

Primljen / Received: 23.1.2018.

Ispravljen / Corrected: 10.5.2018.

Prihvaćen / Accepted: 24.6.2018.

Dostupno online / Available online: 10.7.2019.

Pepeo drvene biomase kao sirovina u betonskoj industriji

Autori:



Doc.dr.sc. **Bojan Milovanović**, dipl.ing.građ.
Sveučilište u Zagrebu
Građevinski fakultet
bmilovanovic@grad.hr



Prof.dr.sc. **Nina Štirmer**, dipl.ing.građ.
Sveučilište u Zagrebu
Građevinski fakultet
ninab@grad.hr



Ivana Carević, dipl.ing.građ.
Sveučilište u Zagrebu
Građevinski fakultet
icarevic@grad.hr



Doc.dr.sc. **Ana Baričević**, dipl.ing.građ.
Sveučilište u Zagrebu
Građevinski fakultet
abaricevic@grad.hr

Pregledni rad

Bojan Milovanović, Nina Štirmer, Ivana Carević, Ana Baričević

Pepeo drvene biomase kao sirovina u betonskoj industriji

Trend korištenja drvene biomase kao obnovljivog izvora energije utjecao je na povećanje količina proizvedenog pepela drvene biomase (PDB) kao otpada. Zasad se 70 % PDB-a odlaže, 20 % se koristi u poljoprivredi, dok se 10 % koristi za razne primjene. Cilj je ovog rada provesti opsežnu analizu sadašnjeg stanja proizvodnje PDB-a u Hrvatskoj i u Europi. Prikazane su vrste i svojstva PDB-a u odnosu na vrstu drvene biomase te parametri relevantni za korištenje PDB-a u betonskoj industriji.

Ključne riječi:

pepeo drvene biomase, pepeo s dna peći, leteći pepeo, kemijski sastav, zamjenski cementni materijal, mineralni dodatak

Subject review

Bojan Milovanović, Nina Štirmer, Ivana Carević, Ana Baričević

Wood biomass ash as a raw material in concrete industry

The trend of wood biomass use as a renewable energy source has contributed to an increase in the quantity of wood biomass ash (WBA) that is regarded as waste. Currently, 70 % of WBA is landfilled, 20 % is used in agriculture, and 10 % is used for other purposes. The aim of this paper is to carry out an extensive analysis of the current situation regarding WBA production in Croatia and other European countries. An overview of the types and properties of WBA in relation to the type of wood biomass is given, and parameters relevant for WBA use in concrete industry are presented.

Key words:

wood biomass ash, bottom ash, fly ash, chemical composition, supplementary cementitious material, mineral admixture

Übersichtsarbeit

Bojan Milovanović, Nina Štirmer, Ivana Carević, Ana Baričević

Asche aus Holzbiomasse als Rohstoff in der Betonindustrie

Der Trend, Holzbiomasse als erneuerbare Energiequelle zu nutzen, hat zu einem Anstieg der Menge an Asche in Holzbiomasse (PDB) geführt, die als Abfall anfällt. Bisher wurden 70 % der PDB entsorgt, 20 % werden in der Landwirtschaft und 10 % für verschiedene Anwendungen verwendet. Ziel dieser Arbeit ist es, eine umfassende Analyse des gegenwärtigen Produktionsstandes von PDB in Kroatien und in Europa durchzuführen. Die Typen und Eigenschaften der PDB werden in Bezug auf die Art der Holzbiomasse und die für die Verwendung der PDB in der Betonindustrie relevanten Parameter angegeben.

Schlüsselwörter:

Asche aus Holzbiomasse, Asche vom Boden des Ofens, Flugasche, chemische Zusammensetzung, zusätzliches Zementmaterial, mineralischer Zusatzstoff

1. Uvod

Energane na čvrstu i plinovitu biomasu najveći su izvor obnovljive energije u Europskoj uniji (EU) i očekuje se da će dati ključni doprinos postizanju cilja od 20 % energije iz obnovljivih izvora do 2020. godine. Promicanje prednosti i mogućnosti obnovljivih izvora energije (OIE), u Hrvatskoj i Europskoj uniji (EU) pridonijelo je značajnom povećanju broja energana na biomasu, posebice drvenu biomasu. U svijetu danas biomasa doprinosi s 8 do 15 % u ukupnoj potrošenoj energiji za grijanje i hlađenje, proizvodnju električne energije i transport [1-9], a u EU iznosi 16 % [10]. Prema predviđanjima Nacionalnih akcijskih planova obnovljivih izvora energije (NAPOIE) zemalja članica EU, trebala bi proizvodnja biomase trebala bi do 2020. godine porasti za gotovo 37 % [11], a do 2050. godine, od ukupno proizvedene primarne energije u svijetu trebalo bi 33 do 50 % biti proizvedeno od biomase [3, 9, 12, 13].

Globalni rast količina biomase procjenjuje se na 112 - 220 milijardi tona godišnje [11-16]. Međutim, godišnja svjetska proizvodnja biomase s potencijalom korištenja za proizvodnju energije procjenjuje se na približno 3 milijarde tona za šumsku biomasu [2], 1,1 - 3,1 milijarde tona za poljoprivrednu biomasu i ostatke [2, 17, 18] te oko 1,1 milijarde tona za komunalni otpad [12]. Iako će 2020. godine još uvijek veliki dio potrošnje krute biomase biti podmiran s područja EU, predviđa se dodatno povećanje uvoza biomase iz trećih zemalja. Drvni otpad se smatra ugljično neutralnim gorivom, jer drvo apsorbira istu količinu ugljičnog dioksida tijekom rasta kao i tijekom izgaranja, što ga čini poželjnim energentom u odnosu na druge vrste biomase [19]. Premda toplinsko izgaranje smanjuje masu i volumen otpada [20], trend porasta primjene biomase kao obnovljivog izvora energije utječe također na porast količine proizvedenog pepela iz drvene biomase (PDB). Uobičajeno se tijekom izgaranja 1 tona drvene biomase proizvede 5 MWh energije, ali i 20 do 50 kilograma pepela s dna peći i letećeg pepela [21]. Sada se 70 % pepela drvene biomase odlaze na odlagališta, 20 % se koristi kao dodatak tlu u poljoprivredi, a 10 % za razne druge namjene [19, 22, 23]. Međutim, postupanje s pepelom na odlagalištima mora biti pravilno provedeno, s obzirom na činjenicu da vrlo lako može doći do onečišćenja zraka finim česticama PDB-a nošenim vjetrom, što može uzrokovati respiratorne zdravstvene smetnje stanovnicima koji žive blizu odlagališta [24].

U slučaju odlaganja, velik problem može također predstavljati onečišćenje podzemnih voda zbog izlučivanja teških metala iz PDB-a. Prema tome, mogu se očekivati povećani troškovi odlaganja otpada u smislu poreza na otpad ili naknada za odlaganje, kao i poteškoće pri pronalaganju novih odlagališta te donošenje strožih EU direktiva o odlagalištima [25]. Stoga je potrebno pronaći načine i metode za primjenu PDB-a koji su ekološki prihvatljivi i ekonomski opravdani. Cilj je ovog rada, u sklopu istraživačkog projekta *TAREC² Transformacija pepela iz drvene biomase u građevne kompozite s dodanom vrijednošću* (financiranom od Hrvatske zaklade za znanost) provesti opsežnu analizu trenutačnog stanja proizvodnje PDB-a u Hrvatskoj i

Europi. Glavni ciljevi istraživanja su identificirati proizvedene količine PDB-a i odrediti glavne čimbenike koji utječu na svojstva PDB-a, bitna za njegovu primjenu u industriji betona.

U okviru ovog istraživanja provedena je anketa 13 energana na drvenu biomasu u Hrvatskoj. Anketa je pružila podatke o tehnologijama izgaranja, podrijetlu biomase koja se koristi kao gorivo, količinama PDB-a i politikama gospodarenja otpadom. Prikupljeni podaci poslužit će za dugoročno predviđanje količina PDB-a i potrebe za njegovim održivim upravljanjem.

