

# Čvrsta biogoriva kao obnovljivi izvor energije

---

Lipovski, Maja

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:916196>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-11**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Maja Lipovski

ČVRSTA BIOGORIVA KAO OBNOVLJIVI IZVOR ENERGIJE  
SOLID BIOFUELS AS RENEWABLE ENERGY SOURCE

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Jelena Macan

Neposredni voditelj rada: dr. sc. Marija Trkmić, dipl. ing.

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Jelena Macan

prof. dr. sc. Juraj Šipušić

dr. sc. Fabio Faraguna, znan. sur.

Zagreb, srpanj 2017.

*Rad je u cijelosti izrađen u Centralnom kemijsko-tehnološkom laboratoriju tvrtke HEP – Proizvodnja d.o.o., pod neposrednim voditeljstvom dr. sc. Marije Trkmić, dipl. ing., voditeljice laboratorija.*

*Zahvaljujem se izv. prof. dr. sc. Jeleni Macan i dr. sc. Mariji Trkmić na pruženoj prilici za pisanje ovog rada.*

*Profesorici Macan zahvaljujem na stručnoj pomoći pri pisanju rada.*

*Dr. sc. Mariji Trkmić zahvaljujem na pristupačnosti, svim izvorima i pomoći pri izradi rada. Također, zahvaljujem ostalim djelatnicama CKTL-a na pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela rada.*

*Hvala mojoj obitelji i prijateljima, najviše Matiji, na potpori tijekom studiranja.*

## ***Sažetak***

U radu je prikazana karakterizacija drvene sječke kao čvrstog biogoriva koje se koristi za rad bioelektrana. Na uzorcima drvene sječke nakon odgovarajuće pripreme određivani su parametri: ukupna vlaga, sadržaj pepela, hlapivih tvari i klora, elementarna analiza (CHNS analiza), ogrjevna vrijednost, sadržaj elemenata u tragovima te temperatura tališta pepela. Sadržaj elemenata u tragovima određen je optičkom emisijskom spektrometrijom s pobudom u plazmi (ICP-OES) nakon razaranja uzoraka mikrovalnom digestijom uz HNO<sub>3</sub>.

Rezultati ispitivanja pokazali su da kvaliteta drvene sječke odgovara zahtjevima norme: HRN EN ISO 17225-4:2014 Čvrsta biogoriva – Specifikacije goriva i razredi – 4. dio: Klasifikacija drvene sječke.

**Ključne riječi:** *analiza sastava, ogrjevna vrijednost, biomasa, drvena sječka.*

## ***Summary***

This thesis paper describes characterization of woodchips as biomass fuel for biomass-fired cogeneration plants. After preparation of woodchips samples determination of many parameters has been carried out: moisture, ash, volatile matter and chlorine, elementary composition (CHNS analysis), calorific value, trace elements contents and ash melting behaviour. Content of trace elements in woodchips samples was determined with inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), after microwave digestion with HNO<sub>3</sub>.

The obtained data show that the quality property of used wood chips complies with the requirements of the standard: HRN EN ISO 17225-4: 2014 Solid biofuels – Fuel specifications and grades - Part 4: Graded woodchips.

**Keywords:** *content analysis, calorific value, biomass, woodchips.*

## **Sadržaj**

1. Uvod.....	1
2. Opći dio.....	2
2.1. Izvori energije.....	2
2.2. Biomasa .....	2
2.2.1. Fotosinteza .....	4
2.2.2. Načini energetske iskoristivosti biomase .....	5
2.2.3. Poljoprivredni i životinjski ostaci kao biogorivo .....	6
2.2.4. Otpad kao čvrsto biogorivo .....	7
2.3. Drvna biomasa .....	8
2.3.1. Osnovna svojstva drvne biomase .....	9
2.3.2. Ogrjevna vrijednost .....	9
2.3.3. Mokrina .....	10
2.3.4. Kemijski sastav .....	12
2.3.5. Gustoća drva.....	14
2.3.6. Brzina izgaranja drva .....	14
2.3.7. Utjecaj primjene drvne biomase na okoliš .....	15
2.3.8. Emisije koje nastaju pri izgaranju drvne biomase.....	17
2.3.9. Korištenje pepela nastalog izgaranjem drvne biomase .....	20
2.4. Stanje i trendovi primjene biomase u Hrvatskoj .....	21
2.4.1. Zakoni u Hrvatskoj i Nacionalni cilj .....	24
3. Eksperimentalni dio .....	25
3.1. Ispitna oprema .....	25
3.2. Opis mjerenja.....	26
3.2.1. Određivanje ukupne vlage.....	26
3.2.2. Priprema analitičkog uzorka i određivanje vlage u analitičkom uzorku .....	27
3.2.3. Određivanje nasipne gustoće.....	29

3.2.4.	Određivanje sadržaja pepela u čvrstim biogorivima .....	30
3.2.5.	Određivanje sadržaja hlapivih tvari.....	32
3.2.6.	Određivanje sadržaja CHN.....	33
3.2.7.	Određivanje sadržaja sumpora .....	34
3.2.8.	Određivanje ogrjevne vrijednosti .....	35
3.2.9.	Određivanje sadržaja ukupne žive.....	36
3.2.10.	Određivanje sporednih elemenata metodom induktivno spregnute plazme .....	37
3.2.11.	Određivanje tališta pepela metodom karakterističnih temperatura .....	38
3.2.12.	Određivanje sadržaja klora spektrometrom energetske disperzivne rendgenske fluorescencije (EDXRF) .....	39
3.2.13.	Određivanje sadržaja kisika.....	39
4.	Rezultati i rasprava .....	40
5.	Zaključak.....	43
6.	Literatura.....	44
7.	Životopis .....	46



## ***1. Uvod***

Aktualan problem 21. stoljeća čine globalno zatopljenje i staklenički plinovi te se na globalnoj razini čini sve da se ta pojava smanji što je više moguće. Čovječanstvo se sve više okreće obnovljivim izvorima energije, naročito čvrstim biogorivima kao što je drvena biomasa koja, iako se i ranije koristila, danas predstavlja zdrav izvor energije zbog svoje neutralnosti prema CO<sub>2</sub> koji je glavni uzročnik globalnog zatopljenja. Unatoč emisijama prisutnim tijekom izgaranja drvene biomase, ona je pogodnija za dobivanje električne i toplinske energije od fosilnih goriva. Jednako tako, iz drugih oblika čvrstih biogoriva kao što su žitarice te poljoprivredni i životinjski ostaci proizvode se biogoriva u tekućem i plinovitom obliku za pogon automobila, rad motora i općenito radi prilagođavanja svim ostalim sustavima u kojima se koriste fosilna goriva u cilju očuvanja planeta Zemlje. Komunalni otpad također se sve manje odlaže, a češće spaljuje i na taj način pretvara u korisne oblike energije čuvajući okoliš. Cilj ovog rada je upoznati čitatelja sa čvrstim biogorivima kao obnovljivim izvorima energije i zakonima provedenim za poticanje njihovog korištenja u Hrvatskoj i Europi te time podići svijest o očuvanju okoliša. Opisani su parametri koji se ispituju i postupci njihove analize. Eksperimentalni dio rada trebao bi pomoći bilo kome tko se bavi ovim područjem u poboljšanju kontrole kvalitete i energetske iskoristivosti biomase kao izvora energije. Čvrsta biogoriva energent su budućnosti, stoga ovaj rad potiče njihovo korištenje uz ostale obnovljive izvore energije.

## **2. Opći dio**

### **2.1. Izvori energije**

Izvori energije ili energenti su sredstva koja služe za pretvorbu energije, odnosno koja su sama neki oblik energije (npr. ugljen, prirodni plin, Sunce, vjetar itd.).

Izvori energije mogu se podijeliti na obnovljive i neobnovljive izvore, odnosno primarne i sekundarne energente (izvove).

Primarni energenti su oblici energije dobiveni izravno iz prirode, a u koje spadaju plin, nafta i naftni derivati i energija iz obnovljivih izvora (Sunce, vjetar, biomasa). Sekundarni energenti su izvori koji su raznim tehničkim postupcima pretvorbe dobiveni iz primarnih, čime se mijenjaju kemijska ili fizikalna svojstva. Ta promjena svojstava primarnih energenata nužna je jer se većina primarnih energenata ne može izravno iskorištavati.

Neobnovljivi izvori energije su oni čija je količina na Zemlji ograničena, a obuhvaćaju fosilne i nuklearne izvore kao što su ugljen, prirodni plin, nafta, uranij. Obnovljivi izvori energije na Zemlji su na raspolaganju u neograničenim količinama i u njih spadaju vjetar, voda, Sunce, biomasa. Iz obnovljivih izvora energije pretvorbom se dobivaju razni oblici konačne energije, najčešće toplinska i električna energija. [1]

### **2.2. Biomasa**

Biomasa je, prema članku 3. *Zakona o energiji* (NN 68/2001, 177/2004, 76/2007, 152/2008 i 127/2010), definirana kao 'biorazgradivi dio proizvoda, ostataka i otpadaka od poljoprivrede (uključivo s biljnim i životinjskim tvarima), šumarstva i drvne industrije, kao i biorazgradivi dijelovi komunalnog i industrijskog otpada čije je energetske korištenje dopušteno.' Dakle, biomasa je gorivo prirodnog porijekla koje je u potpunosti obnovljivo.

Biomasa se može podijeliti na dva osnovna načina:

1. prema porijeklu:

a) šumska ili drvena biomasa:

- ostaci i otpaci iz šumarstva i drvnoprerađivačke industrije
- proizvodi ciljanog uzgoja (brzorastuće drveće, odnosno tzv. energetske nasadi)

- b) nedrvna biomasa:
    - proizvodi ciljanog uzgoja (brzorastuće alge i trave)
    - ostaci i otpaci iz poljoprivrede
  - c) biomasa životinjskog porijekla:
    - životinjski otpad i ostaci
2. prema konačnom pojavnom obliku:
- kruta biomasa
  - bioplinovi
  - kapljevita biogoriva (alkohol, biodizel). [2]

U čvrstu biomasu se kao najčešći oblik ubrajaju drvo i drveni otpad nastao krčenjem šuma, u pilanama i u drvnoprerađivačkoj industriji. Slijedi ih trska kao potencijalno vrlo urodna energetska sirovina, slama, specijalne žitarice poput triticales (hibrid pšenice i raži). Od biljaka s visokim udjelom škroba i šećera kao što su kukuruz ili šećerna repa može se proizvesti bioalkohol, a od uljarica poput suncokreta moguće je dobiti tekuća biogoriva (biodizel). [3] Unatoč velikoj energetske iskoristivosti ne preporuča se ni najmanje korištenje prehrambenih biljki kao izvora goriva.

### 2.2.1. Fotosinteza

Reakcija fotosinteze bitna je za razumijevanje obnovljivosti energije biomase biljnog podrijetla jer se njome transformira energija Sunčevog zračenja u kemijsku energiju biljaka. Dakle, energija biomase zapravo je transformirana energija Sunca.

Fotosinteza je prirodni proces koji se odvija u biljkama pri čemu pod utjecajem Sunčeve svjetlosti od ugljikovog dioksida iz atmosfere i vode nastaju organski spojevi, a oslobađa se kisik. [2]

Proces fotosinteze vrlo je složen i sastoji se od niza reakcija, no s bioenergetskog gledišta može se prikazati izrazom:

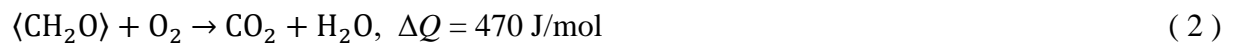


pri čemu je:

$\langle\text{CH}_2\text{O}\rangle$  simbolička oznaka za organsku tvar nastalu fotosintezom.

