MY\ (\%) = \frac{m_o}{m_n} \cdot 100\ \% \tag{4}$$

kjer je:

MY masni izkoristek [%],

m_o masa obdelanega vzorca [g],

m_n masa neobdelanega vzorca [g].

S pomočjo podatkov o kurilnih vrednostih lahko nato določimo energijski izkoristek (enačba 5) in faktor energijske gostote (enačba 6).

$$EY\ (\%) = MY \cdot \frac{HHV_o}{HHV_n} \tag{5}$$

kjer je:

EY energijski izkoristek [%],

HHV_o zgornja kurilna vrednost obdelanega vzorca [MJ/kg],

HHV_n zgornja kurilna vrednost neobdelanega vzorca [MJ/kg].

$$EF = \frac{HHV_o}{HHV_n} \tag{6}$$

kjer je:

EF faktor energijske gostote [/].

3.3.5 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR)

Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo ali FTIR (slika 8), je metoda spektroskopije pri kateri se vzorci skenirajo z infrardečo svetlobo, pri čemer opazujejo spremembe v kemičnih lastnostih snovi. Naprava FTIR pošlje določeno količino infrardečega sevanja skozi vzorec, pri tem se nekaj sevanja absorbira, nekaj pa preide skozenj. Molekule vzorca pretvorijo absorbirano sevanje v vibracijsko energijo. Ta se v obliki grafa prikaže kot molekularni prstni odtis vzorca s katerega lahko prepoznamo prisotne funkcionalne skupine [8].

Spektre vzorcev sva posneli z ATR metodo, pri čemer sva analizirali neobdelane posušene vzorce jabolčnih in grozdnih tropin ter hidrotermično obdelane vzorce. Med posameznimi vzorci sva nato primerjali spremembe v funkcionalnih skupinah.



Slika 8: Naprava FTIR

3.4 Analiza tekočih produktov

Izvedli sva tudi analizo tekočih produktov hidrotermične obdelave tropin, pri čemer sva za analizo parametrov, kot so vsebnost organskega ogljika, dušika in skupnega fosforja uporabili hitre spektrofotometrične teste.

3.4.1 Določanje pH vrednosti

Vrednost pH v tekočih vzorcih (vhodni surovini oz. smutiju in procesnih tekočinah po HTC) sva merili tako, da sva v čaše oz. erlenmajerice odlili vzorce in nato s pomočjo pH-metra Pasco izmerili pH vrednosti posameznih vzorcev (slika 9).



Slika 9: Določanje pH vrednosti

3.4.2 Hitri spektrofotometrični testi

Tekočim produktom sva določevali še parametre KPK, TP, TN, K^+ in TOC 30. Teste sva izvajali s pomočjo spektrofotometričnih hitrih testov Nanocolor proizvajalca Macherey-Nagel. Ker je bilo treba meritve izvesti v določenem koncentracijskem območju, sva si pripravili več raztopin tako, da sva vzorce redčili. Za vsako vrsto testa so bila podana navodila, katerih sva se držali pri izvedbi meritev.

Vzorce za izvedbo meritev kemijske porabe kisika (KPK), celotnih fosfatov (TP) in celotnega dušika (TN) sva redčili 100-krat. Vzorce za ugotavljanje prisotnosti K^+ pa sva redčili 50-krat.

S testom TOC 30 sva merili količino skupnega organskega ogljika v tekočih vzorcih.

Po izvedenih reakcijah se barvna sprememba izmeri s pomočjo spektrofotometra.

KPK - kemijska poraba kisika

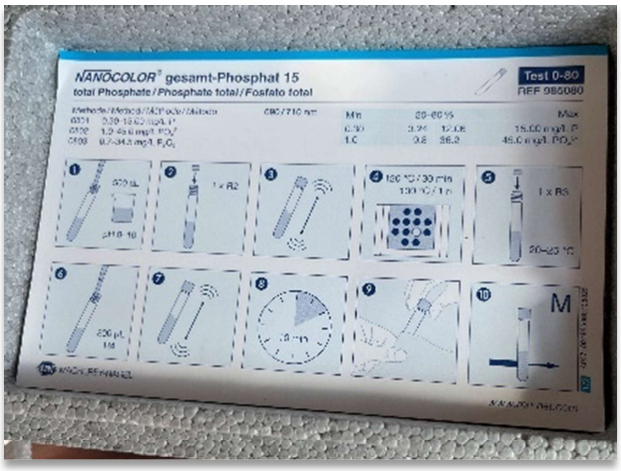
Vzorec se doda v kiveto k reakcijski mešanici, premeša in nato se pripravljena zmes segreva pri 160 °C 30 minut. Po segrevanju sva vzorec ohladili na sobno temperaturo. Med ohlajanjem se v epruveti tvori usedlina, ki je ne smemo premešati, saj bi to lahko vplivalo na pravilnost rezultatov. Ohlajene vzorce sva nato pomerili s pomočjo prenosnega spektrofotometra PF-12 Plus (slika 10). Tovrsten hitri test omogoča enostavno in hitro oceno kemijske porabe kisika.



Slika 10: Fotometer in navodila za KPK

TP - celotni fosfati

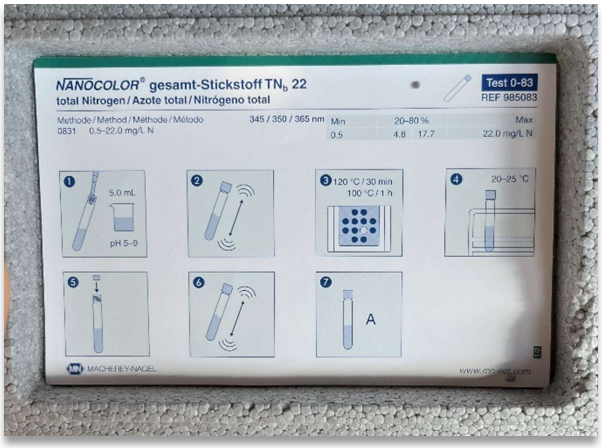
Analizo celotnih fosfatov sva izvedli po priloženih navodilih (slika 11). Pripravljena zmes se je pri 120 °C segrevala 30 minut, ob čemer je potekla kemijska reakcija, kar je povzročilo barvno spremembo (vzorec se obarva modro), ki je odvisna od koncentracije fosfatov v vzorcu.



Slika 11: Navodila za TP

TN - Celokupni dušik

Pripravljena reakcijska zmes se je v skladu z navodili pri 120 °C segrevala 30 minut (slika 12), kar povzroči spremembo barve (v nežno rožnato), ki je odvisna od koncentracije celokupnega dušika v vzorcu.