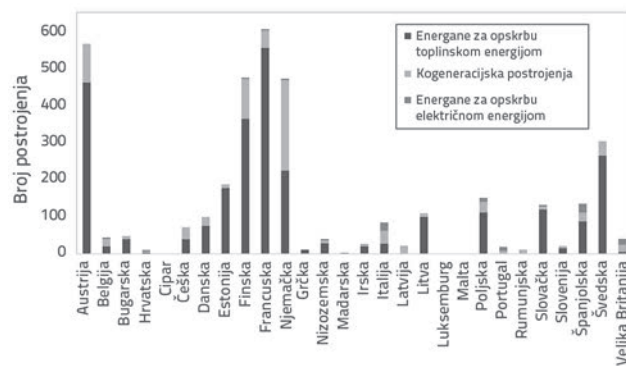
2. Energane na drvenu biomasu

Svojstva pepela iz drvene biomase (PDB) mogu varirati te primarno ovise o svojstvima korištene biomase, odnosno o vrsti drva, tehnologiji izgaranja te lokaciji skupljanja pepela [19]. Sastav drvene biomase značajno varira ovisno o vrsti biomase koja se koristi, a kvaliteta o geografskoj lokaciji uzgoja, raznornosti sastava (vrste drveta), klimatskim uvjetima u kojima drvo raste i opremi te tehnologiji sječe. Ključni kriteriji kvalitete za opis drvene sječke (slika 1.) su [26, 27]: vlažnost/udio vode, istovrsnost i veličina drvene sječke, udio sitnih čestica, oblik drvene sječke, podrijetlo, udio pepela, onečišćenje te kemijski sastav. Kvaliteta ulazne sirovine značajno utječe na izlazni proizvod, odnosno kvaliteta drvene biomase ima značajan utjecaj na svojstva PDB-a [28].



Slika 1. Primjeri drvene sječke

Projektom *Basis BioEnergy* [29] utvrđeno je postojanje sveukupno 4079 energana na biomasu u 28 članica EU do kraja ožujka 2016. godine. Po zemljama, najveći broj energana nalazi se u Francuskoj, Austriji, Finskoj, Njemačkoj i Švedskoj (slika 2.).



Slika 2. Broj energana u EU koje koriste drvenu biomasu (sječku) [29]

Tri osnovne vrste ložišta na biomasu su prema [30, 31]: izgaranje na rešetki, izgaranje u fluidiziranom sloju i izgaranje u letu (raspršujućem sloju). Tehnologiju izgaranja na rešetki najčešće primjenjuju mala i srednja postrojenja. Suvremena rješenja sustava izgaranja uključuju kontinuirano pomičnu i vodom hladenu rešetku što posljedično znači da se provodi vlažno otpeljeljivanje s dna peći [28].

Kod tehnologije izgaranja u fluidiziranom sloju, razlikuju se ložišta s izgaranjem u mjehuričastom fluidiziranom sloju (engl. *bubbling fluidised bed* - BFB) i ložišta s izgaranjem u cirkulirajućem fluidiziranom sloju (engl. *circulating fluidised bed* - CFB). Tehnologija izgaranja u fluidiziranom sloju često se primjenjuje za srednja i velika postrojenja. Kod ove vrste ložišta (BFB i CFB), biomasa izgara u mješavini plina i sloju pijeska, a zrak za izgaranje ubacuje se odozdo. Posebnost je ložišta s izgaranjem u fluidiziranom sloju (BFB i CFB) u tome što se pepeo s dna peći sastoji od dvije frakcije, fine i krupne. Pri tome se fini

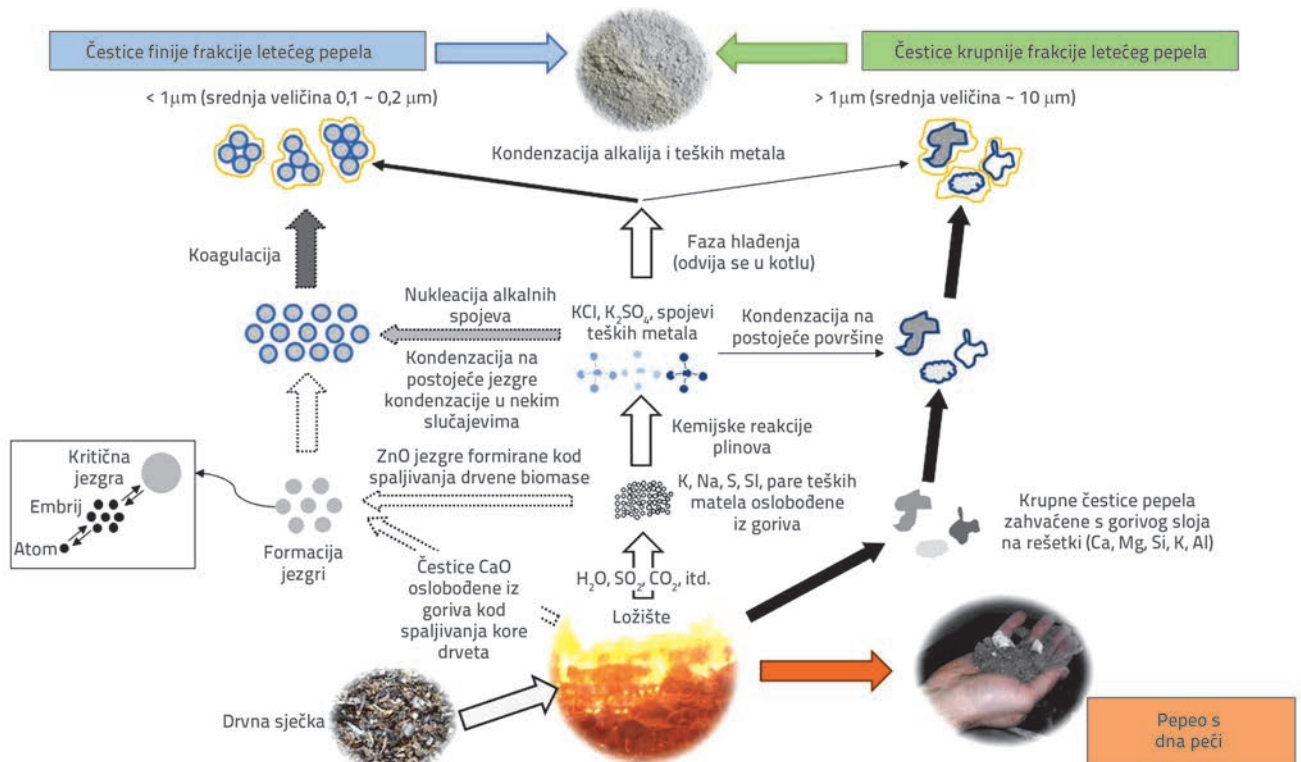
pepeo s dna peći koji prolazi kroz sita na postrojenju sastoji od značajne količine kvarcnog pijeska, a pepeo krupne frakcije koji ostane na situ često se sastoji od velike količine nečistoća koje karakteriziraju biomasu, poput kamenja [32]. Tehnologija izgaranja u letu (raspršujućem sloju) primjenjuje se za velika postrojenja i komunalne namjene, također i u sustavima gdje se biomasa spaljuje zajedno s ugljenom. Suvremena postrojenja s izgaranjem na rešetki obično su jeftinija od postrojenja s izgaranjem u fluidiziranom sloju, pa su zbog toga češća.

3. Pepeo od drvene biomase

Tijekom proizvodnje energije uporabom drvene biomase nastaje pepeo drvene biomase (PDB). Pepeo nastao tijekom izgaranja drvene biomase može se podijeliti na pepeo s dna peći (ložišni pepeo) i leteći pepeo (koji se dijeli na finu i krupniju frakciju), (slika 3.).