U lišću biljaka nalazi se klorofil koji apsorbira svjetlosnu energiju te djeluje kao fotokatalizator, stvarajući od ugljikovog dioksida i vode organske spojeve u biljci.

Osim fotosinteze, u biljkama se odvija i suprotna reakcija (fotorespiracija):

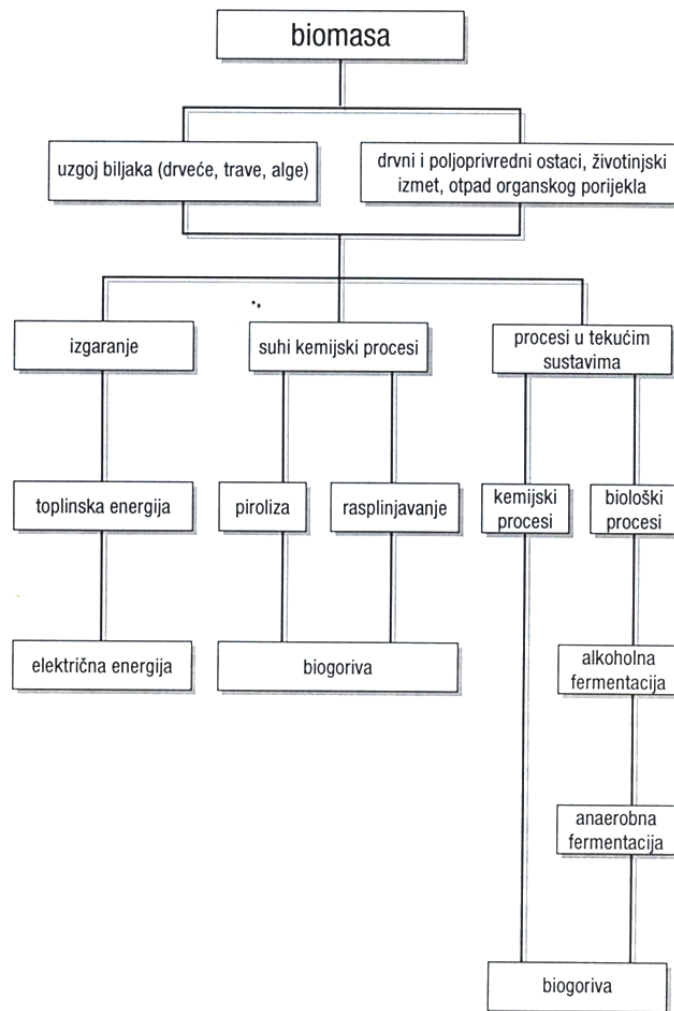


Energija dobivena takvim „disanjem“ koristi se za održavanje fizioloških procesa u biljci kada nema Sunčevog svjetla (noću), a i danju ako biljci treba mnogo energije.

Godišnje se na Zemlji fotosintezom proizvede oko  $2 \cdot 10^{11}$  t organske tvari što bi energetski iznosilo  $3 \cdot 10^{21}$  J. To je nekoliko puta više od današnjih svjetskih potreba za energijom. Iako se samo mali dio organske tvari može pretvoriti u energiju, proizvodnja biomase može se učiniti učinkovitijom, čime bi se povećali prinosi. [1]

### 2.2.2. Načini energetske iskoristivosti biomase

Biomasa se može izravno pretvarati u energiju izgaranjem i koristiti za proizvodnju potrošne tople vode za grijanje kućanstava, za industriju ili za dobivanje električne energije u termoelektranama. Osim izravne pretvorbe termokemijskim procesima biomasa se može pretvarati u velik broj krutih, tekućih ili plinovitih goriva i produkata biokemijskim procesima, kao što su fermentacija i anaerobna razgradnja. Tim procesima dobivaju se biogoriva alkohol, biodizel i bioplina koji se koriste za daljnju proizvodnju energije. Danas se najčešće koristi drvena biomasa nastala kao sporedni proizvod ili otpad. Svi načini primjene biomase prikazani su na slici 1. [1]



Slika1. Shema proizvodnje energije iz biomase [1]

### ***2.2.3. Poljoprivredni i životinjski ostaci kao biogorivo***

Poljoprivredna biomasa obuhvaća sve oblike biološke tvari koja nastaje prilikom proizvodnje i prerade sirovina biljnog i životinjskog podrijetla koji se iskorištavaju za proizvodnju energije.

Poljoprivrednu biomasu biljnog podrijetla čine biljni ostaci poput slame, kukuruzovine, ali i zrno, korijen i list biljke. Najveći dio biomase životinjskog podrijetla čini stajski gnoj, dok ostatak čine otpadci životinjskog podrijetla. Iz ovih sirovina moguće je dobiti niz tekućih i plinovitih proizvoda raznim procesima prerade, a iz biljnih ostataka u poljoprivredi danas se najviše proizvode peleti za uporabu u peći.

Bioplin nastaje anaerobnom razgradnjom sirovina biljnog i životinjskog podrijetla pri čemu nastaje smjesa metana, ugljikovog dioksida, vodika i ostalih plinova.

Etanol se proizvodi iz šećera, škroba ili celuloze fermentacijom, te se izdvaja destilacijom. Za proizvodnju metanola koriste se sirovine s visokim udjelom celuloze kao što je drvo i neki ostaci iz poljoprivrede procesom rasplinjavanja i sinteze metanola iz nastalog plinovitog međuprodukta.

Biodizel ili metil-ester dobiva se esterifikacijom biljnog ulja ili životinjske masti s metanolom u prisutnosti katalizatora.

Bioplin se koristi kao gorivo za proizvodnju električne i toplinske energije, a etanol, metanol i biodizel za izgaranje u motorima. [4]

#### **2.2.4. *Otpad kao čvrsto biogorivo***

Korištenje otpada kao biogoriva je regeneracija energije iz otpada. To je postupak koji se zasniva na toplinskoj, kemijskoj ili fizikalnoj pretvorbi materijala kako bi se ponovno proizveo materijal ili energija. Ona se primjenjuje samo na onu količinu otpada koju nije moguće smanjiti, ponovno upotrijebiti ili reciklirati.

Otpad se u energanama na otpad termički može obraditi postupcima spaljivanja, pirolize ili rasplinjavanja kojima je moguće iskoristiti energetske vrijednosti otpada za proizvodnju toplinske i električne energije. [5]

Otpad, tj. njegova organska komponenta izgaranjem (spaljivanjem) se prevodi u pepeo, dimne plinove te energiju. Pepeo se uglavnom sastoji od anorganskih sastojaka te može biti u obliku grudica ili lebdećih čestica koje mogu biti sadržane u dimnim plinovima. Dimni plinovi moraju se pročistiti od raznih plinovitih onečišćivala prije ispuštanja u atmosferu. [6]

Piroliza je brza termička degradacija tvari bez prisustva kisika koja rezultira tekućim, plinovitim i krutim produktima. Piroliza se odvija na nižim temperaturama nego što je to slučaj kod izgaranja i rasplinjavanja, a kao rezultat u plinu je manje onečišćivača poput teških metala pa će čišćenje dimnih plinova biti manje zahtjevno. [5]

Rasplinjavanje je postupak parcijalne termičke degradacije tvari u prisustvu kisika, ali s nedovoljnom količinom da bi gorivo u potpunosti oksidiralo. [5] Produkt reakcije je mješavina plinova, tzv. sintetski plin. Sintetski plin može se spaljivati, iskoristiti u postrojenjima za kogeneraciju ili se može upotrijebiti za sintezu različitih tekućih ugljikovodika. [6]

Termička obrada otpada može se koristiti za slijedeće vrste otpada:

- miješani komunalni otpad
- prethodno obrađeni komunalni ili drugi otpad
- opasni otpad
- mulj izdvojen iz komunalnog odvodnog sustava
- medicinski otpad.

Trenutno u Hrvatskoj ne postoji niti jedno postrojenje za energetske oporabe komunalnog otpada, dok u Europi postoji duga tradicija spaljivanja otpada. [5]

### 2.3. *Drvena biomasa*

Šumska ili drvena biomasa je ona koja potječe iz šumarstva i drvnoprerađivačke industrije, a dobiva se iz prirodnih ili novopodignutih (tzv. plantažnih) šuma, odnosno energetskih nasada. Ona je najčešći oblik biomase koji se energetski iskorištava i koji je kao izvor energije posve obnovljiv i uglavnom neutralan s obzirom na zahtjeve ravnotežom stakleničkih plinova. Drvena biomasa ujedno je i jedan od najvećih prirodnih, odnosno obnovljivih izvora energije.

Šumska biomasa se pojavljuje u četiri osnovna uporabna oblika:

- kao cjepanice
- kao sječka
- kao briketi
- kao peleti.

Cjepanice su veći, više ili manje pravilni komadi drvene biomase koji nastaju rezanjem i cijepanjem drvene sirovine, bez ikakve značajnije daljnje obrade osim sušenja. Sječka su komadići drvene biomase raznih dimenzija i oblika koji nastaju sječenjem i usitnjavanjem drvene sirovine. Briketi su geometrijski pravilni komadi prešane usitnjene drvene sirovine, u pravilu valjkastog oblika, odnosno kružnog poprečnog presjeka. Peleti su geometrijski pravilni komadići prešane usitnjene drvene sirovine, u pravilu valjkastog oblika ili poput tableta. Po obliku se može reći da se radi o vrlo malim briketima.

Svaki od ovih oblika drvene biomase ima definirane dimenzije, te sa njima i odgovarajuću primjenu (peći i kotlovi za grijanje obiteljskih kuća, stambenih i poslovnih zgrada, industrijske energane i termoenergetska postrojenja). Osim po dimenzijama razlikuju se i prema načinu obrade što značajno utječe na udio vlage, a time i ogrjevnu vrijednost te ukupnu energetska učinkovitost. [2]



### **2.3.1. Osnovna svojstva drvne biomase**

Osnovne su značajke pri primjeni šumske ili drvne biomase kao energenta jednake kao kod svakog goriva:

- kemijski sastav
- ogrjevna vrijednost
- temperatura samozapaljenja
- temperatura izgaranja
- fizikalna svojstva koja utječu na ogrjevnju vrijednost (npr. gustoća, mokrina i dr.)

Temeljna veličina za proračun energije iz određene količine drva jest njegova ogrjevna vrijednost. Najveći utjecaj na nju ima mokrina (vlažnost, udio vlage), potom kemijski sastav, gustoća i zdravost drva. Za hrvatsko podneblje i vrste drveća važno je za njegovu ogrjevnost utvrditi ubraja li se ono u listače ili četinjače, odnosno meko ili tvrdo drvo, jer je udio pojedinih sastojaka pri tome različit, a različita je i tvar koja se može koristiti kao gorivo. [1]

### **2.3.2. Ogrjevna vrijednost**

Ogrjevna vrijednost je najvažnija energetska značajka svakog goriva, pa tako i drvne biomase. Određuje se mjerenjem u kalorimetru, pri čemu zrak i gorivo moraju doći u prostor za izgaranje s istom temperaturom, a nastali produkti izgaranja moraju biti ohlađeni na istu temperaturu. U nastalim se produktima izgaranja vlaga može pojaviti u parovitom ili kapljevitom agregatnom stanju i, s obzirom na to da se specifične entalpije vode u kapljevitom i parovitom stanju razlikuju za toplinu isparavanja, razlikuju se i donja i gornja ogrjevna vrijednost.