Slika 12: Navodila za TN

TOC 30 – skupni organski ogljik

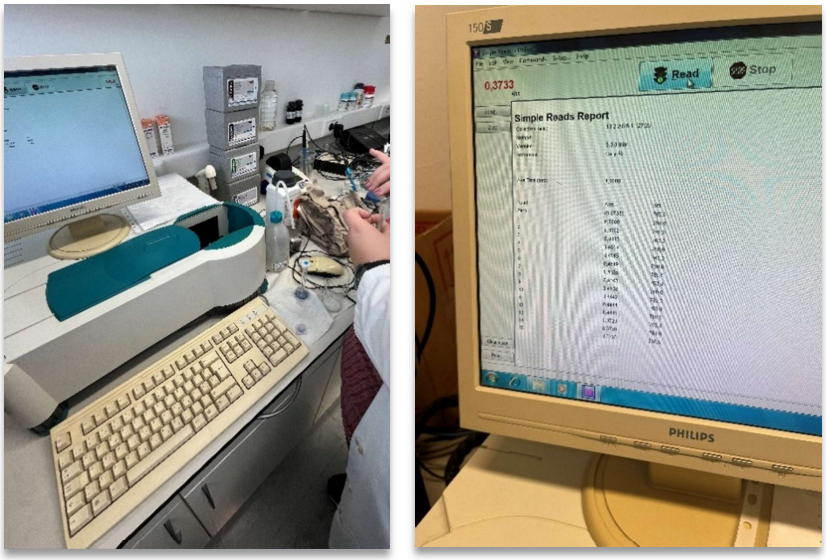
Skupni organski ogljik se določa spektrofotometrično in sicer na podoben način kot zgoraj opisani parametri, le da je postopek priprave vzorca nekoliko drugačen. Za pripravo vzorcev sva sledili navodilom na škatli testa (slika 13).



Slika 13: Test TOC 30

Določanje skupnih fenolnih spojin

Skupne fenolne spojine (TPC) sva izmerili spektrofotometrično (pri 760 nm) po metodi Folin–Ciocalteau z uporabo galne kisline kot standarda (slika 14).



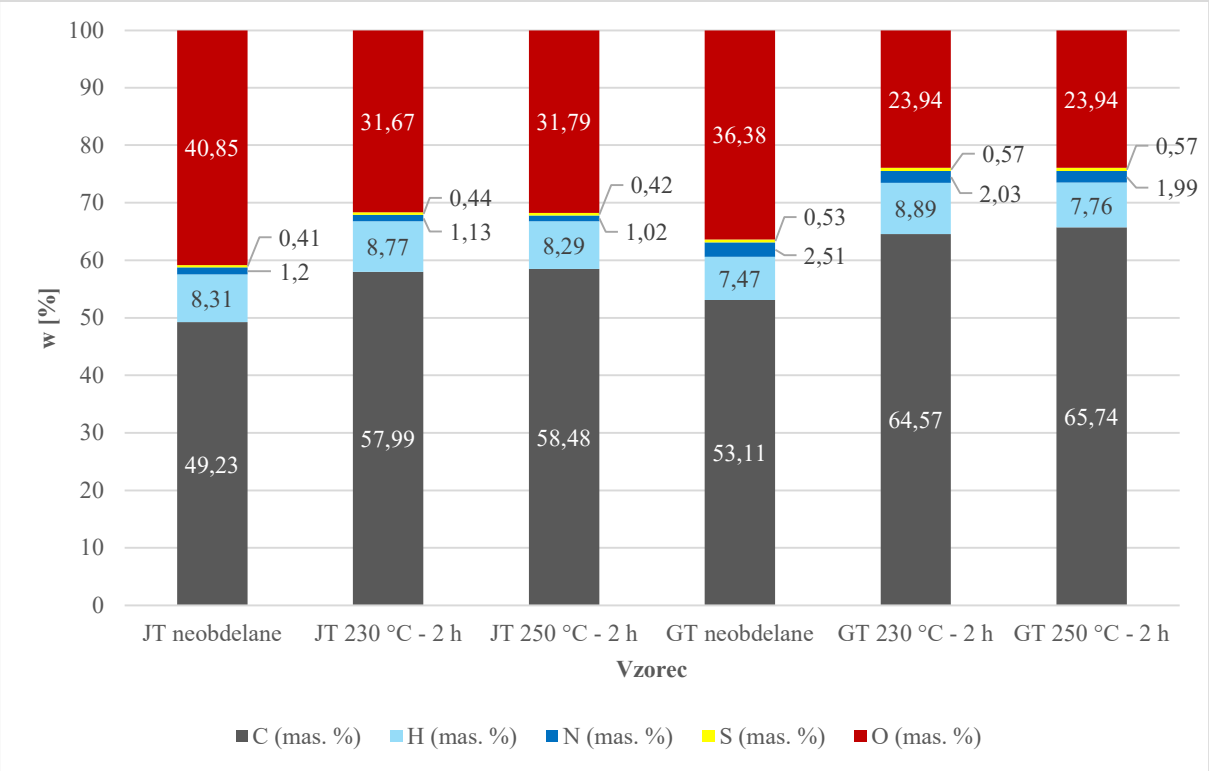
Slika 14: Določanje skupnih fenolnih spojin v tekočem produktu na spektrofotometru

4 RAZPRAVA

4.1 Analiza trdih produktov

4.1.1 Elementna analiza

Rezultati elementne analize vzorcev so podani na grafu 1, kjer so prikazani masni deleži pepela in elementov ogljika (C), vodika (H), dušika (N), žvepla (S) in kisika (O).



Graf 1: Elementna sestava obdelanih in neobdelanih vzorcev

Iz prikazanih podatkov lahko ugotovimo, da je zastopanost ogljika v vseh vzorcih grozdnih tropin večja kot v vzorcih jabolčnih tropin. Prav tako se vsebnost ogljika z višanjem temperature povečuje. Kisik predstavlja drugi največji delež elementov v vseh vzorcih. Z višanjem temperature se njegova vsebnost v vzorcih manjša, a je v vzorcih JT večja kot v vzorcih GT. Elementi vodik, dušik in žveplo predstavljajo manjši delež v sestavi vseh vzorcev. Med njimi prevladuje vodik, lahko pa opazimo tudi večjo vsebnost dušika v vzorcu neobdelanih in obdelanih GT.