Slika 3. Uzorci pepela drvene biomase: a) pepeo s dna peći; b) leteći pepeo krupnije frakcije; c) finiji leteći pepeo



Slika 4. Shematski prikaz stvaranja pepela tijekom izgaranja biomase na rešetki (prilagođeno prema [34, 35])

U energanama s učinkovitim izgaranjem u fluidiziranom sloju, pepeo koji nastaje pretežno je sitni leteći pepeo sa samo malim udjelom krupnog pepela zaostalog unutar komore za izgaranje. Kada se s druge strane primjenjuje izgaranje na rešetki, drveni pepeo je obično krupniji i sklon je taloženju unutar komore za izgaranje kao pepeo s dna peći [24]. Obično pepeo s dna peći u takvim postrojenjima čini 60 - 90 % ukupne mase pepela, leteći pepeo krupnije frakcije čini 2 - 30 %, a finiji leteći pepeo samo 2 - 15 % ukupne mase nastalog pepela [33].

Leteći pepeo krupnije frakcije (veličine nekoliko μm) nastaje zbog povlačenja čestica pepela sa sloja goriva, a formiranje finih frakcija (tzv. aerosola) promjera manjeg od 1 μm znatno je složeniji proces koji obuhvaća procese nukleacije i kondenzacije [34] (slika 4.). Zbog različitih mehanizama formiranja dviju frakcija letećeg pepela (krupne i fine - aerosola) kao i zbog njihova različitog kemijskog sastava i ponašanja, te dvije frakcije letećeg pepela treba uvijek tretirati razdvojeno (slika 5.) [34].



Slika 5. Primjer prikupljanja pepela s dna peći i letećeg pepela u energani Slavonija DI d.o.o., Slavonski Brod, Hrvatska

Udio pepela ovisi o vrsti i načinu prikupljanja biomase, temperaturi toplinske obrade te vrsti i hidrodinamici kotla [20, 36]. Viša temperatura toplinske obrade uglavnom rezultira manjom količinom pepela. Najveći utjecaj na količinu pepela nastalog izgaranjem drvene biomase (pod pretpostavkom da u postrojenjima dolazi do potpunog izgaranja) ima vrsta drvene biomase, tehnologija izgaranja te lokacija skupljanja pepela [19]. Mnogi su istraživači objavili podatke o udjelu pepela za različite

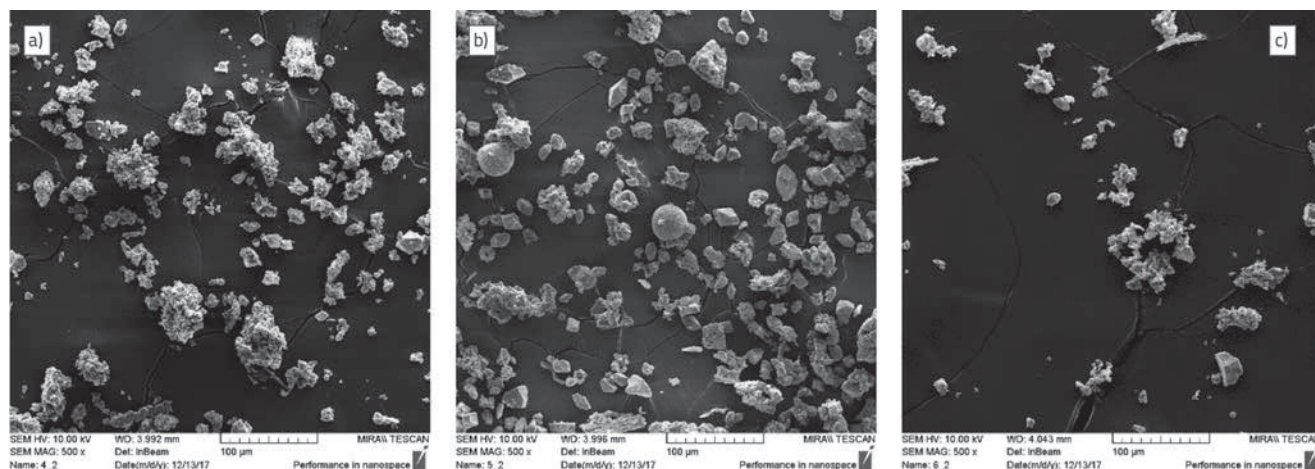
vrste biomase, a ti podaci variraju u nekoliko masenih postotaka (od 0,2 do 15,0 %) [5, 25, 37-41]. To često upućuje na značajno odstupanje u količini proizvedenog pepela.

3.1. Kemijski sastav i morfologija PDB-a

Pepeo drvene biomase (PDB) složena je mješavina anorganskog i organskog sastava koja se sastoji od brojnih spojeva, heterogenog je sastava koji može znatno varirati [42]. Na SEM-SE mikrografima (slika 6.) prikazana je vrlo složena nepravilna morfologija krupnije i finije frakcije pepela drvene biomase, čije su porozne čestice nepravilnog oblika, sferično oblikovane i međusobno povezane [43].

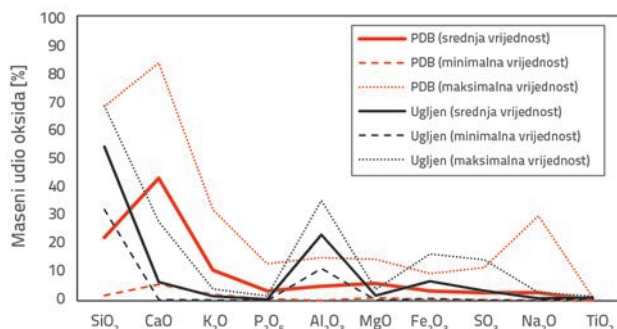
Pitman [44] objašnjava da kemijski sastav drva, a time i PDB-a, osim o vrsti drvene biomase ovisi i o dijelovima drva koja izgaraju, pa zaključuje da je granje i korijenje (otpad od gospodarenja šumama) općenito bogatije kemijskim elementima od stabla, a da kora i lišće imaju 5 - 10 puta veće koncentracije od stabla, naročito kad je riječ o kalciju, manganu, aluminiju i sumporu. Poznato je također da se sa starošću lišća koncentracije kalcija, mangana i željeza povećavaju, dok se koncentracije dušika, fosfora i kalija smanjuju [44]. Navedeno utječe na različiti kemijski sastav PDB-a ovisno o godišnjem dobu kada je drvo posječeno, odnosno kada je biomasa prikupljena. To je jedan od razloga zašto postoje tako velika odstupanja u odnosu na srednju vrijednost udjela pojedinog oksida u kemijskom sastavu PDB-a (slika 7.).

Poznato je primjerice da količina CaO i drugih karbonata ovisi, osim o vrsti drvene biomase, i o uvjetima skladištenja i transporta PDB-a, s obzirom na to da CaO može spontano hidratizirati i karbonatizirati u vlažnim uvjetima [43]. Ako je PDB koji sadrži do 50 % CaO u kontaktu s vlagom ili vodom, doći će do kemijske reakcije koja će rezultirati formiranjem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ te kasnije u kontaktu s CO_2 iz zraka formiranjem CaCO_3 , što dovodi do promjena u kemijskim i fizikalnim svojstvima PDB-a i rezultira starenjem odnosno očvršćivanjem PDB-a [32]. Istodobno,



Slika 6. SEM mikrografi čestica PDB-a različite veličine i morfologije: a) pepeo s dna peći; b) leteći pepeo krupnije frakcije, c) finiji leteći pepeo

dolazi do povećanja mase suhog uzorka PDB-a tijekom njegova skladištenja.