Gornja ogrjevna vrijednost ( $H_g$ ,  $H_s$ ,  $H_o$ ) je ona količina topline koja nastaje potpunim izgaranjem jedinične količine nekog goriva, pri čemu se dimni plinovi ohlade na temperaturu 25 °C, a vlaga (voda) se iz njih izlučuje kao kondenzat.

Donja ogrjevna vrijednost ( $H_d$ ,  $H_i$ ,  $H_u$ ) je ona količina topline koja nastaje potpunim izgaranjem jedinične količine nekog goriva, pri čemu se dimni plinovi ohlade na temperaturu 25 °C, no vlaga u njima ostaje u parovitom stanju pa toplina kondenzacije vodene pare ostaje neiskorištena. [2]

U tablici 1. prikazani su iznosi ogrjevnih vrijednosti za različite oblike drvne biomase. Najveće vrijednosti ogrjevnih vrijednosti očekivano imaju peleti zbog obrade kojom se

povećava njihova gustoća, a samim time i energetska vrijednost. Piljevina je u suprotnosti peletima rastresiti materijal, i zbog toga joj je energetska gustoća puno niža od peleta.

Tablica 1. Udjeli vlage, ogrjevne vrijednosti, gustoća i energetska gustoća najčešćih oblika drvene biomase [2]

Oblik biomase	Parametri				
	Udio vlage $U$ , %	Gornja ogrjevna vrijednost $H_g$ , MJ/kg	Donja ogrjevna vrijednost $H_d$ , MJ/kg	Gustoća $\rho$ , kg/m <sup>3</sup>	Energetska gustoća, MJ/m <sup>3</sup>
Peleti	10	19,8	16,4	600	9840
Prosušena sječka od tvrdog drva	30	19,8	12,2	320	3900
Sječka od tvrdog drva	50	19,8	8,0	450	3600
Prosušena sječka od mekog drva	30	19,8	12,2	250	3050
Sječka od mekog drva	50	19,8	8,0	350	2800
Kora	50	20,2	8,2	320	2620
Piljevina	50	19,8	8,0	240	1920

### 2.3.3. Mokrina

Ogrjevna vrijednost drva ovisi o mokrini, odnosno mijenja se s njezinom promjenom – što je mokrina veća, ogrjevna vrijednost je manja.

Kako bi se povećala ogrjevna vrijednost drvene biomase provodi se postupak sušenja. Sušenje se provodi prvenstveno radi smanjivanja sadržaja vlage, no i u cilju sprečavanja biološkog razlaganja materijala kao posljedice dugotrajnog skladištenja. Zbog toga biomasa treba biti skladištena u odgovarajućim uvjetima kako bi joj sadržaj vlage ostao isti.

Mokrina biomase namijenjene za sustave grijanja kućanstva trebala bi iznositi do 30 %, odnosno kod primjene peći (zbog tehnoloških, ekonomskih i ekoloških razloga) 10– 30 %. Za proizvodnju peleta i briketa mokrina osušene drvene sirovine trebala bi biti manja od 10 %. [2]

Mokrina je omjer mase vode (vlage) i ukupne mase mokrog drva:

$$W = \frac{m_v}{m} \cdot 100 \% = \frac{m_v}{m_o + m_v} \cdot 100 \% \quad (3)$$

pri čemu su:

$W$  mokrina, %

$m$  masa vlažnog drva, kg

$m_v$  masa vode (vlage) u drvu, kg

$m_o$  masa suhog drva, kg

Mokri udio ili udio vlage u drvu je omjer mase vode (vlage) i mase suhog drva:

$$U = \frac{m_v}{m_o} \cdot 100 \% = \frac{W}{1-W} \quad (4)$$

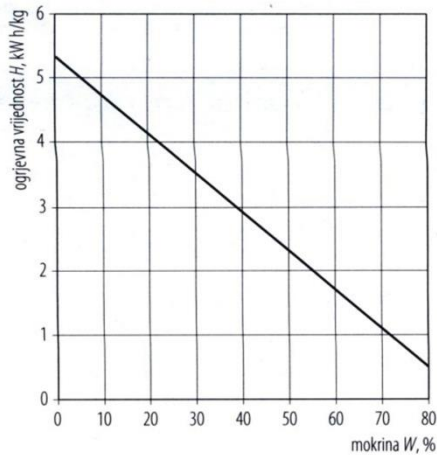
pri čemu je:

$U$  mokri udio (udio vlage u drvu), % [2]

U tablici 2. prikazano je stanje drva u ovisnosti o udjelu vlage, a na slici 2. promjena ogrjevne vrijednosti s mokrinom drva. Ta ovisnost je linearno padajuća s povećanjem udjela vlage u drvu.

Tablica 2. Stanja drva s obzirom na mokrinu [2]

Mokrina $W$ , %		Stanje drva	
$\geq 40$		Sirovo	
20– 40		Provelo	
8– 22	18– 22	Prosušeno	Brodosuho
	12– 18		Zrakosuho
	8– 12		Sobosuho
0		Posve suho drvo	



Slika 2. Ovisnost ogrjevne vrijednosti drva o mokrini [1]

#### 2.3.4. *Kemijski sastav*

Ovisno o vrsti, klimatskoj zoni u kojoj raste, zemljišnim uvjetima i drugim faktorima kemijski sastav drvne biomase je različit. U sastav biomase ulaze organske tvari poput celuloze, hemiceluloze, lignina, masti, škroba, voska, proteina i dr. Od anorganskih tvari pojavljuju se voda, minerali, razni metali. [7]

Kemijski sastav podrazumijeva udio određenih osnovnih gradivnih tvari u drvu, a ponajviše osnovnih elemenata: ugljika, vodika, kisika, sumpora i vode, dok se udjeli dušika, fosfora i raznih alkalijskih i drugih metala mogu zanemariti. [2]

Maseni udio ugljika u biomasi najveći je kao i kod svih vrsta goriva, a kreće se od 37–46 % kod poljoprivrednih ostataka do oko 50 % kod drveta.

Vodika u biomasi ima relativno malo, tek 5 do 6 %, no on zauzima značajno mjesto u energetske vrijednosti biomase.

Kisik kao element koji sam ne sagorijeva već pomaže gorenju i smanjuje temperature sagorijevanja u biomasi je prisutan u udjelu 33–45 %.

Sumpor je nepoželjan element u svim oblicima biogoriva jer se prilikom njegovog sagorijevanja stvara  $SO_2$  koji sa vodom stvara  $H_2SO_3$  i  $H_2SO_4$  koje svojim nagrizajućim djelovanjem mogu oštetiti sustav za izgaranje ili se emitirati u okoliš i tako pridonijeti efektu kiselih kiša. Sumpor je u biomasi prisutan tek u tragovima, no potrebno je kontrolirati njegove količine.

Mineralne tvari ne sagorijevaju, ali su podložne promjenama koje dovode do njihovog razlaganja i oksidacije čiji je produkt pepeo.

Pepeo stvara problem prljanja površina, a taljenjem pri višim temperaturama stvara čvrste obloge na površinama kotla, čime je otežan prijenos topline i samočišćenje. Također, lebdeći pepeo predstavlja problem za okoliš ako se ne zbrinjava na pravilan način. Pepeo se koristi u građevinarstvu pa je bitan i kemijski sastav samog pepela. [7]

Poznavajući kemijski sastav drva može se odrediti njegova ogrjevna vrijednost jednadžbom:

$$H_d = 33,9 \cdot w(C) + 117,0 \cdot \left( w(H) - \frac{w(O)}{8} + 10,5 \cdot w(S) - 2,5 \cdot w(W) \right) \quad (5)$$

pri čemu su:

$H_d$	donja ogrjevna vrijednost drva, MJ/kg
$w(C)$	maseni udio ugljika u sastavu drva, $\approx 0,496$ kg/kg
$w(H)$	maseni udio vodika u sastavu drva, $\approx 0,063$ kg/kg
$w(O)$	maseni udio kisika u sastavu drva, $\approx 0,441$ kg/kg
$w(S)$	maseni udio sumpora u sastavu drva
$w(W)$	maseni udio vode u sastavu drva. [2]

### **2.3.5. Gustoća drva**

Gustoća drva je također važan čimbenik njegove ogrjevne vrijednosti. Ona je kod određene vlažnosti odnos između mase i volumena tijela, a ovisi o poroznosti, udjelu tkiva i vlage u drvu.

Gustoća drva ovisi o njegovoj vlažnosti, pri čemu se razlikuju:

- gustoća kod drugih vlažnosti, npr. gustoća svježe posječenog drva
- gustoća zračno suhoga drva kod vlažnosti 12– 15 %
- gustoća drva u apsolutno suhom stanju kod vlažnosti 0 %. [8]

Gustoća drva varira u širokim rasponima, pa se tako donja granica apsolutno suhog drva kreće između 100 i 130 kg/m<sup>3</sup>, dok se gornja kreće između 1200 i 1400 kg/m<sup>3</sup>. [9]

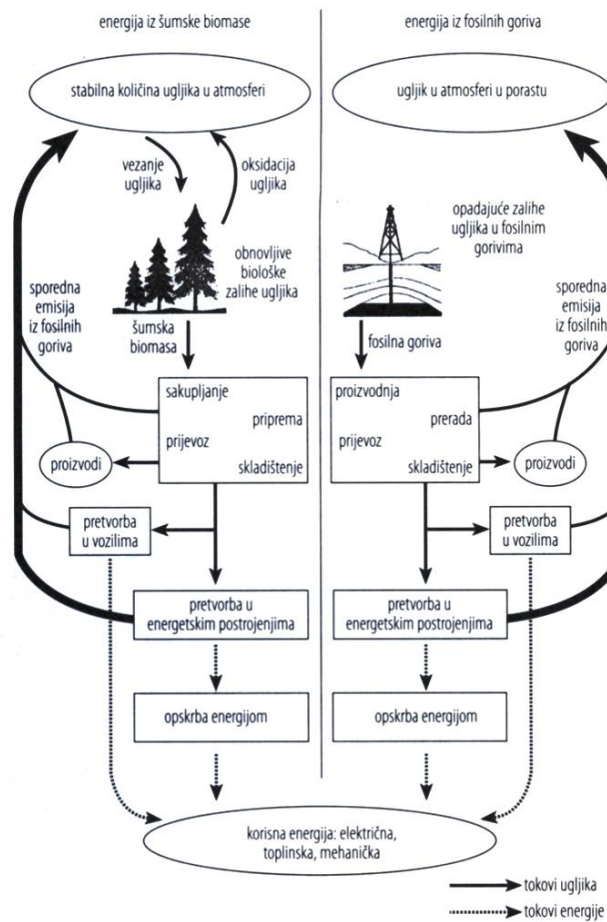
Za iskazivanje ogrjevne vrijednosti šumske biomase mogu se koristiti jedinice mase (kg) ili volumena (m<sup>3</sup>), odnosno ako se radi o cjepanicama, sječki, peletima i sl. jedinice iz šumarstva kao što su prostorni ili nasipni metar. [2]

### **2.3.6. Brzina izgaranja drva**

Za primjenu šumske biomase od nekog drva kao goriva bitno je i omogućava li se brzo ili sporo izgaranje, mali ili veliki plamen. Ovisno o zahtjevima koriste se različite vrste drva. Primjerice, ako je potreban plamen visoke temperature koji traje kratko, koristi se breza, joha ili topola, dok je za ložišta izvora topline sustava grijanja stambenih zgrada potrebno drvo čije izgaranje umjereno traje, odnosno koje nije ni previše brzo ni sporo, dok žar dugo traje, a takvi su npr. grab ili bukva. [2]