Na podlagi podatkov lahko sklepamo, da temperatura termične obdelave pomembno vpliva na elementno sestavo materialov. Z višanjem temperature se povečuje delež ogljika, medtem ko

se delež kisika manjša. To potrjuje, da je tekom termične obdelave potekla reakcija karbonizacije. Hidro-oglje grozdnih tropin ima nekoliko višjo vsebnost ogljika, prav tako ima višjo vsebnost dušika, zato bi morda lahko bilo primerno za uporabo pri izboljšavi tal v kmetijstvu.

O povišanju vsebnosti ogljika po hidrotermični obdelavi so poročali tudi v drugih raziskavah, npr. pri hidrotermični obdelavi kokosovih lupin, kjer je vsebnost ogljika po HTC obdelavi znašala 63,45 % in pri glukozi, kjer je vsebnost ogljika znašala 66,29 %. [9]. Zelo podobne vrednosti (64,57 % in 65,74 %) sva izmerili tudi pri groznih tropinah uporabljenih v najini raziskavi, medtem ko so bile vrednosti za jabolčne tropine nekoliko nižje (57,99 % in 58,48 %), vendar še vedno visoke.

4.1.2 Določanje vsebnosti vlage, pepela in hlapnih snovi

Vzorcem sva določili vsebnost vlage, pepela in hlapnih snovi. Rezultati so podani v tabeli 2.

Tabela 2: Vsebnost vlage, hlapnih snovi in pepela za neobdelane surovine in oglja

Vzorec	Pepel (mas. %) 550 °C	Pepel (mas. %) 815 °C	Hlapne snovi (mas. %) 900 °C	Vlaga (%)*
JT neobdelane	2,12	1,91	95,15	5,45
JT 230 °C - 2 h	0,32	0,32	94,42	0,49
JT 250 °C - 2 h	0,28	0,28	93,86	0,58
GT neobdelane	5,66	5,24	94,36	6,94
GT 230 °C - 2 h	1,91	1,61	96,27	0,80
GT 250 °C - 2 h	1,75	1,38	95,48	0,51

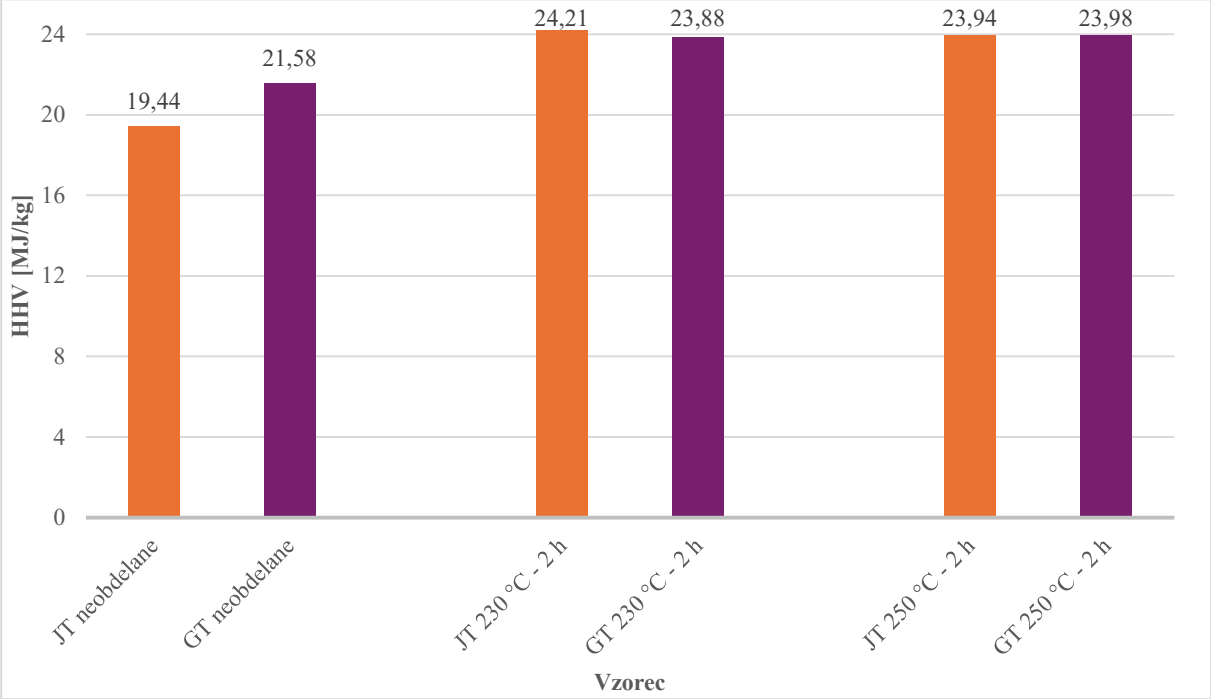
*Vzorci so bili pred analizami predhodno zračno posušeni, šele nato je bila izvedena analiza vlage na 105 °C.

Vlaga v vzorcih je posledica vezave zračne vlage v času dela z vzorci. Vlažnost podaja količino vodnih hlapov v vzorcu in sicer so največ vlage vsebovale neobdelane GT, najmanj pa JT obdelane pri 230 °C in času obdelave 2 ur.

Največji masni delež pepela, ki ga določimo s sežigom vzorca pri temperaturi 550 °C, so vsebovale neobdelane GT, medtem ko so najmanjšega vsebovale JT podvržene HTC pri temperaturi 250 °C. Pri tem lahko sklepamo, da grozdne tropine vsebujejo več mineralnih (anorganskih) snovi kakor jabolčne tropine ter, da so tudi odpornejše na visoke temperature. Manjši masni delež pepela pri jabolčnih tropinah kaže na manjšo količino anorganskih snovi, kar je lahko posledica razgradnje ali izparevanja raznih spojin pri tej temperaturi.

4.1.3 Določanje kurilnih vrednosti

Kurilne vrednosti, ki sva jih določili posameznim vzorcem, so prikazane na grafu 2.



Graf 2: Kurilne vrednosti neobdelanih in hidrotermično obdelanih tropin

Iz grafa 2 je razvidno, da so kurilne vrednosti vseh vzorcev hidrotermično obdelanih tropin relativno podobne.

Kurilnost označuje maksimalno uporabno količino toplote, ki se sprošča pri popolnem zgorevanju določene vrste organskih odpadkov. Voda, ki se sprošča, se šteje kot para, kar pomeni, da se odšteje toplotna energija, ki je nujna za spremembo vode v paro [10].

Kurilne vrednosti nam povedo kemijsko sestavo tropin. Višje vrednosti kažejo na večjo vsebnost ogljika in vodika ter manjšo vsebnost kisika, dušika in mineralov, kar sva ugotovili že pri elementni sestavi.