Slika 7. Minimalne, maksimalne i srednje vrijednosti oksida u kemijskom sastavu različitih vrsta PDB-a [2, 20, 45]

To se može protumačiti kao snažna indikacija da je povećanje mase uzrokovano reakcijom CaO i H_2O kako bi se stvorio $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Dodatno, u PDB-u se također mogu pronaći različite komponente koje sadrže $(\text{OH})_2$ grupe (npr. ilit, kaolinit i dr.) ili kristalizacijsku vodu (npr. kalcijev silikat hidrat, gizmondit, gips, etringit i dr.) koji su posljedica hidratacije i hidroksilacije manje stabilnih komponenti [42], tako da i oni pridonose povećanju mase zbog kontakta PDB-a s vlagom ili vodom. Kod CFB ložišta nema značajnijeg povećanja mase suhog uzorka, što se pripisuje "razrijeđenosti" pepela povećanom količinom SiO_2 od kvarcnog pijeska iz samog ložišta.

Postoje istraživanja koja upozoravaju na to da je PDB hidrofilan i da njegove čestice bubre tijekom apsorpcije vode, što se događa istodobno s kemijskim reakcijama za vrijeme hidratacije oksida PDB-a [44]. Bilježi se povećanje volumena uslijed močenja (bubrenja) od 12,5 % u odnosu na izvorni volumen PDB-a. Pretpostavlja se da su za pojavu bubrenja odgovorni najvažniji minerali: kalcit, portlandit i kalcijev silikat [44]. Tijekom skladištenja smanjuje se pH-vrijednost PDB-a, iako se ne uočava nikakva značajna razlika u pH-vrijednosti PDB-a kad se radi o suhim uvjetima skladištenja, u odnosu na mokro skladištenje, bez obzira na količinu vode. Smanjenje pH-vrijednosti se bilježi tijekom prva četiri tjedna, a nakon toga je pH vrijednost konstantna i iznosi oko $\text{pH} = 12 - 13$ [32]. Vassilev i dr. [46] ističu da postoje određene vrste PDB-a koje su razlog za ozbiljnu zabrinutost u vezi s mogućim zagađenjem zraka, vode, tla i biljaka. Vidljivo je da postoje značajne razlike, naročito u udjelu teških metala ovisno o tome radi li se o pepelu

s dna peći i krupnijem (iz ciklona) ili finijem (iz elektrostatičkih filtara) letećem pepelu. Najveće su oscilacije kod hlapljivih teških metala kao što su cink, olovo i kadmij, čiji udio raste sa smanjenjem veličine čestica. Tablica 1. prikazuje podatke koji pokazuju da PDB može sadržavati zabrinjavajuće količine Ag, As, Ba, Cd, Cl, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, S, Sb, Se, Sn, Th, Tl, U, V i Zn. S obzirom na to da su čestice letećeg pepela nastalog od biomase lakše (nasipna gustoća im je između $101 - 830 \text{ kg/m}^3$) i sitnije (srednja veličina čestica uglavnom je manja od $10 - 100 \mu\text{m}$) u odnosu na leteći pepeo nastao izgaranjem ugljena, postoji povećan rizik za zdravlje i sigurnost ljudi tijekom prijevoza i rukovanja letećim pepelom drvene biomase zbog mogućeg udisanja sitnih čestica letećeg PDB-a koje mogu ući i biti zadržane duboko u plućnim alveolama [6, 39]. Izloženost sulfatima i finim česticama s aerodinamičnim promjerom manjim od $2,5 \mu\text{m}$ dokazano korelira s kardiopulmonarnom smrtnosti i smrtnosti od raka pluća [6]. Velik udio kadmija u nekim vrstama PDB-a također predstavlja potencijalni rizik za zdravlje, s obzirom na njegovu akumulaciju u bubrezima i djelovanju na gustoću kostiju [6]. U slučaju odlaganja, velik je problem također onečišćenje podzemnih i površinskih voda zbog izlučivanja teških metala iz PDB-a [25].

Upotreba PDB-a podrazumijeva logističke izazove za vlasnike i rukovoditelje energana na drvenu biomasu, kao i tvrtke koje prikupljaju pepeo od energana. Prikladno skladištenje svakako znači sprječavanje onečišćenja okoliša na mjestu skladištenja, ali i skladištenje koje neće značajno narušiti svojstva PDB-a prije njegova korištenja kao sekundarne sirovine. Načini skladištenja, odlaganja i/ili korištenja PDB-a ovise ponajprije o njegovom kemijskom sastavu i fizikalnim svojstvima, tako da se može reći da je utvrđivanje, kvantifikacija i karakterizacija kemijskog sastava PDB-a početni i najvažniji korak u utvrđivanju načina postupanja s PDB-om i njegove upotrebe [34, 46].

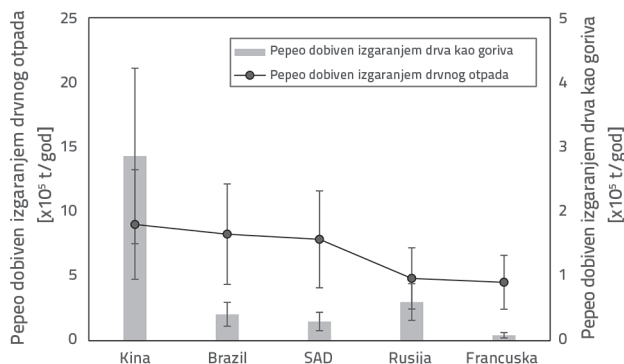
3.2. Procijenjene količine i sadašnja upotreba PDB-a u svijetu

Iako su u usporedbi s količinama pepela iz termoelektrana na ugljen, količine PDB-a znatno manje, vrlo je važno pronaći mogućnosti upotrebe proizvedenog PDB-a. S obzirom na dostupne podatke [25], smatra se da nekoliko najvećih zemalja korisnica drvene biomase može spaljivanjem cjelokupnog svog potencijala proizvesti količine PDB-a prikazane na slici 8. Budući trendovi korištenja biomase za proizvodnju energije nagovještavaju udvostručene količine PDB-a do 2020. godine,

Tablica 1. Udio teških metala u pepelu s dna peći i letećem pepelu [44]

Element	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Pepeo s dna peći	0,2 - 3	0,4 - 0,7	0 - 7	>60	15 - 300	<0,4	2500 - 5500	40-250	15 - 60	10 - 120	15 - 1000
Leteći pepeo	1 - 60	6 - 40	3 - 200	40 - 250	~200	0 - 1	6000 - 9000	20 - 100	40 - 1000	20 - 30	40 - 700

a na razini zemalja članica EU godišnje može nastati i do $15,5 \times 10^6$ tona pepela od biomase [33]. Ističe se i činjenica kako sadašnja praksa odlaganja PDB-a u Europi uzrokuje financijske i materijalne gubitke te predstavlja dodatno opterećenje za okoliš [43, 47-49].

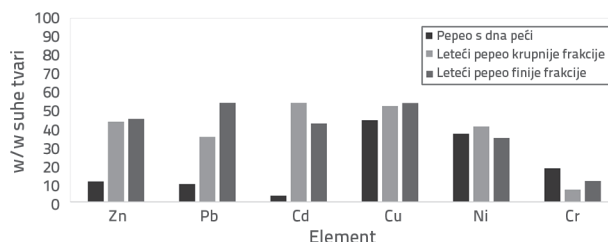


Slika 8. Procjena proizvedenih količina PDB-a uz pretpostavku korištenja cjelokupnog potencijala drvene biomase u spomenutim zemljama [25]

Budući da je PDB bogat hranjivim tvarima, uobičajeno se upotrebljava za gnojidbu i poboljšanje tla u Austriji, Švedskoj, Finskoj, Danskoj i Njemačkoj [32]. Iako je PDB koristan za poljoprivredu, postoji nekoliko problema koje pri tome treba razmotriti [50]. Leteći PDB je bogat kalijem, ali je većina dušika otpuštena u plinovitoj fazi. Dodatno, fosfor je prisutan u netopivom obliku, što znači da može proći i do nekoliko desetljeća prije nego postane dostupan biljkama. Leteći PDB je često bogat teškim metalima, pri čemu su koncentracije često veće od dopuštenih vrijednosti [32]. S druge strane, korištenje PDB s dna peći ima prednost samo u manjem udjelu teških metala, dok mu je nedostatak veći gubitak hranjivih tvari (ako se isključe obje frakcije letećeg pepela, samo se 40 - 60 % kalija, fosfora i mangana može održivo koristiti) [33]. Nadalje, pepeli proizvedeni u postrojenjima s ložištima s fluidiziranim slojem (BFB i CFB), obično imaju manje udjele hranjivih tvari i teških metala zbog velikog udjela silicijeva dioksida koji se nalazi u pijesku pomiješanom s PDB-om [33].