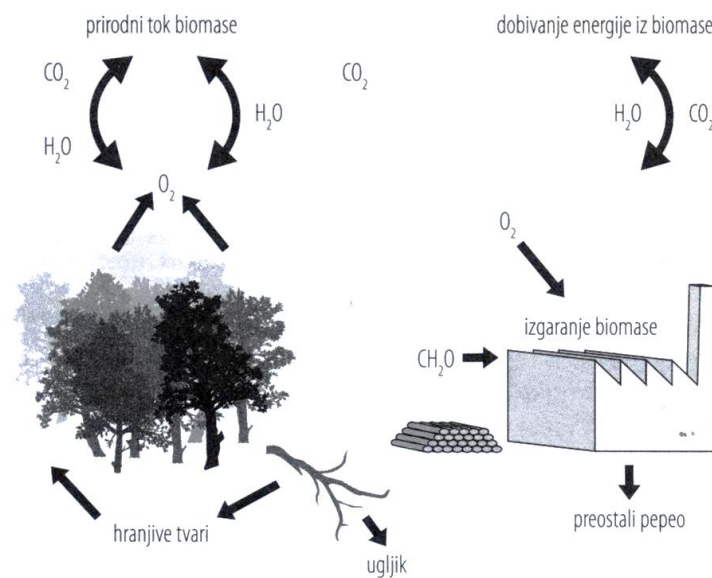
### 2.3.7. Utjecaj primjene drvene biomase na okoliš

Najvažniji utjecaj na okoliš imaju emisije koje nastaju pri izgaranju drvene biomase. Drvna biomasa se, s obzirom na emisije, u usporedbi sa fosilnim gorivima ne razlikuje jer u oba slučajima nastaje CO<sub>2</sub> u velikim količinama uz ostale štetne produkte izgaranja. No, te je emisije moguće i potrebno kontrolirati i smanjiti u što većoj mjeri. Na slici 3. prikazani su tokovi ugljika drvene biomase i fosilnih goriva. Kao veća razlika, i dobra strana biomase, može se spomenuti porast ugljikovog dioksida u atmosferi pri izgaranju fosilnih goriva, dok primjenom biomase ostaje stabilna količina ugljika u atmosferi jer biljke vežu nastali ugljik i koriste ga za svoj rast. Taj ciklus prikazan je na slici 4. [2]



Slika 3. Tokovi ugljika pri energetskom iskorištavanju drvene biomase i fosilnih goriva [2]

Gledajući samo emisiju CO<sub>2</sub> drvna biomasa je neutralna, ali samo pod pretpostavkom da se ponovno uzgoji ista količina drva. Naime, novozasađeno drveće uzgajano u svrhu dobivanja energije troši CO<sub>2</sub> dobiven izgaranjem na svoj rast i razvoj, čime se ne utječe na klimatske promjene. Unatoč tome što je drvna biomasa CO<sub>2</sub> neutralna, za nju se ne može reći da ne djeluje štetno na okoliš. Produkti izgaranja su i sumporovi te dušikovi oksidi koji nisu neutralni, a uz njih još nastaju i čestice kao što su čađa i pepeo. Tijekom uzgoja i skladištenja drvne biomase također dolazi do emisija, a da bi se drvna biomasa preradila, obradila i prevela potrebno je koristiti energiju dobivenu iz fosilnih goriva. U obzir se mora uzeti i starost šume, jer zrela šuma koja se ne sječe fotosintezom veže otprilike jednaku količinu CO<sub>2</sub> koliko ga i otpušta fotorespiracijom, za razliku od mlade šume. [2]



Slika 4. Prirodni ciklus ugljika i energije iz šumske biomase [2]

Od ostalih utjecaja primjene drvne biomase bitni su utjecaji na tlo, zbrinjavanje pepela nastalog izgaranjem, emisije pri pridobivanju, prijevozu i skladištenju biomase te buka iz energetske postrojenja na biomasu. [2]



### **2.3.8. Emisije koje nastaju pri izgaranju drvne biomase**

Izgaranje je proces oksidacije gorivih sastojaka pri čemu se u gorivu pohranjena kemijska energija oslobađa u obliku toplinske energije. Pri tome je osnovni cilj ostvariti što učinkovitije izgaranje kako bi se dobila veća količina topline. Kao proces izgaranja nastaju dimni plinovi i pepeo.

Potpuno izgaranje je ono kod kojeg svi izgorivi sastojci goriva potpuno oksidiraju stvarajući vodu, CO<sub>2</sub> i SO<sub>2</sub>.

Nepotpuno izgaranje je ono kod kojeg izgorivi sastojci samo djelomično izgaraju zbog smanjene količine kisika, pa su osim produkata nastalih potpunim izgaranjem prisutni i neki drugi. Osim smanjene količine kisika uzroci nepotpunog izgaranja su i preniske temperature izgaranja te prekratko zadržavanja gorive smjese u ložištu.

Emisije koje nastaju pri izgaranju šumske ili drvne biomase mogu se podijeliti u dvije osnovne skupine:

- emisije pri potpunom izgaranju
- emisije pri nepotpunom izgaranju.

Emisije pri potpunom izgaranju šumske biomase uglavnom obuhvaćaju ugljikov dioksid, dušikove okside (NO<sub>x</sub>), sumporove okside (SO<sub>x</sub>), klorovodike i čestice.

Ugljikov dioksid nastaje kao posljedica izgaranja organskih spojeva iz goriva. On je glavni produkt izgaranja bilo kojeg goriva i na njegove emisije ne može se utjecati.

Dušikovi oksidi, u koje se ubrajaju NO, NO<sub>2</sub> i N<sub>2</sub>O, nastaju najvećim dijelom kao posljedica izgaranja dušika iz goriva. Manjim dijelom nastaju iz zraka za izgaranje (tzv. termički NO<sub>x</sub>), i mogu se smanjiti snižavanjem temperatura u ložištu.

Sumporovi oksidi nastaju kao posljedica izgaranja raznih sumporovih spojeva prisutnih u šumskoj biomasi. U njih se ubrajaju SO<sub>2</sub> i SO<sub>3</sub>. Sumporovi oksidi štetni su najviše zbog nastajanja kiselih kiša.

Klorovodici nastaju kao posljedica izgaranja raznih klorinih spojeva kojih u drvnoj biomasi ima malo. Posljedično tome i emisije klorovodika su male.

Čestice koje nastaju kao posljedica potpunog izgaranja drvne biomase su lebdeći pepeo (čestice veće od 1 μm) i aerosoli ili tzv. inhalabilne čestice (čestice manje od 1 μm). One su najveći ekološki problem pri izgaranju drvne biomase. Aerosoli sadržavaju lakohlapive elemente i teške metale poput bakra, olova, kadmija, žive, arsena i kroma čime su štetniji od

lebdećeg pepela. Teški metali u drvenu biomasu dospijevaju iz tla ili onečišćavanjem pri procesima njezine prerade, obrade, prijevoza, rukovanja, skladištenja (npr. iz boje). Glavna mjera za smanjenje emisije čestica je filtriranje dimnih plinova.

Emisije pri nepotpunom izgaranju drvene biomase uglavnom obuhvaćaju ugljikov monoksid, čestice, dioksine i furane te razne druge plinovite tvari poput metana, amonijaka, policikličkih aromatskih ugljikovodika itd.

Ugljikov monoksid glavni je produkt nepotpunog izgaranja organskih spojeva iz goriva. Vrijednosti emisije CO pokazatelj su kvalitete procesa izgaranja, a bitno ih je pratiti zbog njegove otrovnosti.

Čestice koje nastaju kao posljedica nepotpunog izgaranja drvene biomase su čađa, čisti ugljik te kondenzirani teži ugljikovodici (katrani). Katrani predstavljaju problem zbog narušavanja ljudskog zdravlja.

Dioksini i furani nastaju ukoliko je u sastavu biomase koja nepotpuno izgara veći udio klornih spojeva. Vrlo su toksični za ljude i sve žive organizme. Njihove emisije iz neotpadne drvene biomase vrlo su male za razliku od otpadne biomase koja vrlo često može sadržavati veće količine raznih klornih spojeva koji su u nju dospjeli pri izradi tih drvnih proizvoda. Glavne mjere za smanjenje emisija dioksina i furana su postupci pročišćavanja dimnih plinova.

Emisije pri izgaranju drvene biomase mogu se smanjiti raznim tehničkim mjerama koje mogu biti primarne i sekundarne.

Primarnim mjerama utječe se na odvijanje procesa izgaranja, a najčešće podrazumijevaju:

- promjenu sastava goriva – s biomase se uklanjaju razna onečišćenja poput boje i zemlje ili se smanjuju udjeli pojedinih sastojaka
- smanjenje udjela vlage u gorivu – najjednostavniji i najčešće primjenjivan postupak
- izgaranje sa stupnjevitim dovođenjem zraka ili goriva – zrak se dovodi u dva ili tri stupnja, čime se poboljšava miješanje zapaljivog plina i zraka za izgaranje
- recirkulaciju dimnih plinova – dimni plinovi ponovno se vraćaju u ložište čime se smanjuje emisija NO<sub>x</sub>.

Sekundarne mjere obuhvaćaju postupke kojima se utječe na izvedbu ložišta i sustava za odvod dimnih plinova, a najčešće podrazumijevaju:

- smanjenje emisije  $\text{NO}_x$
- smanjenje emisije  $\text{SO}_x$
- smanjenje emisije čestica.

Smanjenje emisije  $\text{NO}_x$  izvodi se selektivnom katalitičkom i nekatalitičkom redukcijom. Postupak selektivne katalitičke redukcije odvija se uz dodavanje amonijaka (pri 220– 270 °C) ili uree (pri 400– 450 °C) uz prisutnost platine, titanijevog ili vanadijevog oksida kao katalizatora čime se uklanja  $\text{NO}_x$  prevođenjem u  $\text{N}_2$ . Selektivna nekatalitička redukcija odvija se uz dodatak amonijaka ili uree pri visokim temperaturama (840– 920 °C) bez prisutnosti katalizatora.

Emisije  $\text{SO}_x$  iz dimnih plinova izvode se mokrim i suhim odsumporavanjem. U postupku mokrog odsumporavanja dodaje se otopina vapnenca koja reagira sa  $\text{SO}_2$  dajući  $\text{CO}_2$  i  $\text{CaSO}_3$  koji se odvodi kao mulj. Suho odsumporavanje dimnih plinova izvodi se ubacivanjem fino raspršenih lužnatih materijala (vapnenac, hidratizirano vapno) u struju plinova te se produkti reakcije odvajaju na filtru.