Kurilne vrednost nam tudi povedo ali je odpadek primeren za uporabo kot biogorivo. Iz grafa 2 lahko sklepamo, da so obdelane tropine veliko primernejše za nadaljnjo uporabo kot neobdelane. Povišanje temperature hidrotermične obdelave (iz 230 °C na 250 °C) tudi bistveno ne izboljša kurilnih vrednosti, ker je temperaturna razlika najverjetneje premajhna.

Druge raziskave poročajo, da se s podaljšanjem zadrževalnega časa hidrotermične obdelave, vrednosti HHV do določene mere lahko povečajo. V primerjavi z najino raziskavo so vzorci raznih oljčnih ostankov, pšenične slame, trave, bambusovih poganjkov in nekaterih drugih vrst

biomase pokazali nižje kurilne vrednosti po obdelavi biomase s HTC [9]. Po drugi strani pa je HTC obdelava oljnih pogač (trdnih ostankov ekstrakcije rastlinskih olj) pokazala višje kurilne vrednosti termično obdelane biomase, kar se sklada z rezultati obdelanih in neobdelanih tropin [11].

4.1.4 Izkoristek procesa HTC

Iz tabele 3 je razvidno, da so masni izkoristki pri GT veliko višji kot pri JT, prav tako so višji energijski izkoristki. Po drugi strani je faktor energijske gostote višji pri JT kot pri GT.

Tabela 3: Masni in energijski izkoristek, energijska gostota

Vzorec	Masni izkoristek hidro-oglja (%)	Energijski izkoristek (%)	Faktor energijske gostote
JT neobdelane	/	/	/
JT 230 °C - 2 h	48,90	60,91	1,25
JT 250 °C - 2 h	49,91	61,45	1,23
GT neobdelane	/	/	/
GT 230 °C - 2 h	63,87	70,69	1,11
GT 250 °C - 2 h	55,88	62,10	1,11

Iz tega lahko sklepamo, da so GT primernejše za predelavo v ogljične materiale, kjer je pomembna visoka učinkovitost pri pretvorbi mase v uporabne oblike ogljika. To pomeni, da je mogoče iz manjše količine GT pridobiti večjo količino ogljičnih materialov, kar omogoča večjo produktivnost. GT so tako uporabnejše za proizvodnjo bioenergije, kot sta npr. bioplin in trdno biogorivo. Prav tako so primernejše za proces proizvodnje aktivnega oglja, ki se uporablja v filtracijskih sistemih, čiščenju voda in zraka ter za uporabo v elektrodah za baterije (npr. v litij-ionskih baterijah [1].

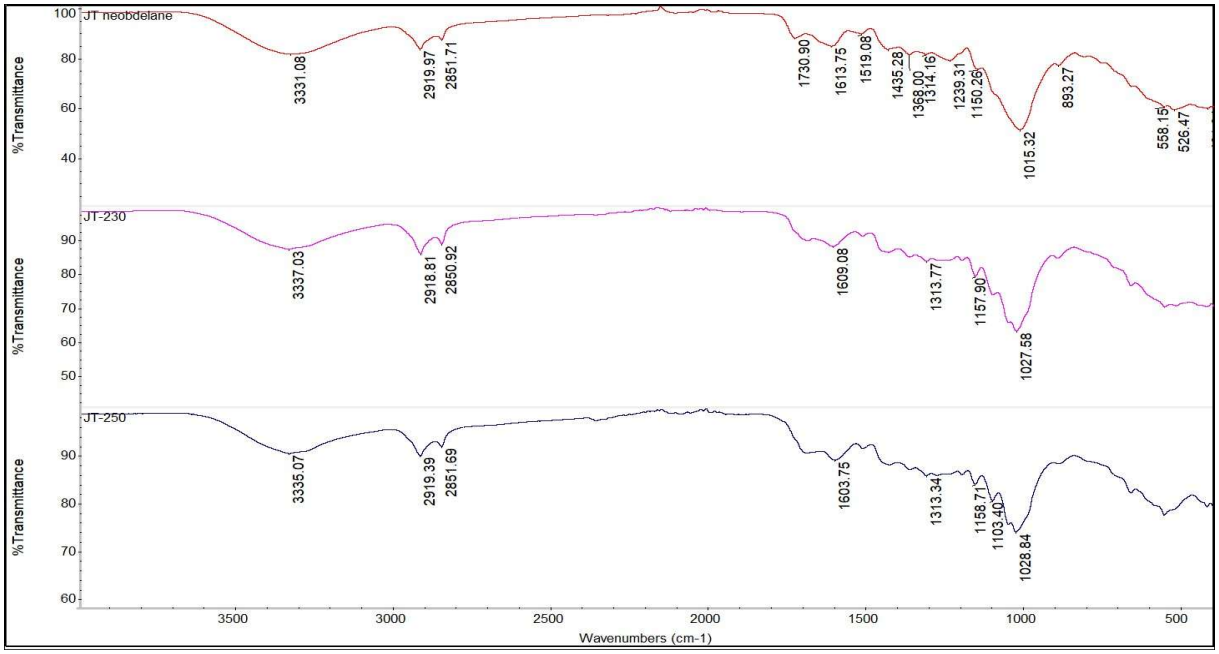
Višji faktor energijske gostote pri JT nam pove, da imajo te tropine več energije na enoto prostornine, kar jih naredi primerne za procese, kjer je ključnega pomena prostorska učinkovitost. V procesu predelave v ogljične materiale to pomeni, da so JT lažje za skladiščenje in transport, kar lahko zmanjša stroške prevoza in skladiščenje surovin za proizvodnjo oglja.