Treba naglasiti da je ekološko korištenje PDB-a primjenjivo samo za PDB proizveden od kemijski netretiranog drva (PDB iz kontaminirane drvene biomase kao što je otpadno drvo ne smije se koristiti za gnojidbu i poboljšanje svojstava tla) [34]. Održivo korištenje PDB-a u poljoprivredi znači da je potrebno zatvoriti prirodni ciklus, odnosno integrirati PDB u prirodni ciklus minerala (hranjivih tvari). Biedermann i Obernberger [34] su pokazali da je prirodni ciklus minerala kroz proces proizvodnje energije iz kemijski netretirane drvene biomase poremećen taloženjem teških metala u šumskim ekosustavima. Zbog velike količine teških metala koji bi poremetili prirodni ciklus minerala, nije moguće reciklirati cjelokupnu količinu PDB-a koji se proizvede u procesu izgaranja kore, drvene sječke i piljevine [34]. Najvažniji teški metali (s obzirom na utjecaj na okoliš) sadržani

u gorivu od biomase jesu cink i kadmij, a najčešće se nalaze u letećem pepelu, dok se hranjive tvari (kalij, mangan i fosfor) kao i kalcij pretežno nalaze u pepelu s dna peći. Razmatrajući udio teških metala i distribuciju mase u pojedinim frakcijama pepela, očigledno je da su hlapljivi teški metali najviše koncentrirani u finijoj frakciji letećeg pepela (slika 9).



Slika 9. Prosječna distribucija odabranih lako hlapljivih (Zn, Pb, Cd) i teško hlapljivih (Cu, Ni, Cr) teških metala među pojedinim frakcijama PDB-a dobivenih s ložišta s rešetkom [33]

3.3. Primjena PDB-a u građevinskoj industriji

U nedavnom je priopćenju [51] Europska komisija (EC) utvrdila da građevinski sektor ima važnu ulogu u provedbi strategije Europa 2020. za pametan, održiv i uključiv rast [52]. Kako bi se dosegli dugoročni ciljevi EU u pogledu smanjenja emisije stakleničkih plinova od 80 do 95 % i očuvanja prirodnih resursa, postoji ozbiljna potreba za inovacijama u održivoj gradnji, posebice materijalima na bazi cementa. Slijedom toga, upotreba pepela drvene biomase u građevinarstvu je ekološki motiviran izbor s ciljem smanjenja troškova odlaganja, ali i očuvanja prirodnih resursa i smanjenja emisija stakleničkih plinova. Shearerovo istraživanje [53] upućuje na mali udio silicijevog dioksida i aluminijevog oksida te ne veliki udio kalcijevog oksida u PDB-u u usporedbi s ugljenom i letećim pepelima dobivenim suspaljivanjem koji imaju velike razine silicijevog dioksida, srednje razine aluminijevog i male razine kalcijevog oksida. Vassilev i dr. [46] pokazuje da se minerali u PDB-u mogu podijeliti na aktivne (živo vapno, periklas, anhidrit, bazanit, kalcijevi silikati, Ca-Mg silikati i alumosilikati, staklo obogaćeno kalijem i dr.), poluaktivne (portlandit, brucit, gips, karbonati, minerali gline i liskuna, feldspati, željezni oksidi, staklo koje sadrži Ca, i dr.), pucolanske (staklo) i inertne ili neaktivne (kvarc, mulit, neki ugljeni). Takva podjela minerala PDB-a zasniva se na njihovim svojstvima s mineraloškom stajališta, pri čemu aktivni i poluaktivni minerali PDB-a tvore reaktivne tvari u kontaktu s vodom [46].

Očvršćivanje i vezivanje su rezultat formiranja novih i relativno stabilnih silikata, alumosilikata, sulfata, karbonata, hidrata i oksihidroksida koji sadrže molekule vode i/ili hidroksilnu skupinu. Ovi novonastali kristali i amorfni proizvodi vežu pucolanske i inertne minerale relativno brzo u ovakvom višekomponentnom sustavu. S druge strane, pucolanske reakcije PDB-a uglavnom su procesi upravljani difuzijom te se počinju događati u kasnijem dijelu procesa očvršćivanja [46]. Ovdje ukratko opisani složeni

procesi imaju zapravo vodeću ulogu u proizvodnji i primjeni građevnih materijala.

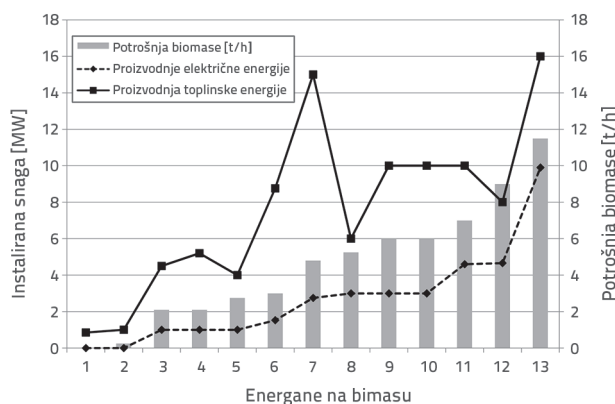
Budući da se kemijski sastav PDB-a (pepela s dna peći i letećeg pepela) razlikuje od pepela dobivenog izgaranjem ugljena [54, 55] i ne zadovoljava postojeće kriterije za primjenu letećeg pepela u cementu, (EN 450-1) [56], potrebna je detaljna karakterizacija PDB-a kako bi se odredio potencijal i prikladnost primjene PDB-a kao zamjene za dio cementa i/ili kao mineralnog dodatka u cementnim kompozitnim proizvodima.

Ovdje treba napomenuti da se pepeo od biomase može koristiti i koristi se u građevinskoj industriji i za druge namjene [46]: za blokove od silika kserogela kao toplinska izolacija, za sintezu geopolimera, samonivelirajuće mortove, posteljice cesta, kolničke konstrukcije, lagane (ekspandirane) agregate, lagane opeke, blokove, gipskartonske ploče, betonske blokove, čelijasti beton, opeku, veziva za materijale malih čvrstoća te asfalt i proizvode na bazi bitumena. Primjena PDB-a u proizvodnji betonskih proizvoda treba biti usklađena s Uredbom (EU) br. 305/2011 [57]. Uzimajući u obzir postojeće propise, primjena PDB-a moguća je kroz sustav 4 ocjene i provjere stalnosti svojstava, prema kojem izjavu o svojstvima bitnih značajki građevnih proizvoda sastavlja proizvođač. Proizvođač određuje vrstu proizvoda na temelju ispitivanja tipa, proračuna tipa, tabličnih vrijednosti ili opisne dokumentacije proizvoda te provodi kontrolu tvorničke proizvodnje [57]. Građevni proizvodi obuhvaćeni sustavom 4 primjerice su predgotovljeni betonski elementi za odvodnju i betonski opločnici.