Smanjenje emisije čestica izvodi se na više načina, ovisno o veličini čestica, učinkovitosti, protoku dimnih plinova, sastavu čestica itd. U velikim energetske postrojenjima najčešće se koriste gravitacijski taložnici, ciklonski i multiciklonski odvajajući, elektrostatski filtri, vrećasti filtri, mokri odvajajući s ispiranjem te filtri u sloju. [2]

### ***2.3.9. Korištenje pepela nastalog izgaranjem drvne biomase***

Lebdeći pepeo je ostatak nastao izgaranjem organskog materijala, a sastoji se od finih čestica koje se dižu zajedno s plinovima nastalim izgaranjem. To je anorganski materijal koji sadrži značajnu količinu  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a u prisutnosti vlage ima vezivna svojstva zbog čega spada u pucolanske materijale i koristi se u proizvodnji cementa. Fine se čestice pepela u industrijskim postrojenjima skupljaju odgovarajućim postupcima, izdvajaju i skladište zajedno s pepelom s dna te se koriste kao pucolanski materijali. Čak 43 % svog otpadnog pepela reciklira se na ovaj način. [10]

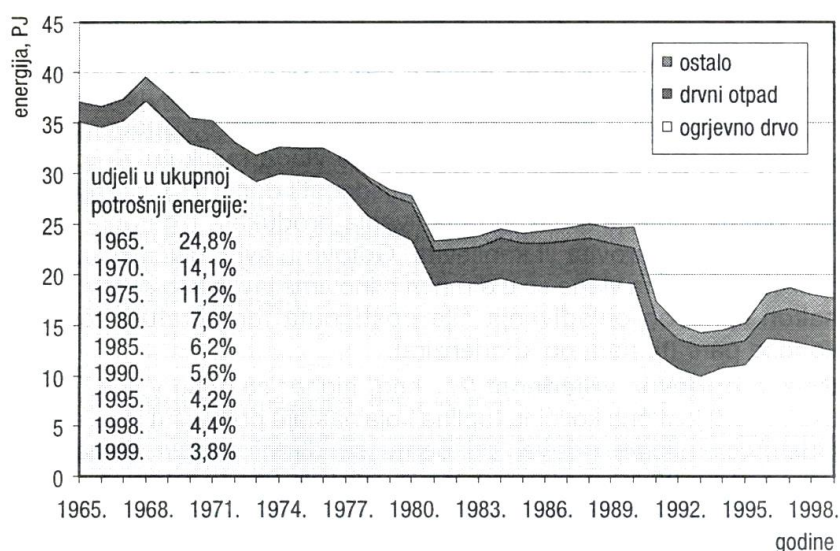
Lebdeći pepeo se u građevinarstvu koristi kao sredstvo za poboljšanje kvalitete očvrslog betona. Za lebdeće pepele u građevinarstvu bitne karakteristike su veličina čestica i kemijski sastav odnosno količina  $\text{SiO}_2$ . Uporabom lebdećih pepela smanjuje se sadržaj cementa u cementnom kompozitu što pridonosi smanjenju troškova i poboljšava se obradivost cementnih kompozita uz smanjenje potrebe za vodom. [11]

Uporaba lebdećeg pepela široka je pa se osim u građevinarstvu upotrebljava u stabilizaciji otpada, nestabilnog tla, u poljoprivredi kao gnojivo, za smanjenje temperatura ledišta vodenih površina i svakodnevnim proizvodima kao što je kozmetika ili dijelovi automobila. [10]

## 2.4. Stanje i trendovi primjene biomase u Hrvatskoj

Energetsko iskorištavanje šumske biomase u Hrvatskoj je još 1960. godine pokrivalo čak četvrtinu ukupnih potreba za energijom što je prikazano na slici 4., no danas je njezin udio smanjen. S jedne strane razlog tome su sve veća uporaba drugih energenata, prije svega prirodnog plina i loživog ulja, čija je primjena jednostavnija, no treba spomenuti i nisku ekološku svijest stanovništva. Iako biomasa ima znatne prednosti u razvoju, očuvanju okoliša, održivosti i nižoj cijeni, stanovništvo i dalje daje prednost neobnovljivim fosilnim gorivima, ostavljajući tako neiskorišten znatan prirodan potencijal. To je osobito vidljivo kada se današnje stanje uspoređi s nekim europskim zemljama koje su po svojim značajkama slične Hrvatskoj. Također, energija iz drva u Hrvatskoj se većinom proizvodi na tradicionalan način, pri čemu se koriste energetske neučinkovite tehnologije. U budućnosti se očekuje povećani interes za upotrebu biomase zbog porasta potreba industrije za jeftinom energijom, a biomasa je upravo to. [2, 7, 12]

Na slici 5. prikazana je primjena biomase za razdoblje 1965.–1998. U 1990. zabilježen je velik pad u energetske primjeni biomase na čak 5,6 %, no ona nakon stupanja na snagu Kyotskog protokola u Hrvatskoj u 2007. godini polako počinje rasti. Glavna značajka Kyotskog protokola je postavljanje obvezujućih ciljeva za smanjenje emisije stakleničkih plinova (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, SF<sub>6</sub>, fluorougljikovodike te perfluorirane spojeve). [13]



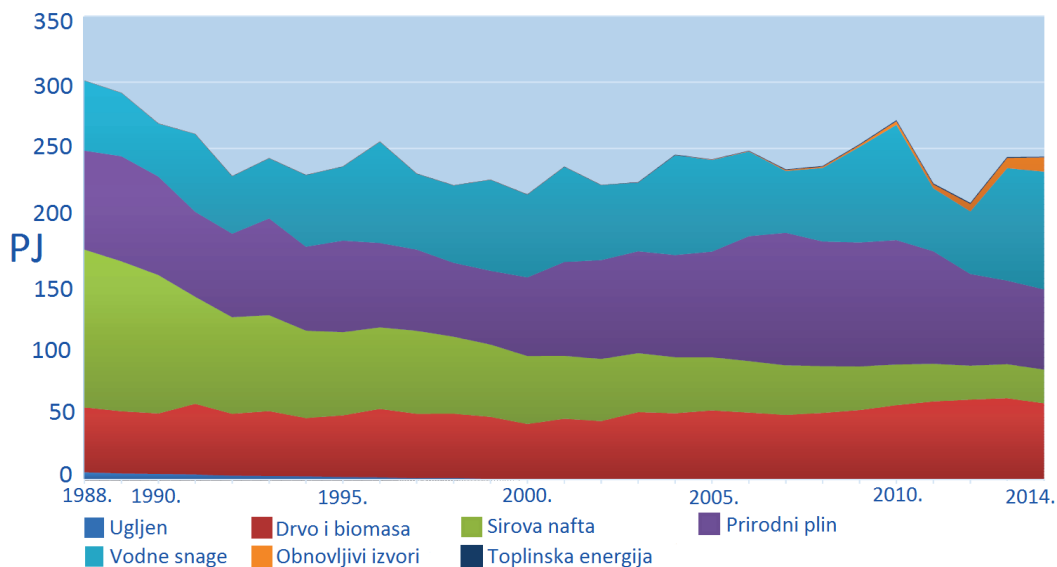
Slika 5. Povijesni pregled primjene biomase za proizvodnju energije u Hrvatskoj (1965. – 1998.) [1]

Hrvatska ima velike potencijale za iskorištavanje biomase. Naime, površina šumskog zemljišta u Hrvatskoj iznosi 2580 000 ha, od čega je površina pod šumama, odnosno obrasla šumska površina 2377 000 ha, što čini oko 42 % kopnene površine Hrvatske. Pri tome na šume u državnom vlasništvu otpada 77 % ili gotovo dva milijuna hektara, a na privatne šume 23 % ili 593 027 ha. [2] U Tablici 3. dan je prikaz raspoložive drvene biomase u Hrvatskoj u 2011. godini. Te godine energetske potencijal raspoložive drvene biomase iznosio je 70,56 PJ, dok se iz cjelokupne biomase (uz drvo tu su i poljoprivredni i životinjski ostaci) proizvelo tek nešto više od 50 PJ energije (slika 6.). Dakle, samo drvene biomase te godine bilo je više na raspolaganju nego ukupno proizvedene energije iz biomase, što znači da Hrvatska ima puno više ukupne biomase na raspolaganju, no ne koristi njen puni potencijal.

Tablica 3. Raspoloživa drvena biomasa za iskorištavanje u energetske svrhe u Hrvatskoj (podaci iz 2011) [2]

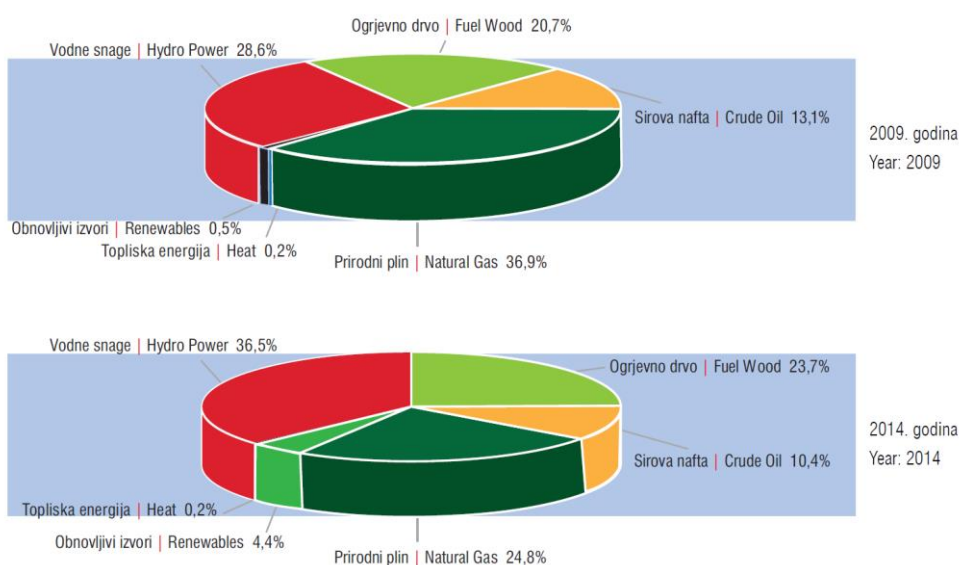
Oblik drvene biomase	Količine, mil. m <sup>3</sup> godišnje	Energetski potencijal, PJ
Drvo	1,89	24,33
Drvni otpaci	0,7	8,65
Kora	0,21	2,01
Ostaci iz drvnoprerađivačke industrije	1,39	17,89
Drvena biomasa iz djelatnosti Hrvatskih voda, Hrvatskih cesta i HEP-a	0,4	4,8
Energetski nasadi	1,0	12,88
Ukupno	5,59	70,56

Na slici 6. prikazana je ukupna proizvodnja primarne energije u Hrvatskoj za razdoblje 1988. – 2014. U 2014. najveće povećanje proizvodnje ostvareno je za obnovljive izvore energije među kojima su i bioplin i tekuća biogoriva u iznosu 38,8 %, no uz proizvodnju sirove nafte i bioplina smanjena je i proizvodnja ogrjevnog drveta i ostale biomase za 6,2 %. U razdoblju 2009. – 2014. zabilježen je rast proizvodnje ogrjevnog drva i biomase za 1,9 %.



Slika 6. Proizvodnja primarne energije u Hrvatskoj za razdoblje od 1988.– 2014. [14]

Na slici 7. prikazani su udjeli pojedinih oblika energije u ukupnoj proizvodnji primarne energije u 2009. i 2014. godini. Udio ogrjevnog drva i krute biomase povećan je sa 20,7 % na 23,7 %. Iz tih podataka vidljivo je da se Hrvatska polako okreće obnovljivim izvorima energije, prije svega ostalim obnovljivim izvorima (vjetar, voda, Sunce), no povećala se i proizvodnja krute biomase. Jedan od razloga jest i Europska direktiva koja svojim članicama nalaže održiv rast i očuvanje okoliša.