Podobni masni izkoristki, kot pri hidrotermično obdelanih JT v najini raziskovalni nalogi, so bili izmerjeni pri borovih iglicah, kjer je vrednost znašala 50,9 %. Podobni masni izkoristki, kot

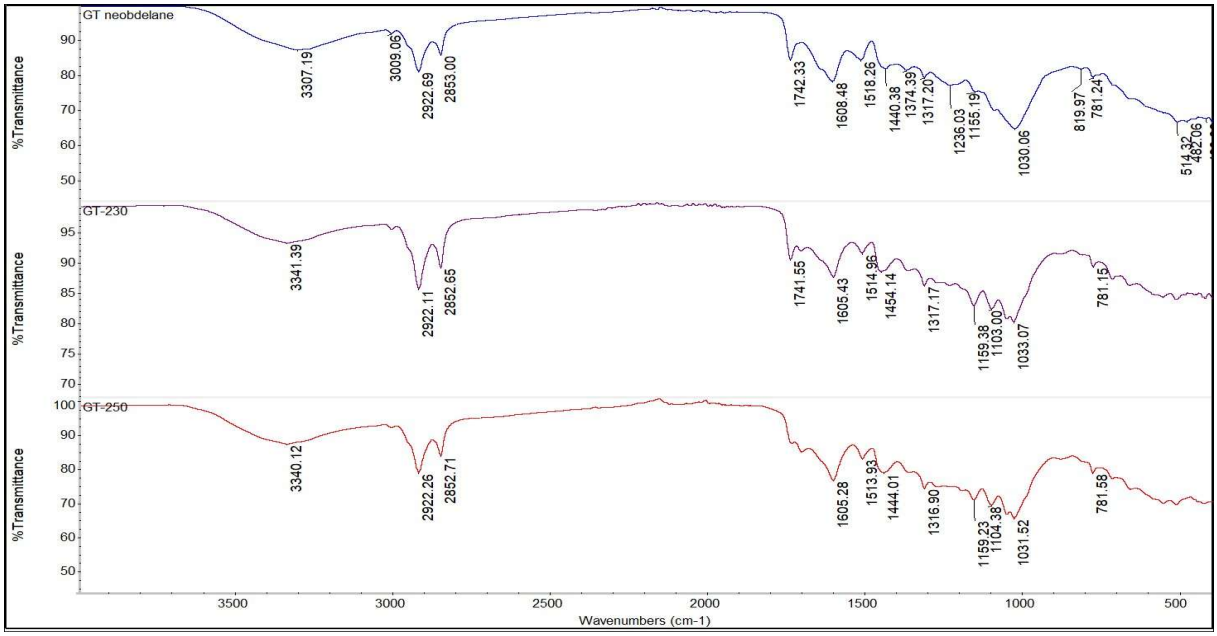
pri hidrotermično obdelanih GT v najini raziskovalni nalogi, pa so bili izmerjeni pri vzorcih borovih storžkov, kjer je masni izkoristek predstavljal 63,2 % in pri lupinah bambusovih poganjkov, kjer je vrednost masnega izkoristka znašala 56,4 % [9].

4.1.5 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR)

Spektra neobdelanih in hidrotermično obdelanih jabolčnih in grozdnih tropin (grafa 3 in 4) kažeta podobne funkcionalne skupine, vendar se intenziteta določenih absorpcijskih pasov razlikuje.



Graf 3: Primerjava za jabolčne tropine



Graf 4: Primerjava za grozdne tropine

Vsi vzorci kažejo širok vrh v območju od približno 3000 cm^{-1} do 3600 cm^{-1}, kar je povezano z raztezanjem O-H in N-H vezi, prisotnih v komponentah obeh vrst tropin. Vrhova prisotna pri približno 2850 cm^{-1} in 2920 cm^{-1} sta pripisana raztezanju C-H vezi v vzorcih. Vrhovi od okoli 1700 cm^{-1} do 1800 cm^{-1} so povezani z raztezno absorpcijo C-C vezi in karbonilne (C=O) vezi, in so intenzivnejši pri GT, iz česar lahko sklepamo, da so te tropine zaradi svoje sestave podvržene boljši karbonizaciji kot JT. Vrhovi v območju 1200 cm^{-1} in do 800 cm^{-1} izvirajo iz vibracij C-O vezi [12]. Večje razlike je opaziti med FTIR spektri neobdelanih in obdelanih vzorcev, medtem ko so razlike med obdelanimi vzorci pri nižji in višji temperaturi (230 °C in 250 °C) relativno majhne, kljub temu pa potrjujejo spremembe v kemijski sestavi vzorcev zaradi termične obdelave.

4.2 Analiza tekočih produktov

4.2.1 pH vrednost

pH vrednosti tekočih vzorcev so prikazane v tabeli 4.

Tabela 4: Vrednosti pH tekočih vzorcev

Vzorec	pH vrednost
JT neobdelane	3,97*
JT 230 °C - 2 h	3,76
JT 250 °C - 2 h	3,72
GT neobdelane	3,87*
GT 230 °C - 2 h	3,97
GT 250 °C - 2 h	4,02

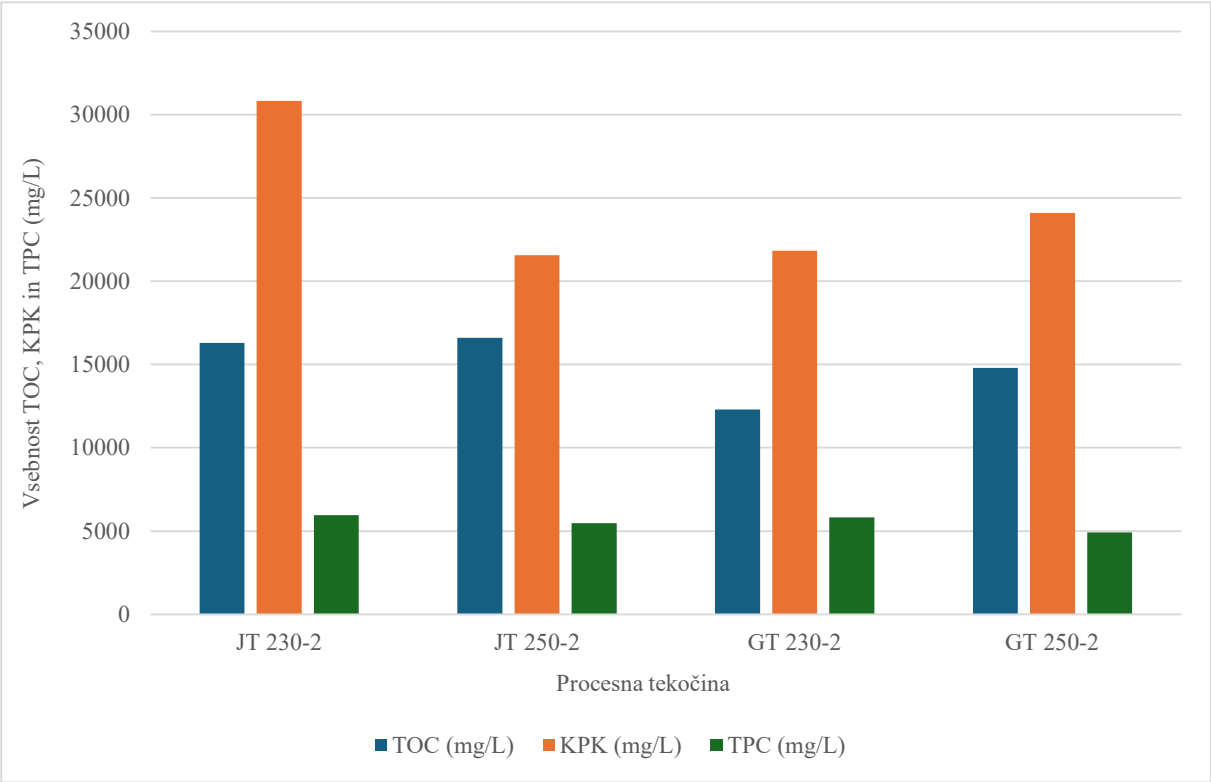
*Vrednost je izmerjena v tekočem vzorcu pri razmerju tropine/voda 1:5.