4. Pepeo od drvene biomase u Hrvatskoj

Detaljna karakterizacija PDB-a nužni je korak pri utvrđivanju načina postupanja i korištenja PDB-a kao novog materijala u betonskoj industriji. Kao što je već spomenuto, postoji nekoliko različitih faktora koji utječu na svojstva i količine PDB-a. Prema tome, u sklopu projekta *TAREC² Transformacija pepela iz drvene biomase u građevne kompozite s dodanom vrijednošću* provedena je anketa s ciljem utvrđivanja tehnologije izgaranja, podrijetla biomase i količina PDB-a te utvrđivanja načina postupanja s njima. Anketu je ispunilo 13 ispitanika, predstavnika energana na drvenu biomasu s ukupno instaliranom snagom 35,435 MWe i 99,31 MWt, čime je pokriveno 72,8 % ukupno instalirane snage za proizvodnju električne i toplinske energije u energanama na drvenu biomasu u Hrvatskoj 2017. godine. S obzirom na vrstu i snagu postrojenja, prikupljeni odgovori odnose se na srednje uređaje za loženje snage od 1 MWe do 9,9 MWe za proizvodnju električne energije te male i srednje uređaje za loženje snage 0,85 MWt do 16 MWt za toplinsku energiju. Od toga su jedanaest energana kogeneracijska postrojenja koja proizvode i električnu i toplinsku energiju, a dvije su energane centralizirani toplinski sustavi za daljinsko grijanje. Na pitanje koja se vrsta biomase koristi u postrojenju, svi ispitanici su odgovorili da koriste čistu drvenu sječku, ali uz to 85 % ispitanika koristi i druge vrste drvene biomase kao drvenu sječku s nečistoćama (zemljom i kamenjem), ostatke od pridobivanja drva - zelenu sječku (drvenu sječku od

svježe oblovine i ostatke od proreda, uključujući granjevinu i vrhove), sječku iz cijelog drva (npr. drvenu sječku koja sadrži koru, granjevinu, iglice/lišće) te otpad drvene industrije (uključujući koru). Niti jedan od ispitanika ne upotrebljava ostatke iz poljoprivrede, zeljaste biljke (travu i korov) niti drvene pelete i brikete. Kao izvor drvene biomase, svi ispitanici koriste biomasu od kompanije u državnom vlasništvu (Hrvatske šume d.o.o.), a uz to još 61,5 % ispitanika koristi biomasu iz drvene industrije i/ili iz privatnih šuma. 38,5 % ispitanika navelo je da koristi sva tri izvora za dobivanje drvene biomase. Od vrsta drva koje se upotrebljava kao biomasa, najčešće su to bukva i hrast, potom grab, a u manjoj mjeri pojavljuju se topola i mješovito drvo te smreka, vrba i jela. Niti jedan od ispitanika ne upotrebljava tretiranu drvenu biomasu niti suizgaranje s fosilnim gorivima.



Slika 10. Potrošnja biomase po satu ovisno o instaliranoj snazi

Slika 10. prikazuje potrošnju biomase po satu ovisno o instaliranoj snazi. Prema odgovorima ispitanika utvrđeno je da prosječna potrošnja biomase iznosi 5 t/h. Rezultati ankete pokazali su da je kod srednjih postrojenja potrošnja biomase u granicama od 2 do 11,5 t/h te se potrošnja od 5t/h smatra prosjekom. Ovisno o postrojenju, održavanje se obavlja jedanput do triput godišnje i tada se obustavlja rad energane. Predmetna su postrojenja u pogonu prosječno 7580 radnih sati (približno 316 dana godišnje). Također je utvrđeno da 85 % energana na biomasu provjerava razinu vlage u biomasu kroz svoj sustav kontrole kvalitete. U prosjeku su vrijednosti udjela vlage u biomasu od 20 do 60 %.

Tehnologiju ložišta s izgaranjem na rešetki primjenjuje 69,2 % energana na biomasu, 23,1 % primjenjuje tehnologiju izgaranja u letu, a 7,7 % izgaranje u mješovitom fluidiziranom sloju (sa silikatnim pijeskom). Temperatura izgaranja može biti u rasponu od 500 do 1000 °C uz prosječnu temperaturu od 800 °C. Na temelju provedenog istraživanja, 77 % ispitanika smatra da je kvaliteta pepela konstantna tijekom godine, a temperatura izgaranja varira ovisno o vlažnosti i kvaliteti biomase.

Ukupna količina proizvedenog PDB-a u anketom obuhvaćenim energanama na biomasu iznosi 15.190 tona godišnje. Pepeo s dna peći čini 65 % ukupno proizvedenog pepela, dok finija frakcija letećeg pepela (iz elektrostatičkih ili vrećastih filtara) čini

Tablica 2. Procjena sadašnje i buduće godišnje proizvodnje PDB-a u Hrvatskoj

Procjena godišnje potrošnje drvene biomase	3,1 % udjela pepela (na osnovi provedene ankete)
819.820 t/godišnje	25.414 t/god
s obzirom na instaliranu snagu postrojenja od 56,709 MW _e u listopadu 2018.	
1.240.709 t/godišnje	38.461 t/god
s obzirom na ukupnu snagu postrojenja s kojima je Hrvatski operator tržišta energije (HROTE) sklopio ugovor o otkupu električne energije do veljače 2016. od 85,823 MW _e - procjena se zasniva na provedenim anketama	
1.530.000 t/godišnje	47.430 t/god
S obzirom na ukupni potencijal drvene biomase u Hrvatskoj	

22 %, a krupnija frakcija letećeg pepela (iz ciklonskog separatora) 13 % ukupne količine PDB-a. Ako se uzme u obzir prosječno radno vrijeme (7.580 sati) zajedno s izračunanim prosječnom potrošnjom od 5 tona na sat, u jednom postrojenju na biomasu troši se 37.900 tona drvene biomase godišnje. Prema tome, potreba 13 postrojenja na drvenu biomasu u Hrvatskoj procjenjuje se na 492.700 tona biomase, što je oko 1/3 procijenjenog potencijala tržišta drvene biomase u Hrvatskoj. Iz toga slijedi da se tijekom izgaranja 1 tona drvene biomase stvara 3,1 % PDB-a. PDB se u većini slučajeva (69 %) skladišti u zatvorenim spremnicima i nije u dodiru s oborinama, ali je u dodiru s vlagom iz zraka. 15 % PDB-a se hladi i prikuplja vodom u sustavima za mokro otpeljavanje, nakon čega se pohranjuje u spremnike, a 8 % postrojenja skladišti PDB u zatvorenim spremnicima, sprječavajući njegov kontakt s oborinama ili vlagom iz zraka, dok 8 % pohranjuje PDB u "velike vreće". Daljnje upravljanje proizvedenim PDB-om povjereno je ovlaštenim tvrtkama za gospodarenje otpadom u samo 39 % slučajeva. Ostali odlažu pepeo na vlastitim odlagalištima (23 %) ili njegovo prikupljanje prepuštaju tvrtkama koje upotrebljavaju pepeo u poljoprivredi (38 %).

Kontrola kvalitete PDB-a se provodi, ali bez uređenog sustava i uglavnom ovisi o vodstvu same energane. Kemijska analiza provodi se jednom godišnje, a količina teških metala utvrđuje se češće, do četiri puta godišnje. Bez obzira na dosadašnje upravljanje PDB-om, provedena anketa je pokazala da postoji opći interes da se PDB proglaši nusproizvodom i da se upotrebljava u industriji betona. Vlasnici energana na biomasu iskazali su spremnost uložiti određenu količinu sredstava kako bi se PDB mogao primijeniti u betonskoj industriji.