Slika 7. Udjeli u proizvodnji primarne energije u 2009. i 2014. godini [14]

#### **2.4.1. Zakoni u Hrvatskoj i Nacionalni cilj**

Jedna od Europskih inicijativa jest održiv rast koji se vodi tzv. ekonomijom s niskom razinom ugljika (engl. *low-carbon economy*) koja učinkovito i održivo koristi energetske izvore. Prema *Nacionalnom cilju korištenja energije iz obnovljivih izvora* u ukupnoj neposrednoj potrošnji energije u državama članicama Europske Unije u 2020. godini udio obnovljivih izvora energije mora biti najmanje 20 % u odnosu na 1990. godinu. Shodno tome Hrvatski sabor u rujnu 2015. godine izglasao je *Zakon o obnovljivim izvorima energije i visokoučinkovitoj kogeneraciji* kojim se potiče proizvodnja i potrošnja električne energije proizvedene u proizvodnim postrojenjima koja koriste obnovljive izvore energije i visokoučinkovitu kogeneraciju. Zakon nalaže šire korištenje prirodnih resursa Hrvatske, dugoročno smanjenje ovisnosti o uvozu energenata, učinkovito korištenje energije i smanjenje utjecaja uporabe fosilnih goriva na okoliš. Povećanjem uporabe obnovljivih izvora energije razvija se poduzetništvo u energetici i drugim djelatnostima i potiče razvoj novih tehnologija, što je u interesu Republike Hrvatske. Prema Zakonu, Hrvatska je dužna Europskoj komisiji podnijeti izvješće o napretku u poticanju i uporabi energije iz obnovljivih izvora. [15, 16]

Nadalje, uvođenjem *Tarifnog sustava* za proizvodnju električne energije iz obnovljivih izvora energije i kogeneracije (istovremene proizvodnje električne i toplinske energije u jedinstvenom procesu) Hrvatska potiče proizvođače električne energije za korištenjem obnovljivih izvora energije. Jedan od njih je HEP koji će tijekom 2017. godine pustiti u rad dvije bioelektrane-toplane, BE-TO Osijek i BE-TO Sisak, koje kao energent koriste šumsku biomasu. [17]



### **3. Eksperimentalni dio**

Sva ispitivanja provedena su na uzorku drvene sječke koja se koristi kao gorivo za izgaranje u bioelektranama. Uzorkovanje drvene sječke provedeno je sukladno normi HRN EN ISO 18135:2017– Čvrsta biogoriva – Uzorkovanje.

Za provjeru ponovljivosti ispitnih metoda koriste se kontrolni uzorci koji se mjere s realnim uzorcima, a njihovi se rezultati upisuju u kontrolne dijagrame svake ispitne metode. Na taj način provodi se osiguranje kvalitete ispitnih metoda u laboratoriju.

Sva provedena mjerenja rađena su na analitičkom uzorku. Za preračunavanje na ostale osnove koriste se izrazi navedeni u normi HRN EN ISO 16993:2015 Čvrsta biogoriva- Preračunavanje analitičkih rezultata na različite osnove. U ispitnom izvještaju rezultati ispitivanja se izražavaju na suho i dostavno stanje.

#### **3.1. Ispitna oprema**

- Kontejner za određivanje nasipne gustoće s priborom (1 greda, 1 ploča), Bioenergy GmbH
- Mlin za čvrsta biogoriva, SM100 rostfrei, RETSCH GmbH
- Analizator Truspec CHN 360-100-400, LECO Corporation
- Analizator sumpora Truspec, LECO Corporation
- Automatski kalorimetar IKA C 2000 basic, IKA-Werke GmbH & CO. KG
- Analizator žive SMS 100, PerkinElmer Inc.
- Uređaj za mikrovalnu digestiju Multiwave PRO Rotor 8 NXF100, Anton Paar GmbH
- Uređaj za ultračistu vodu, NIRO-VV-UV-UF, Nirosta d.o.o.
- ICP-OES emisijski spektrometar ICPE-9000, Shimadzu Corporation
- Uređaj za određivanje tališta pepela AF700, LECO Corporation
- Ručna hidraulička preša Atlas Manual 25T GS25011, Specac Limited
- Spektrometar energijski razlučujuće rendgenske fluorescencije (EDXRF) Nex CG, Rigaku Corporation

## 3.2. Opis mjerenja

### 3.2.1. Određivanje ukupne vlage [18]

Za određivanje ukupne vlage čvrstih biogoriva (peleti, drvena sječka) potrebno je najprije svu količinu dostavljenog materijala razdijeliti tehnikom četvrtanja, laboratorijskim razdjelnikom čvrstih uzoraka (Riffelteiler 75, Retsch GmbH). Od tako dobivenog reprezentativnog uzorka priprema se uzorak za vaganje i sušenje ukupne količine 300– 500 g, ovisno o vrsti (briketi, peleti, šumska biomasa, drvena sječka ili slično).

Za sve vrste čvrstih biogoriva potrebno je suhu i čistu posudu odgovarajućih dimenzija (na površini 1 cm<sup>2</sup> suši se 1 g uzorka) prethodno izvagati s točnošću na 0,1 g. Zatim se važe masa uzorka. U slučaju da je na pakiranju zaostala vidljiva količina vlage potrebno je prije vaganja dostavljeno pakiranje zajedno s materijalom dobro protresti. Druga istovrsna (referentna) posuda izvaže se paralelno čista i prazna, kako bi se na kraju sušenja korigirala vrijednost sadržaja vlage koju sadrži takva posuda s uzorkom. Nakon vaganja na okolišnoj temperaturi, posuda s uzorkom i referentna posuda premjeste se u prethodno zagrijan sušionik temperature  $105 \pm 2$  °C. Čvrsta biogoriva treba sušiti sve dok postotak gubitka mase mjeren u intervalima od 1 sat bude manji od 0,2 mas.%/h. Posudu s uzorkom treba izvagati brzo, unutar 10– 15 sekundi, dok je vruća, kako bi se izbjegla apsorpcija vlage, pazeći pritom da posuda ne dotiče postolje vage. Potrebno je na postolje vage postaviti termootpornu podlogu, npr. pluteni podložak ili slično. Ukupna vlaga određena je kao srednja vrijednost dva mjerenja.



Slika 8. Sušionik za određivanje ukupne vlage drvene sječke

Ukupna vlaga čvrstog biogoriva računa se prema izrazu:

$$M_{ar} = \frac{(m_2 - m_3) - (m_4 - m_5)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad (6)$$

gdje je:

$M_{ar}$	ukupna vlaga čvrstog biogoriva, mas. %
$m_1$	masa prazne posude, g
$m_2$	masa posude i uzorka prije sušenja, g
$m_3$	masa posude i uzorka poslije sušenja, g
$m_4$	masa referentne posude na okolišnoj temperaturi prije sušenja, g
$m_5$	masa referentne posude dok je još vruća poslije sušenja, g.

### 3.2.2. Priprema analitičkog uzorka i određivanje vlage u analitičkom uzorku [19]

Nakon što je određena ukupna vlaga, osušeni uzorak čvrstog biogoriva usitni se u mlinu s otvorom sita < 1mm da bi se dobio analitički uzorak.



Slika 9. Oprema za pripremu uzorka čvrstih biogoriva za analizu

Kako je samljeveni uzorak jako higroskopan, vlagu u analitičkom uzorku poželjno je odrediti odmah nakon usitnjavanja u mlinu, kako bi se izbjegli dodatni utjecaji okoliša na ukupni sadržaj vlage. Vlaga u analitičkom uzorku određuje se i paralelno s drugim analizama, ako mjereni parametri, npr. kalorična vrijednost, sadržaj ugljika, dušika, pepela, nisu određeni na dan pripreme analitičkog uzorka.

Reprezentativni uzorak čvrstog biogoriva, količine približno 100– 125 g, izmiješa se prije vaganja protresanjem metalnim kuglicama.

Staklene posudice s brušenim čepom suše se 60 minuta u termostatu prethodno zagrijanom na  $105 \pm 2$  °C, do konstantne mase, te ohlade na sobnu temperaturu u eksikatoru do 15 min. U prethodno izvaganu i tariranu staklenu posudicu odvagane se 1 g uzorka s preciznošću  $\pm 0,1$  mg, posudica se zatvori i izvaže.

Posudice s uzorkom se na metalnom podlošku prenesu u termostat prethodno zagrijan na temperaturu  $105 \pm 2$  °C, gdje im se skine poklopac i suše do konstantne mase (definirano kao promjena u masi ne veća od 1 mg tijekom perioda sušenja 60 minuta). Empirijski je utvrđeno da očekivano vrijeme sušenja traje do 3 sata.

Poslije sušenja posudice se zatvore poklopcem i premjeste u eksikator gdje se hlade do okolišne temperature. Nakon toga se važu s preciznošću 0,1 mg. Za svako rukovanje posudicama treba koristiti pincete, a kako je uzorak čvrstog biogoriva higroskopan, jako je važno vagati posudice odmah nakon što su ohlađene do okolišne temperature. Vlaga u analitičkom uzorku određena je kao srednja vrijednost dva mjerenja.



Slika 10. Određivanje vlage analitičkog uzorka

Vlaga u analitičkom uzorku računa se prema izrazu:

$$M_{ad} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (7)$$

gdje je:

$M_{ad}$	vlaga u analitičkom uzorku, mas. %
$m_1$	masa prazne posudice i poklopca, g
$m_2$	masa posudice i poklopca + uzorak prije sušenja, g
$m_3$	masa posudice i poklopca + uzorak poslije sušenja, g.

### 3.2.3. *Određivanje nasipne gustoće* [20]

Određivanje volumena posude:

Izvaže se prazna posuda, zatim se napuni do vrha vodom temperature 10– 20 °C uz dodatak nekoliko kapi tekućeg sapuna. Napunjena posuda se ponovno izvaže i izračuna se volumen posude, uzimajući da je gustoća vode 1 kg/dm<sup>3</sup>.

Određivanje nasipne gustoće:

1. Prazna i suha posuda se izvaže i postavi na drvenu dasku. Napuni se uzorkom čvrstog biogoriva tako da visina uzorka bude u obliku stošca iznad vrha posude.
2. Posuda s uzorkom se digne na visinu 15 cm i pusti, pazeći da posuda na dasku pada vertikalno, da ne dođe do suvišnog prosipanja uzorka. Postupak dizanja i padanja potrebno je ponoviti još dva puta.
3. Posuda se nadopuni s uzorkom do vrha, te koristeći drvenu gredu ukloni se suvišak uzorka. Potrebno je gredom prijeći dva puta preko ruba posude.
4. posuda s uzorkom se izvaže i izračuna se masa čvrstog biogoriva u posudi.

Nasipna gustoća na dostavnom stanju uzorka računa se prema izrazu:

$$BD_{ar} = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad (8)$$

gdje je:

$BD_{ar}$	nasipna gustoća na dostavnom stanju uzorka, kg/m <sup>3</sup>
$m_1$	masa prazne posude, g
$m_2$	masa posude s uzorkom, g
$V$	volumen posude, dm <sup>3</sup> .

Rezultati se izražavaju na  $0,1 \text{ kg/m}^3$ . Srednja vrijednost dva mjerenja se iskazuje kao završni rezultat zaokružen na najbližih  $10 \text{ kg/m}^3$ .

Nasipna gustoća čvrstog biogoriva na suhom stanju uzorka računa se prema izrazu:

$$BD_d = BD_{ar} \times \frac{100 - M_{ar}}{100} = BD_{ar} \times f_{suh} \quad (9)$$

gdje je:

$BD_d$  nasipna gustoća uzorka u suhom stanju,  $\text{kg/dm}^3$

$f_{suh}$  faktor za preračunavanje na suho stanje koji za ispitivani uzorak iznosi 1,01.

### **3.2.4. Određivanje sadržaja pepela u čvrstim biogorivima [21]**

Prazna porculanska lađica žari se u prethodno zagrijanoj peći na  $550 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$  tijekom 60 minuta, zatim odloži 5– 10 min na termootpornu podlogu, hvataljkama prenese u eksikator bez desikanta i ostavi hladiti do sobne temperature. Izvaže se izžarena i ohlađena lađica, s preciznošću 0,1 mg.