Iz tabele je razvidno, da so vsi vzorci kisli. To je pričakovano, saj tropine vsebujejo organske kisline, kot npr. vinska in jabolčna kislina.

Pri tem pH so tropine uporabne za preprečevanje rasti nekaterih škodljivih mikroorganizmov, kar je pomembno pri vrenju ali nadaljnji obdelavi, kot npr. pri proizvodnji žganja ali kompostiranju.

4.2.2 Vsebnost organskih snovi

Vsebnost skupnega organskega ogljika (TOC), kemijsko potrebo po kisiku (KPK) in vsebnost skupnih fenolnih spojin (TPC) v tekočih vzorcih oz. procesnih tekočinah prikazuje graf 5.



Graf 5: Vsebnost skupnega organskega ogljika (TOC), kemijska potreba po kisiku (KPK) in vsebnost skupnih fenolnih spojin (TPC)

Iz podatkov je razvidno, da procesne tekočine jabolčnih tropin po hidrotermični obdelavi vsebujejo višjo vsebnost organskega ogljika kot grozdne tropine, iz česar lahko sklepamo, da se je v teh tekočinah med samo hidrotermično obdelavo raztopilo več organskih snovi. Zaradi tega bi lahko bile JT potencialno boljši substrat za kompostiranje ali anaerobno razgradnjo, prav tako pa se pokaže njihov večji potencial za pridobivanje bioetanola in drugih biogoriv.

Kemijska potreba po kisiku (KPK), ki temelji na kemijski oksidaciji, omogoča oceno količine celotne organske snovi v vzorcu. Vsebnost KPK se pri JT z višanjem temperature zmanjšuje, kar nakazuje na manjšo vsebnost organskih snovi pri višji temperaturi, medtem ko se KPK pri GT z višanjem temperature veča, pri čemer lahko sklepamo, da se z višanjem temperature HTC v tekočo fazo sproščajo dodatne organske spojine, ki so bile pri nižji temperaturi še vezane v strukturo tropin. Iz tega lahko sklepamo, da JT vsebujejo več sladkorjev, pektinov ter topnih vlaknin, ki prispevajo k visoki vrednosti KPK.

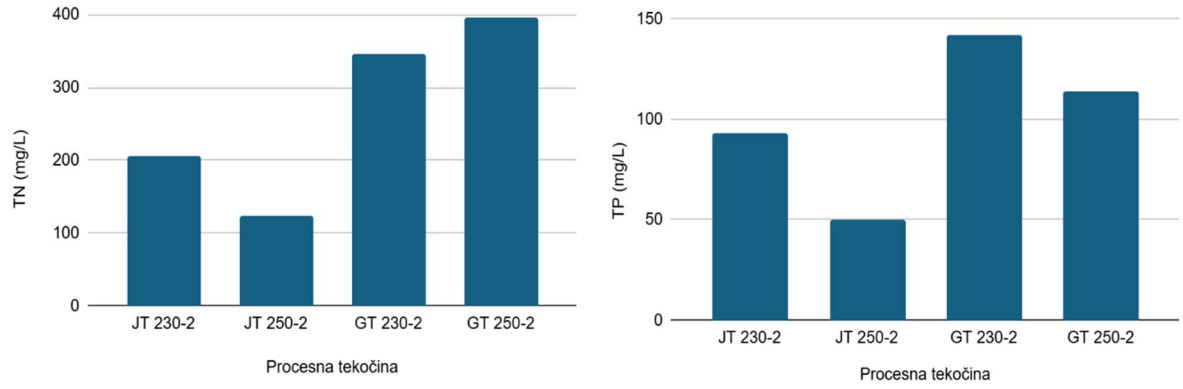
Meritve vsebnosti skupnih fenolnih spojin (TPC) so pokazale, da imajo višji TPC procesne tekočine tropin obdelanih pri 230 °C, saj je ta temperatura primernejša za ohranjanje stabilnosti

fenolnih spojin med toplotno obdelavo tropin, saj so fenolne spojine temperaturno občutljive. Iz tega lahko sklepamo, da pri višji temperaturi prihaja do termične razgradnje fenolnih spojin, kar zmanjša njihovo koncentracijo v tekočem vzorcu.

Visoka vsebnost organskih snovi (KPK, TOC) v tekočih fazah je, podobno kot v najinih vzorcih, značilna tudi za procesne tekočine pridobljene pri hidrotermični obdelavi kombinacije pogač rastlinskega olja in aktivnega blata. Procesne tekočine teh vzorcev so prav tako bogate s fenolnimi spojinami in hlapnimi maščobnimi kislinami [11].

4.2.3 Vsebnost dušika, fosforja in kalija

Analize vsebnosti skupnega dušika (graf 6 a) kažejo, da procesne tekočine GT vsebujejo veliko več dušika kot procesne tekočine JT. To je pričakovano, saj tudi neobdelane grozdne tropine vsebujejo več dušika kot jabolčne tropine. Tekoči vzorci GT prav tako vsebujejo višje vsebnosti skupnega fosforja (graf 6 b).