Na temelju podataka prikupljenih provođenjem ankete može se provesti ekstrapolacija za procjenu ukupne potrošnje drvene biomase u Republici Hrvatskoj (tablica 2.). Procjena se zasniva na instaliranoj snazi svih 29 aktivnih energana na biomasu (prema podacima iz listopada 2018.) kojima se dostigla ukupna potrošnja od 819.820 tona biomase godišnje, što je oko 54 % procijenjenog potencijala tržišta drvene biomase u Hrvatskoj. Nadalje, na temelju prosječne proizvodnje u iznosu od 3,1 % pepela, koja je utvrđena na temelju provedene ankete, procjenjuje se da ukupna količina PDB-a u postojećim energanama na biomasu u Hrvatskoj iznosi 25.414 tona godišnje. Od toga pepeo s dna peći čini 65 %

(16.519 t), finija frakcija letećeg pepela iz elektrostatičkog filtra ili vrećastog filtra 22 % (5.591 t), a krupnija frakcija letećeg pepela iz ciklonskog separatora čini 13 % (3.304 t). Na osnovi rezultata ankete procijenjen je i kapacitet u iznosu od 85.823 MWe koji obuhvaća postrojenja koja se upravo grade (ali još nisu u pogonu) ili su sklopljeni ugovori o kupnji električne energije s Hrvatskim operatorom tržišta energije d.o.o.. Također, količina proizvedenog PDB-a može se procijeniti i za slučaj kada bi se iskoristio sav potencijal tržišta drvene biomase u Hrvatskoj [58, 59], a količina PDB-a bi u tom slučaju iznosila 47.430 tona godišnje.

5. Zaključak

Pregledom stanja područja može se zaključiti da je, osim poljoprivrednih, potrebno analizirati i druge mogućnosti primjene PDB-a. Postoji značajna potreba za inovacijama u održivoj gradnji, posebno u materijalima na bazi cementa, kako bi se osigurali dugoročni ciljevi EU s naglaskom na smanjenje emisije stakleničkih plinova od 80 do 95 %, očuvanje prirodnih resursa i korištenje obnovljivih materijala.

Ankete provedene u sklopu istraživačkog projekta *TAREC² Transformacija pepela iz drvene biomase u građevne kompozite s dodanom vrijednošću* pružaju važne podatke za daljnje upravljanje PDB-om u betonskoj industriji. Na osnovi provedenih anketa utvrđeno je da se danas u Hrvatskoj proizvodi oko 25.414 tona PDB-a godišnje. Pri tome 65 % ukupno proizvedenog pepela čini pepeo s dna peći, 22 % čini leteći pepeo finije frakcije iz dimnjaka, a 13 % leteći pepeo krupnije frakcije iz dimnjaka. Upravljanje PDB-om povjereno je ovlaštenim tvrtkama za gospodarenje otpadom u samo 39 % slučajeva. Ostali pepeo odlaže se na vlastitim odlagalištima (23 %) ili ga prikupljaju tvrtke koje pepeo potom koriste u poljoprivredi (38 %). Kao posljedica povećanja broja novih energana do izražaja dolazi problem upravljanja PDB-om u Hrvatskoj. Optimistične povratne informacije dobivene od strane energana, kao i postojeće znanje o uporabi PDB-a u betonskoj industriji, čine temelj upravljanja PDB-om. Rezultati ovog istraživanja poslužit će za bolje razumijevanje i objašnjenje daljnje karakterizacije PDB-a, koja će se provoditi na lokalno dostupnim pepelima s aspekta mikroteksture, kemijskog i mineraloškog sastava i pucolanske aktivnosti kako

bi se utvrdila najprikladnija primjena PDB-a u betonu. Također, podaci se mogu koristiti za dugoročno predviđanje proizvodnje PDB-a i za razvoj strategija o upravljanju PDB-om u okviru održivosti.

Mogućnost korištenja PDB-a u Hrvatskoj kao sirovine u betonu upravo se istražuje u okviru projekta TAREC² s ciljem utvrđivanja potencijala i prikladnosti PDB-a kao zamjene cementa i/ili mineralnih dodataka u cementnim kompozitima. To uključuje karakterizaciju raspoloživih pepela drvene biomase, njihovu

kompatibilnost s cementom i drugim zamjenskim cementnim materijalima, kako bi se za svaki nusproizvod utvrdila najprikladnija primjena u industriji betona.

Zahvala

Ovaj je rad financirala Hrvatska zaklada za znanost projektom IP-06-2016-7701 "Transformacija pepela iz drvene biomase u građevne kompozite s dodanom vrijednošću - TAREC²"

LITERATURA

- [1] Demirbas, A.: Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues, *Progress in Energy and Combustion Science*, 31 (2005) 2, pp. 171-192, <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2005.02.002>
- [2] Heiniömö, J., Junginger, M.: Production and trading of biomass for energy - An overview of the global status, *Biomass and Bioenergy*, 33 (2009) 9, pp. 1310-1320, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.05.017>
- [3] Williams, A., Jones, J.M., Ma, L., Pourkashanian, M.: Pollutants from the combustion of solid biomass fuels, *Progress in Energy and Combustion Science*, 38 (2012) 2, pp. 113-137, <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2011.10.001>
- [4] Umamaheswaran, K., Batra, V.S.: Physico-chemical characterisation of Indian biomass ashes, *Fuel*, 87 (2008) 6, pp. 628-638, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.05.045>
- [5] Van Loo, S., Koppejan, J.: *The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*, Second edition, Earthscan, 2012.
- [6] Khan, A.A., de Jong, W., Jansens, P.J., Spliethoff, H.: Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies, *Fuel Processing Technology*, 90 (2009) 1, pp. 21-50, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.07.012>
- [7] Zhang, L., Champagne, P., Xu, C.: Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass, *Energy Conversion and Management*, 51 (2010) 5, pp. 969-982, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.11.038>
- [8] Saidur, R., Abdelaziz, E.A., Demirbas, A., Hossain, M.S., Mekhilef, S.: A review on biomass as a fuel for boilers, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (2011) 5, pp. 2262-2289, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.02.015>
- [9] Andrea Jordan, C., Akay, G.: Speciation and distribution of alkali, alkali earth metals and major ash forming elements during gasification of fuel cane bagasse, *Fuel*, 91(2012) 1, pp. 253-263, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.05.031>
- [10] Calderón, C., Gauthier, G., Jossart, J.M.: AEBIOM statistical report - European bioenergy outlook, Brussels, 2016.
- [11] European Commission: Commission staff working document - State of play on the sustainability of solid and gaseous biomass used for electricity, heating and cooling in the EU, SWD(2014) 259 final, Brussels, 2014.
- [12] Demirbaş, A.: Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals, *Energy Conversion and Management*, 42 (2001) 11, pp. 1357-1378, [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(00\)00137-0](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(00)00137-0)
- [13] McKendry, P.: Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, *Bioresource Technology*, 83 (2002) 1, pp. 37-46, [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3)
- [14] Naik, S., Goud, V.V., Rout, P.K., Jacobson, K., Dalai, A.K.: Characterization of Canadian biomass for alternative renewable biofuel, *Renewable Energy*, 35 (2010) 8, pp. 1624-1631. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.08.033>
- [15] Tamaki, Y., Mazza, G.: Measurement of structural carbohydrates, lignins, and micro-components of straw and shives: Effects of extractives, particle size and crop species, *Industrial Crops and Products*, 31 (2010) 3, pp. 534-541, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.02.004>
- [16] Zumerchik J.: *Macmillan encyclopedia of energy*, Macmillan Reference USA, New York, 2001.
- [17] Werther, J., Saenger, M., Hartge, E.U., Ogada, T., Siagi, Z.: Combustion of agricultural residues, *Progress in Energy and Combustion Science*, 26 (2000) 1, pp. 1-27, [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(99\)00005-2](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(99)00005-2)
- [18] Abbasi, T., Abbasi, S.A.: Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (2010) 3, pp. 919-937, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.11.006>
- [19] Chowdhury, S., Mishra, M., Suganya, O.: The incorporation of wood waste ash as a partial cement replacement material for making structural grade concrete: An overview, *Ain Shams Engineering Journal*, 6 (2015) 2, pp. 429-437, <https://doi.org/10.1016/j.asej.2014.11.005>
- [20] Cheah, C.B., Ramli, M.: The implementation of woodwaste ash as a partial cement replacement material in the production of structural grade concrete and mortar: An overview, *Resources, Conservation and Recycling*, 55 (2011) 7, pp. 669-685, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.02.002>
- [21] Loibnegger, T.: Smjernice za primjenu normi za goriva iz drvene biomase, eds. V. Šegon & Z. Benković, 2011.
- [22] Ban, C.C., Nordin, N.S.A., Ken, P.W., Ramli, M., Hoe, K.W.: The high volume reuse of hybrid biomass ash as a primary binder in cementless mortar block, *American Journal of Applied Sciences*, 11 (2014) 8, pp. 1369-1378, <https://doi.org/10.3844/ajassp.2014.1369.1378>
- [23] Campbell, A.G.: Recycling and disposing of wood ash, *Tappi Journal*, 73 (1990) 9, pp. 141-146
- [24] da Luz Garcia, M., Sousa-Coutinho, J.: Strength and durability of cement with forest waste bottom ash, *Construction and Building Materials*, 41 (2013), pp. 897-910, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.11.081>