Pažljivo se odvaže 1 g uzorka te protresajući lađicu s uzorkom izravna u jednolik sloj cijelom površinom dna lađice i zabilježi težina uzorka i lađice s točnošću 0,1 mg.

Lađica s uzorkom umetne se u hladnu peć te se zagrijava sljedećim temperaturnim programom:

- zagrijavanje do  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  brzinom  $4,5 - 7,5 \text{ }^\circ\text{C/min}$  (ukupno 50 min) te zadržavanje na tako postignutoj temperaturi sljedećih 60 minuta
- zagrijavanje do  $550 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$  brzinom  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$  (30 min) te zadržavanje na  $550 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$  sljedećih 120 minuta

Nakon završenog spaljivanja izvadi se lađica da se postepeno ohladi na otvorenim vratima peći 5– 10 min, kako bi se izbjeglo pucanje lađice, zatim se premjesti na termootpornu podlogu i u eksikator s odgovarajućim desikantom i ostavi hladiti na okolišnu temperaturu. Odmah zatim izvaže se lađica s pepelom.

Ako nakon provedenog postupka postoji dvojba da je spaljivanje nepotpuno, potrebno je uzorak žariti na  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  daljih 30 min, dok promjena u masi iznosi manje od 0,5 mg.



Slika 11. Određivanje sadržaja pepela

Pepeo u analiziranom uzorku ( $P$ ) predstavlja maseni postotak dobiven je prema izrazu:

$$P_{suh} = \left[ \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100 \right] \times f_{suh} \quad (10)$$

gdje je:

- $m_1$  masa prazne lađice, g
- $m_2$  masa lađice + uzorka, g
- $m_3$  masa lađice + pepela, g.

Sadržaj pepela određen je kao srednja vrijednost 3 mjerenja.

Sadržaj pepela u uzorku na dostavnom stanju određen je prema izrazu:

$$P_{dost.} = P_{suh} \times \frac{100 - M_{ar}}{100 - M_{ad}} = P_{suh} \times f_{dost.} \quad (11)$$

gdje je:

- $f_{dost.}$  faktor za preračunavanje na dostavno stanje koji za ispitivani uzorak iznosi 0,71.

### 3.2.5. *Određivanje sadržaja hlapivih tvari* [22]

Prazni silikatni lončići s poklopcem i nosačem žare se 7 minuta u peći na  $900 \pm 10$  °C, pomoću hvataljke prenesu na termootpornu podlogu i hlade u eksikatoru do sobne temperature. U izarene, ohlađene lončiće odvagane se  $1 \pm 0,1$  g dobro homogeniziranog analitičkog uzorka čvrstog biogoriva s točnošću 0,1 mg. Lagano se protrese svaki lončić tako da razina uzorka jednoliko prekriva dno lončića, vrata se pripadajući poklopci te lončići premjeste u nosač i stave u peć na  $900 \pm 10$  °C na  $7 \text{ min} \pm 5 \text{ s}$ . Kroz peć je reguliran protok dušika od 5 L/min. Nakon spaljivanja nosač s uzorcima se pomoću hvataljke premjesti iz peći, ostavi hladiti na termootpornu podlogu te na kraju u eksikatoru s odgovarajućim desikantom do sobne temperature. Odmah nakon hlađenja lončići se važu na analitičkoj vagi s točnošću od 0,1 mg. Hlapive tvari u uzorku određene su kao srednja vrijednost tri mjerenja.

Hlapive tvari  $V_{suh}$  u analiziranom uzorku čvrstog biogoriva izražavaju se kao postotak mase suhog uzorka, prema izrazu:

$$V_{suh} = \left[ \frac{100 \times (m_2 - m_3)}{m_2 - m_1} - M_{ad} \right] \times f_{suh} \quad (12)$$

gdje je:

- $m_1$  masa praznog lončića i poklopca, g
- $m_2$  masa lončića i poklopca s uzorkom prije žarenja, g
- $m_3$  masa lončića i poklopca s uzorkom nakon žarenja, g.



### 3.2.6. *Određivanje sadržaja CHN* [23]

Uzorci za određivanje sadržaja CHN važu se na tariranoj foliji, tako da se izvaže oko 0,100 g uzorka. Folija s uzorkom stavi se u nosač za uzorke, a kad su svi uzorci poslagani u nosaču pokreće se analiza.

Analizirani uzorak u foliji ili kapsuli spaljuje se u oksidirajućoj atmosferi u vertikalnoj peći. Elementarni ugljik, vodik i dušik prevode se u  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  i  $\text{NO}_x$ . Oslobođeni plinovi vode se preko filtera u balastni cilindar gdje se ta mješavina plinova homogenizira. Za svaki od određivanih elemenata mora postojati zasebni detektor. Za ugljik i za vodik to je infracrveni detektor (IR), za dušik detektor toplinske vodljivosti (TC). Detekcija nastalih plinova odvija se tako da uzorak prolazi kroz uređaj za konstantno doziranje u IR detekcijski sustav. Sadržaj ugljika i vodika određuje se na principu neposredne IR apsorpcije gdje se mjeri količina  $\text{CO}_2$ , odnosno  $\text{H}_2\text{O}$ .

Smjesa izgorivih plinova nošena helijem odvodi se u katalitičku peć (vrući bakar) gdje se  $\text{NO}_x$  prevodi u  $\text{N}_2$ , a zatim se u kolonama punjenima odgovarajućim kemikalijama uklanjaju  $\text{CO}_2$  i vlaga. Preostali dušik nošen helijem dovodi se u detektor toplinske vodljivosti gdje se mjeri ukupna količina dušika.

Nakon završene analize instrument daje sadržaj ugljika, vodika i dušika u mas.%. Kao konačni rezultat uzima se srednja vrijednost 4 mjerenja.



Slika 12. CHN i S analizator

Rezultati ispitivanja za C i N preračunavaju se na suhu osnovu prema formuli:

$$C_{suh} = C_{sz} \times f_{suh} \quad (13)$$

$$N_{suh} = N_{sz} \times f_{suh} \quad (14)$$

gdje je:

$C_{sz}$            sadržaj ugljika u uzorku na osnovi suh na zraku, mas.%

$N_{sz}$            sadržaj dušika u uzorku na osnovi suh na zraku, mas.%

Za preračunavanje H na suhu osnovu u čvrstim biogorivima koristi se formula:

$$H_{suh} = \left( H_{sz} - \frac{M_{ad}}{8,937} \right) \times f_{suh} \quad (15)$$

gdje je:

$H_{sz}$            sadržaj vodika u uzorku na osnovi suh na zraku, mas.%

### **3.2.7. Određivanje sadržaja sumpora [24]**

U lađicu se izvaže oko 0,1500 g uzorka. Kada je uzorak pripremljen i podaci upisani u računalo, pokreće se analiza. Kad je peć spremna na prihvatanje uzorka, otvore se vrata na peći za sumpor, pomoću dugačkog štapnog nastavka brzo unese lađica s uzorkom do kraja cijevi peći, te se zatvore vrata štapnim nastavkom. Za određivanje sumpora postoji poseban vanjski modul koji radi nesmetano od CHN analizatora. Uzorak u porculanskoj lađici spaljuje se u struji kisika, pri čemu nastaje SO<sub>2</sub>. Oslobođeni plin ide preko kolone neposredno u IR ćeliju, a daljnje određivanje je isto kao i kod određivanja sadržaja ugljika i vodika. Sadržaj sumpora određen je kao srednja vrijednost 6 mjerenja.

Za preračunavanje sadržaja sumpora na suhu osnovu u čvrstim biogorivima koristi se formula:

$$S_{suh} = S_{sz} \times f_{suh} \quad (16)$$

gdje je:

$S_{sz}$            sadržaj sumpora u uzorku suhom na zraku, mas.%

### 3.2.8. *Određivanje ogrjevne vrijednosti* [25]

Odvagne se 1 g uzorka u metalnu posudicu, s točnošću 0,1 mg. Uzorak se zatim tabletira zajedno s koncem u preši. Posudica s uzorkom stavi se u držač i učvrsti se pamučni konac na sredinu žice za paljenje pomoću petlje. Sve zajedno zatvori se u kalorimetrijsku bombu u koju je prethodno dodano 1 ml vode, a ona se stavi na poklopac kalorimetra i pokrene se mjerenje. Nakon mjerenja bombu je potrebno odzračiti, tj. ispustiti nastalu plinsku smjesu kroz ventil na vrhu bombe.



Slika 13. Kalorimetar

Za računanje ogrjevne vrijednosti potrebne su vrijednosti sadržaja ugljika, dušika, vodika, kisika i pepela.

Iz gornje ogrjevne vrijednosti dobivene mjerenjem računa se gornja ogrjevna vrijednost na suhoj osnovi:

$$H_{g,suh} = H_g \times f_{suh} \quad (17)$$

gdje su:

$H_{g, suh}$  gornja ogrjevna vrijednost suhog uzorka, J/g

$H_g$  gornja ogrjevna vrijednost analitičkog uzorka, J/g

Donja ogrjevna vrijednost na suhoj osnovi računa se iz gornje ogrjevne vrijednosti na suhoj osnovi:

$$H_{d,suh} = H_{g,suh} - 212,2 \times w(H)_{suh} - 0,8 \times (w(O)_{suh} + w(N)_{suh}) \quad (18)$$

$$(w(O)_{suh} + w(N)_{suh}) = 100 - w(P + C + H + S) \quad (19)$$

gdje su:

$w(O)_{suh}$	sadržaj kisika u suhom uzorku, mas. %
$w(N)_{suh}$	sadržaj dušika u suhom uzorku, mas. %
$w(H)_{suh}$	sadržaj vodika u suhom uzorku, mas. %
$w(P)_{suh}$	sadržaj pepela u suhom uzorku, mas. %
$w(C)_{suh}$	sadržaj ugljika u suhom uzorku, mas. %
$w(S)_{suh}$	sadržaj sumpora u suhom uzorku, mas. %

Donja ogrjevna vrijednost na dostavno stanje računa se prema formuli:

$$H_{d,dost.} = H_{d,suh} \times \frac{100 - M_{ar}}{100} - 24,43 \times M_{ar} \quad (20)$$

Gornja ogrjevna vrijednost na dostavno stanje računa se prema formuli:

$$H_{g,dost.} = H_{g,suh} \times \frac{100 - M_{ar}}{100} \quad (21)$$

Donja ogrjevna vrijednost na analitičkoj osnovi računa se prema formuli:

$$H_d = H_{d,suh} \times \frac{100 - M_{ad}}{100} \quad (22)$$

### 3.2.9. *Određivanje sadržaja ukupne žive* [26]

Lađice za uzorak prvo se prazne kondicioniraju u instrumentu kako bi se osiguralo da na njima nije zaostalo žive. Zatim se u lađice važe oko 0,2000 g homogeniziranog uzorka te se stavljaju u nosač instrumenta.

Uzorak se zagrijava u peći gdje se termički razgrađuje u struji kisika. Produkti razgradnje nošeni strujom kisika zatim ulaze u katalitički dio peći gdje se halogeni elementi te dušikovi i sumporovi oksidi odvajaju na katalizatoru. Preostali parni produkti ulaze u amalgamirajuću ćeliju (Au–amalgam) koja selektivno hvata živu. Kroz sustav se pušta kisik kako bi se uklonili preostali plinovi i produkti razgradnje, nakon čega se amalgamirajuća ćelija zagrijava velikom brzinom oslobađajući živine pare. Struja kisika nosi živine pare do apsorpcijske ćelije atomskog apsorpcijskog sprektrofotometra, gdje se mjeri apsorpcija kao funkcija koncentracije žive pri valnoj duljini od 253,7 nm. Nakon završene analize instrument daje sadržaj žive u mg/kg.