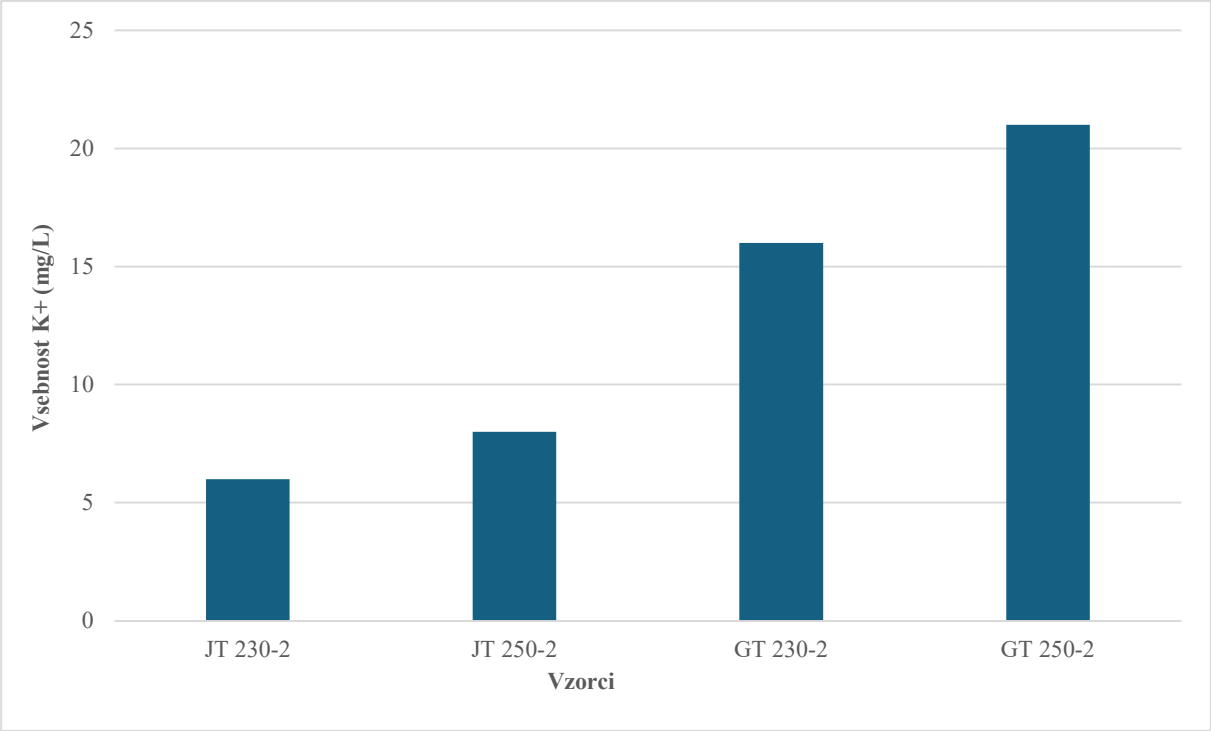


a) *b)*

Graf 6: a) Vsebnost skupnega dušika (TN) in b) vsebnost skupnega fosforja (TP)

Vsebnost kalija (K^+) je bila pri vseh vzorcih zelo nizka (graf 7). Procesne tekočine grozdnih tropin sicer vsebujejo več kalija kot tekočine jabolčnih tropin.

Vsebnost dušika, fosforja in kalija v tekočih vzorcih nas zanima predvsem iz vidika potencialne uporabe procesnih tekočin za uporabo v kmetijstvu (kot gnojilo) ali za recikliranje hranil oz. nutrientov, kot sta dušik in fosfor. Ker so vrednosti (z izjemo dušika) relativno nizke, prav tako je zelo nizek tudi pH, sklepamo, da uporaba v tovrstne namene ne bi bila smotrna.



Graf 7: Vsebnost kalijevih ionov

5 ZAKLJUČEK

5.1 Ugotovitve – potrditev/zavrnitev postavljenih hipotez

Hipotezo 1, da bo pri višji temperaturi, tj. 250 °C, nastalo oglje višje kvalitete (z višjo vsebnostjo ogljika in višjo kurilno vrednostjo), kot pri temperaturi 230 °C, sva potrdili, saj je med HTC procesom pri 250 °C res nastalo oglje višje kvalitete, kot pa pri vzorcih obdelanih pri temperaturi 230 °C.

Hipotezo 2, da bodo več ogljika vsebovale grozdne tropine, sva potrdili. Iz grafa 1 in tabele 2 je dobro vidna razlika med vzorci grozdnih in jabolčnih tropin, pri katerih ogljik prevladuje v grozdnih tropinah. S tem lahko sklepamo, da so grozdne tropine primernejše za nadaljnjo predelavo in uporabo. Primernejše so za kompostiranje, saj prispevajo k ustreznemu razmerju C:N v kompostu. Ker tropine vsebujejo manj dušika, jih je dobro mešati z dušično bogatimi materiali, kot npr. gnoj ali zeleni odpadki, za nadaljnjo razgradnjo. Prav tako predstavljajo dober vir za mikroorganizme, saj pri procesih fermentacije ali anaerobne izgradnje mikroorganizmom predstavljajo vir energije. To je še posebej pomembno pri proizvodnji bioplina. Visoka vrednost ogljika v groznih tropinah pomeni tudi, da so primernejše za proizvodnjo biooglja in ekstrakcijo organskih (fenolnih) spojin, kakor jabolčne tropine.

Hipotezo 3, da bo zastopanost različnih elementov v jabolčnih tropinah večja, sva ovrgli, saj večji masni delež vseh preverjenih elementov prevladuje v vzorcih groznih tropin, prav tako je zastopanost vsakega elementa v teh tropinah tudi večja kot v vzorcih jabolčnih tropin.

Hipotezo 4, da bodo procesne tekočine vsebovale visoko vsebnost organskih snovi, saj se le-te izločijo iz surovin tekom hidrotermične obdelave, sva potrdili. Tako jabolčne kot grozdne tropine po hidrotermični obdelavi vsebujejo visoko vsebnost organskih snovi. Tekočina po hidrotermični obdelavi sadnih tropin je namreč bogata z raznovrstnimi organskimi spojinami, kar je razvidno iz predstavljenih podatkov pri analizi vsebnosti organskih snovi.

5.2 Ugotovitve za hidro-oglje

Vsebnost ogljika se po hidro-termični obdelavi materiala zviša, prav tako kurilna vrednost. Ker je razlika v temperaturi obdelave relativno majhna (230 °C in 250 °C), sprememba temperature ne vpliva tako zelo na izkoristek hidro-oglja.

Masni izkoristek je višji v primeru grozdnih tropin, prav tako energetski izkoristek.

Hidro-oglja grozdnih tropin vsebujejo več ogljika in več dušika kot hidro-oglja jabolčnih tropin.

Grozdne in jabolčne tropine imajo visoko, a podobno vsebnost hlapnih snovi in nizko vsebnost pepela.

Glede na visoko vsebnost ogljika v hidro-ogljih, in izboljšano kurilno vrednost, bi bila hidro-oglja lahko uporabna kot gorivo.

Hidro-oglje grozdnih tropin ima nekoliko višjo vsebnost ogljika, prav tako ima višjo vsebnost dušika, zato bi morda lahko bilo primerno za uporabo pri izboljšavi tal v kmetijstvu.