- [25] James, A. K., Thring, R. W., Helle, S., Ghuman, H. S.: Ash management review-applications of biomass bottom ash, *Energies*, 5(2012)10, pp. 3856-3873, <https://doi.org/10.3390/en5103856>
- [26] Dimitriou, I., Rutz, D.: Kulture kratkih ophodnji: uzgoj, korištenje i održivost, *WIP Renewable Energies*, München, 2015.
- [27] Clarke, S., Preto, F.: Biomass Burn Characteristics, <http://www.omafra.gov.on.ca/english/engineer/facts/11-033.htm>, 01.02.2018.
- [28] Lončar, D., Krajačić, G., Vujanović, M.: Podrška developerima - primjeri najbolje prakse za kogeneraciju na drvenu biomasu, Zagreb, 2009.
- [29] BasisBioenergy Project, Basisbioenergy.eu projectresults, 01.02.2018.
- [30] Dragičević, V.: Optimizacija ložišta za izgaranje biomase, Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet, Rijeka, 2011.
- [31] Zagvozda, M., Dimter, S., Rukavina, T., Grubeša, I. N.: Possibilities of bioash application in road building, *Građevinar*, 70 (2018) 5, pp. 393-402, <https://doi.org/10.14256/JCE.2074.2017>.
- [32] Supancic, K., Obernberger, I., Kienzl, N., Arich, A.: Conversion and leaching characteristics of biomass ashes during outdoor storage - Results of laboratory tests, *Biomass and Bioenergy*, 61 (2014), pp. 211-226, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.12.014>
- [33] Obernberger, I., Supancic, K.: Possibilities of ash utilisation from biomass combustion plants, 17th European Biomass Conference & Exhibition, Hamburg, pp. 2373-2384, 2009.
- [34] Biedermann, F., Obernberger, I.: Ash-related Problems during Biomass Combustion and Possibilities for a Sustainable Ash Utilisation, International Conference "World Renewable Energy Congress" (WREC), Oxford, pp. 120-124, 2005.
- [35] Yin, C., Rosendahl, L.A., Kær, S.K.: Grate-firing of biomass for heat and power production, *Progress in Energy and Combustion Science*, 34 (2008) 6, pp. 725-754. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2008.05.002>
- [36] Modolo, R.C.E., Ferreira, V.M., Tarelho, L.A., Labrincha, J.A., Senff, L., Silva, L.: Mortar formulations with bottom ash from biomass combustion, *Construction and Building Materials*, 45 (2013), pp. 275-281, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.03.093>
- [37] CEN: CEN/TS 14961 - Solid biofuels, Fuel specifications and classes, CEN, 2005.
- [38] Francescato, V., Antonini, E., Zuccoli Bergomi, L.: Priručnik o gorivima iz drvene biomase, 2008.
- [39] Jenkins, B., Baxter, L., Miles, T., Miles, T.: Combustion properties of biomass, *Fuel Processing Technology*, 54 (1998) 1-3, pp. 17-46, [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(97\)00059-3](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(97)00059-3)
- [40] Livingston, W.R.: Biomass ash characteristics and behaviour in combustion systems, Glasgow, 2006.
- [41] Energy research Centre of the Netherlands: ECN Phyllis classification, Energy research Centre of the Netherlands, <https://www.ecn.nl/phyllis2>, 18.08.2017.
- [42] Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G.: An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification, *Fuel*, 105 (2013), pp. 40-76, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.041>
- [43] Ukrainczyk, N., Vrbos, N., Koenders, E.A.B.: Reuse of Woody Biomass Ash Waste in Cementitious Materials, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 30 (2016) 2, pp. 137-148, <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2015.2231>
- [44] Pitman, R.M.: Wood ash use in forestry-a review of the environmental impacts, *Forestry*, 79(2006)5, pp. 563-588, <https://doi.org/https://doi.org/10.1093/forestry/cpl041>
- [45] Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G.: An overview of the chemical composition of biomass, *Fuel*, 89 (2010) 5, pp. 913-933, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>
- [46] Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L. K., Vassileva, C.G.: An overview of the composition and application of biomass ash.: Part 2. Potential utilisation, technological and ecological advantages and challenges, *Fuel*, 105 (2013), pp. 19-39, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.10.001>
- [47] Doudart de la Grée, G.C.H., Florea, M.V.A., Keulen, A., Brouwers, H.J.H.: Contaminated biomass fly ashes - Characterization and treatment optimization for reuse as building materials, *Waste Management*, 49 (2016), pp. 96-109, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.12.023>
- [48] Van Eijk, R. J., Obernberger, I., Supancic, K.: Options for increased utilization of ash from biomass combustion and co-firing, Arnhem, 2012.
- [49] Berra, M., De Casa, G., Dell'Orso, M., Galeotti, L., Mangialardi, T., Paolini, A.E., Piga, L.: Reuse of Woody Biomass Fly Ash in Cement-Based Materials: Leaching Tests (Chapter), *Recycling of Biomass Ashes* (eds. Insam, H., Knapp, B.A.), Springer Berlin Heidelberg, pp. 133-146, Berlin, 2011.
- [50] Bisyplan, *The Bioenergy System Planners Handbook*, <http://bisyplan.bioenergy.eu/html-files-en/paragraphs/04-02-03.html>, 01.07.2017.
- [51] European Commission: Strategy for The Sustainable Competitiveness of the Construction Sector and its Enterprises, (COM (2012) 433 final, Brussels, 2012).
- [52] European Commission: Europe 2020 A strategy for smart, sustainable and inclusive growth, COM(2010) 2020 final, Brussels, 2014.
- [53] Shearer, C.R.: The productive reuse of coal, biomass and co-fired fly ash, Georgia Institute of Technology, 2014.
- [54] Janković, K., Bojović, D., Lončar, L., Stojanović, M., Antić, L.: Possibility of using bottom ash in precast concrete products, *Građevinar*, 70 (2018) 5, pp. 413-419, <https://doi.org/10.14256/JCE.1589.2016>
- [55] Skazlić, M., Pečur, I.B., Rosković, R.: Properties of self-compacting concrete with high fly-ash content, *Građevinar*, 60 (2008) 11, pp. 945-952.
- [56] The European Committee for Standardization: EN 450-1:2012 Flyash for concrete - Part 1: Definition, specifications and conformity criteria, 2012.
- [57] EU Office: Regulation of the European Parliament and of the Council of 9 March 2011 laying down harmonised conditions for the marketing of construction products and repealing Council Directive 89/106/EEC with EEA relevance, *Official Journal of the European Union*, 305 (2012), pp. 43-88.
- [58] Tomić, I.: Obnovljiva toplinska energija je ključ za energetska zaokret, *Hrvatske šume*, 202 (2013) 10, pp. 5-7.
- [59] Pavelić, I., Kuric, D.: Realizacija projekata i investicija u energetska postrojenja na drvenu biomasu, 8. Hrvatski dani biomase znanstveno - stručni skup, *Obnovljiva toplina: ključ za energetska zaokret*, Našice, 2013