5.3 Ugotovitve za tekočo fazo

Višja kot je temperatura obdelave, nižja je vsebnost fenolov v procesni tekočini.

Višja kot je temperatura obdelave, nižja je vsebnost skupnega fosforja.

Procesne tekočine grozdnih tropin vsebujejo več dušika in več fosforja kot jabolčne tropine.

Vsebnost skupnega organskega ogljika je višja pri jabolčnih tropinah.

Procesne tekočine vsebujejo na splošno relativno nizko količino dušika, fosforja in kalija, zato niso primerne za gnojilo.

Procesne tekočine vsebujejo visoke vrednosti fenolnih spojin, zato bi odpadke tropin lahko morda uporabili za pridobivanje fenolov.

Ker tekočine vsebujejo visoko vsebnost organskega ogljika in imajo visoko vrednost KPK, bi se lahko uporabile v procesu anaerobne digestije, za pridobivanje bioplina kot tekoči medij, s čimer bi nadomestili potrebo po uporabi vode v tem procesu.

5.4 Ostale ugotovitve

Hidrotermalna karbonizacija (HTC) jabolčnih in grozdnih tropin predstavlja učinkovito in trajnostno metodo za pretvorbo bioloških odpadkov v biooglje z visoko dodano vrednostjo. Skozi sistematično raziskavo sva preučili celoten postopek – od priprave surovin, izvedbe karbonizacije, analize produktov, optimizacije parametrov do ocene okoljskih vplivov in potencialne uporabe produktov.

Poleg trdih produktov je pomembna tudi analiza procesne tekočine, ki vsebuje organske spojine, fenole in hranila (N, P, K). Določitev celotnega organskega ogljika (TOC), kemijske

potrebe po kisiku (KPK) in pH vrednosti je omogočila boljše razumevanje njenih okoljskih vplivov ter ponovne potencialne uporabe, na primer kot tekoče gnojilo ali kot surovina za proizvodnjo bioplina v anaerobni digestiji.

5.5 Možnosti nadaljnjih raziskav

Na podlagi opravljenih analiz lahko zaključimo, da HTC predstavlja trajnosten pristop k valorizaciji agro-industrijskih ostankov, saj omogoča zmanjšanje količine odpadkov, pridobivanje novih funkcionalnih materialov in potencialno zmanjšanje vpliva na okolje. Nadaljnje raziskave bi se lahko osredotočile na izboljšanje energetske učinkovitosti postopka, nadgradnjo uporabe biooglja v različnih aplikacijah ter razvoj metod za učinkovitejšo obdelavo procesne vode.

6 SEZNAM LITERATURE

[1] Jug Novšak, K. (2016). *Protimikrobna učinkovitost izvlečkov fenolnih spojin iz grozdnih tropin* [Magistrsko delo, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta]. Dostopno na: https://repozitorij.uni-lj.si/IzpisGradiva.php?id=118805&lang=slv&prip=dkum:10960565:d4

[2] Stopar, M. in Tonjko, S. (2025). *Analiza stanja pridelave jabolk v Sloveniji*. Kemijski inštitut Slovenije. Dostopno na: https://www.kis.si/f/docs/Domaci_OSVV/PRILOGA_1_Analiza_stanja.pdf [Čas pridobitve: 11. februar 2025].

[3] Rauch Fruchstäfte. (b.d.). *Najboljša poraba ostankov.* Dostopno na: https://www.rauch.cc/sl/podjetje/100-x-rauch-1919-2019/posts-sl/najboljsa-poraba-ostankov [Čas pridobitve: 11. februar 2025].

[4] Special Ingredients Europe. (b.d.). *Kaj je pektin? Posebne sestavine Evropa.* Dostopno na: https://recipes.specialingredientseurope.com/sl/kaj-je-pektin/ [Čas pridobitve: 11. februar 2025].

[5] Sivaprasad, S., Manandhar, A., Shah, A. (2021). *Hydrothermal Carbonization: Upgrading Waste Biomass to Char*. The Ohio State University. Dostopno na: https://ohioline.osu.edu/factsheet/fabe-6622 [Čas pridobitve: 11. februar 2025].

[6] Plečko, S. (2023). *Funkcionalne lastnosti grozdnih tropin in novi načini uporabe* [Zaključna projektna naloga, Univerza Na Primorskem, Fakulteta za vede o zdravju]. Dostopno na: https://repozitorij.upr.si/Dokument.php?id=28299&lang=slv

[7] Petrović, J., Ercegović M., Simić, M., Koprivica, M., Dimitrijević, J., Jovanović, A., Janković Pantić, J. (2024). *Hydrothermal Carbonization of Waste Biomass: A Review of Hydrochar Preparation and Environmental Application*. Processes, 12(207). DOI: 10.3390/pr12010207.

[8] Eurolab. (b.d.). *Spektroskopska analiza z infrardečo Fourierjevo transformacijo (FTIR)*. Dostopno na: https://www.kalite.com/sl/eurolab/fourier-donusumlu-kizilotesi-ftir-spektroskopisi-analizi [Čas pridobitve: 27. februar 2025].

[9] Sharma, R., Jasrotia, K., Singh, N., Ghosh, P., Srivastava, S., Raj Sharma, N., Singh, J., Kanwar, R., Kumar, A. (2020). *A Comprehensive Review on Hydrothermal Carbonization*

of Biomass and its Applications. Chemistry Africa, 3. DOI: https://doi.org/10.1007/s42250-019-00098-3.

[10] Trajnostna energija. (b.d.). *Kurilna vrednost lesa*. Dostopno na: https://www.trajnostnaenergija.si/Trajnostna-energija/Ohranite-okolje-%C4%8Disto/Lesna-biomasa/Kurilna-vrednost-lesa [Čas pridobitve: 7. marec 2025].

[11] Petrovič, A., Cenčič Predikaka, T., Parlov Vuković, J., Jednačak, T., Hribernik, S., Vohl, S., Urbancl, D., Tišma, M., Čuček, L. (2024). *Sustainable hydrothermal co-carbonization of residues from the vegetable oil industry and sewage sludge: Hydrochar production and liquid fraction valorisation*. Energy, 307. DOI: 10.1016/j.energy.2024.132760

[12] Gowman, A.C., Picard, M.C., Rodrigez-Uribe, A., Misra, M., Khalil, H., Thimmanagri, M., Mohanty, A.K. (2019). P*hysicochemical analysis of apple and grape pomaces*. BioResources, 14(2), 3210–3230. DOI: 10.15376/biores.14.2.3210-3230