Sadržaj žive računat je kao srednja vrijednost četiri mjerenja.

### 3.2.10. *Određivanje sporednih elemenata metodom induktivno spregnute plazme* [26]

Važe se 0,5 g analitičkog uzorka u reakcijsku posudu od politetrafluoretilena uz upotrebu antistatičkog pištolja kako se uzorak ne bi hvatao za stjenke posude. U posudu se zatim dodaje 8 ml  $\text{HNO}_3$  ( $w \geq 0,65$ ). Reakcijska posuda se začepi odgovarajućim čepom, stavlja se u kućište otporno na visoke tlakove i zatim dobro učvrsti u postolje rotora. Na rotor sa reakcijskim posudama stavlja se poklopac i stavlja u mikrovalnu peć na digestiju od 2 sata.

Plinovi nastali digestijom ispuštaju se otvaranjem posude u digestoru. Sadržaj reakcijske posude ulijeva se u plastične kivete i razrjeđuje do 30 ml. Tako pripremljene otopine analiziraju se metodom induktivno spregnute plazme (ICP) uz kalibraciju uređaja otopinama standarda. Prvo se analizira slijepi uzorak, pripremljen tako da se u plastičnu kivetu stavi 8 ml  $\text{HNO}_3$  i razrijedi ultra čistom vodom do 30 ml kako bi se isključila pogreška reagensa. Tako dobivene vrijednosti oduzimaju se od rezultata analize uzoraka. Dobiveni rezultat je na osnovi suh na zraku, a na osnovu suh i dostavno preračunava se sa faktorima kao u prethodnim metodama.



Slika 14. ICP-OES spektrometar (lijevo) i uređaj za mikrovalnu digestiju (desno)

### 3.2.11. Određivanje tališta pepela metodom karakterističnih temperatura [27]

U pepeo se doda par kapi otopine koja služi kao ljepilo za vezivanje čestica pepela (Dextrin solution, proizvođač: LECO Corp.), dobro promiješa dok se ne dobije homogena pasta koja se zatim kalupom oblikuje u valjak i suši se na zraku. Osušeni uzorak lijepi se na držač koji se stavlja u peć. Peć se zagrijava do 1500 °C, a cijeli tijekom zagrijavanja u trajanju od 2 sata prati kamera u peći. Nakon završenog eksperimenta određuju se temperature taljenja pepela prema shemi na slici 15.

Temperature koje se određuju su:

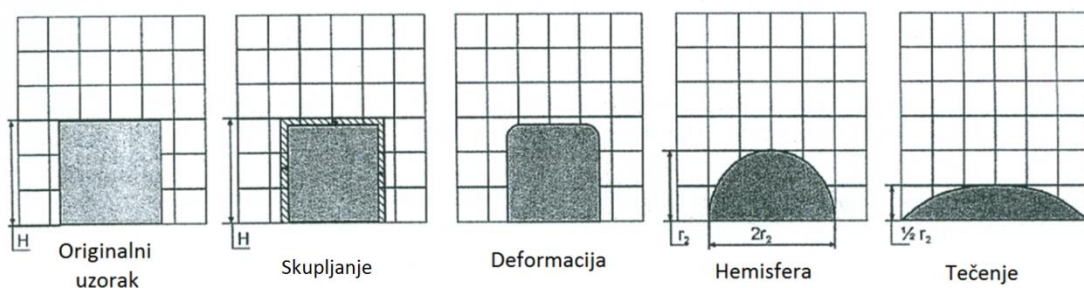
Temperatura početka skupljanja pepela (SST) – temperatura pri kojoj se uzorak počinje sakupljati. Temperatura je definirana kao smanjenje površine uzorka ispod 95% početne površine.

Temperatura deformacije pepela (DT) – temperatura pri kojoj se zaobljuju rubovi uzorka zbog taljenja.

Hemisferna temperatura pepela (HT) – temperatura pri kojoj uzorak poprima oblik hemisfere, tj. kada se visina uzorka izjednači sa polovicom promjera dna uzorka.

Temperatura tečenja pepela (FT) – temperatura pri kojoj pepeo počinje teći, tj. visina uzorka jednaka je polovici visine uzorka pri HT.

Karakteristične temperature određene su kao srednja vrijednost 4 mjerenja.



Slika 15. Faze taljenja pepela [27]

### 3.2.12. Određivanje sadržaja klora spektrometrom energetske disperzivne rendgenske fluorescencije (EDXRF) [24]

Na analitičkoj vagi izvaže se uzorak drvene sječke, njime se napuni metalna posudica za tabletiranje i uzorak se zatim preša pod pritiskom 5 tona te mu se mjeri promjer digitalnim pomičnim mjerilom jer je kao jedan od parametara potrebno unijeti površinsku gustoću uzorka. Sadržaj klora određen je kao srednja vrijednost 4 mjerenja.



Slika 16. EDXRF spektrometar (lijevo) i preša za tabletiranje uzoraka (desno)

### 3.2.13. Određivanje sadržaja kisika [23]

Sadržaj kisika na suhoj osnovi može se izračunati kad su izmjerene količine dušika, vodika, ugljika, sumpora, klora i pepela u uzorku uvrštavanjem svih vrijednosti u formulu:

$$w(O_{suh}) = 100 - w(C_{suh} + H_{suh} + N_{suh} + S_{suh} + Cl_{suh} + A_{suh}) \quad (23)$$

gdje su:

$w(C)_{suh}$	sadržaj ugljika u suhom uzorku, mas. %
$w(H)_{suh}$	sadržaj vodika u suhom uzorku, mas. %
$w(N)_{suh}$	sadržaj dušika u suhom uzorku, mas. %
$w(S)_{suh}$	sadržaj sumpora u suhom uzorku, mas. %
$w(Cl)_{suh}$	sadržaj klora u suhom uzorku, mas. %
$w(A)_{suh}$	sadržaj pepela u suhom uzorku, mas. %

#### 4. Rezultati i rasprava

Provedenom analizom uzorka drvene sječke dobiveni su rezultati uvršteni u tablice 4. i 5.

Tablica 4. Rezultati ispitivanja značajki kvalitete drvene sječke prema normi HRN EN ISO 17225-4:2014

Značajke kvalitete	Jedinice	Rezultat (na suhoj osnovi)	Raspon	Ispitna metoda
Nasipna gustoća	kg/m <sup>3</sup>	310	informativno	HRN EN ISO 17828
Ukupna vlaga	mas.%	29,2	informativno	HRN EN ISO 18134-1
Vlaga u analitičkom uzorku	mas.%	0,6	informativno	
Sadržaj sumpora	mas.%	0,024	≤ 0,1	HRN EN ISO 16994
Sadržaj ugljika	mas.%	48	informativno	HRN EN ISO 16948
Sadržaj vodika	mas.%	5,9	informativno	HRN EN ISO 16948
Sadržaj dušika	mas.%	0,16	≤ 1,0	HRN EN ISO 16948
Sadržaj klora	mas.%	0,0026	≤ 0,05	HRN EN ISO 16994
Sadržaj kisika	mas.%	44,71	informativno	HRN EN ISO 16948
Sadržaj hlapivih tvari	mas.%	81,2	informativno	HRN EN ISO 18123
Sadržaj pepela	mas.%	1,2	< 3,0	HRN EN ISO 18122
Talište pepela				CEN/TS 15370-1
SST	°C	1290	informativno	
DT	°C	1380	informativno	
HT	°C	> 1500	informativno	
FT	°C	> 1500	informativno	
Ogrjevna vrijednost				HRN EN ISO 14918
Gornja	MJ/kg	19,58	informativno	
Donja	MJ/kg	18,29	informativno	
Elementi u tragovima				HRN EN ISO 16968
Cd	mg/kg	0,058	≤ 2,0	
Cr	mg/kg	1,855	≤ 10	
Cu	mg/kg	1,659	≤ 10	
Ni	mg/kg	1,149	≤ 10	
Pb	mg/kg	0,244	≤ 10	
Zn	mg/kg	1,663	≤ 100	
As	mg/kg	< 0,002	≤ 1	
Hg	mg/kg	0,0011	≤ 0,1	

U tablici 4. rezultati su izraženi na suhoj osnovi te se takvi uspoređuju s normiranim vrijednostima. Vidi se da su svi rezultati unutar granica propisanih normom. Sadržaj arsena je ispod granice kvantifikacije instrumenta.



Tablica 5. Rezultati iskazani na osnovama: suh, suh na zraku, dostavno stanje

Značajke kvalitete	Jedinice	Rezultati - osnova		
		Suh	Suh na zraku	Dostavno stanje
Nasipna gustoća	kg/m <sup>3</sup>	310	-	310
Ukupna vlaga	mas. %	-	-	29,2
Vlaga u analitičkom uzorku	mas. %	-	0,6	-
Sadržaj sumpora	mas. %	0,024	0,024	0,017
Sadržaj ugljika	mas. %	48	47,5	34,1
Sadržaj vodika	mas. %	5,9	5,9	4,2
Sadržaj dušika	mas. %	0,16	0,16	0,11
Sadržaj klora	mas. %	0,0026	0,0026	0,0018
Sadržaj kisika	mas. %	44,71	44,62	31,47
Sadržaj hlapivih tvari	mas. %	81,2	80,4	57,7
Sadržaj pepela	mas. %	1,2	1,2	0,9
<b>Talište pepela</b>				
SST	°C	1290		
DT	°C	1380		
HT	°C	> 1500		
FT	°C	> 1500		
<b>Ogrjevna vrijednost</b>				
Gornja	MJ/kg	19,58	19,46	13,91
Donja	MJ/kg	18,29	18,18	12,29
<b>Elementi u tragovima</b>				
Cd	mg/kg	0,058	0,058	0,041
Cr	mg/kg	1,855	1,837	1,317
Cu	mg/kg	1,659	1,644	1,178
Ni	mg/kg	1,149	1,139	0,816
Pb	mg/kg	0,244	0,242	0,173
Zn	mg/kg	1,663	1,647	1,181
As	mg/kg	< 0,002		
Hg	mg/kg	0,0011	0,0011	0,0008

U tablici 5. rezultati su izraženi na osnovi suh, suh na zraku te dostavnom stanju i kao takvi se uspoređuju. Uzorak na dostavnom stanju ima najveći sadržaj vlage, dok suhi uzorak nakon provedene termičke obrade ima najmanji udio vlage. Shodno tome mijenjaju se i vrijednosti ispitivanih parametara.

Rezultati većine parametara se izražavaju na sve tri osnove. Mjeri se analitički uzorak dok se preračunavanje na ostale osnove provodi pomoću formula za preračunavanje.

Vrijednost ukupne vlage izražena je samo na dostavno stanje uzorka jer se mjerenje provodi na uzorku koji nije prošao nikakvu mehaničku niti termičku obradu već je u obliku koji se upotrebljava u energetskom postrojenju, te se ne može izraziti na osnovi suh i suh na zraku. Ukupna količina vlage uzorka korištena je za preračunavanje ostalih parametara na dostavno stanje uzorka.

Vrijednost vlage u analitičkom uzorku izražena je na osnovi suh na zraku jer je neposredno prije analize uzorak usitnjen, a prethodila mu je termička obrada sušenja za izračun ukupne vlage. Dakle, uzorku je uklonjena količina vlage dostavnog stanja, no stajanjem na zraku tijekom mehaničke obrade uzorak je na sebe vezao vlagu zbog čega se uzorak deklarira kao suh na zraku. Količina vlage u analitičkom uzorku korištena je za preračunavanje ostalih parametara na osnovu suh.

## **5. Zaključak**

Na temelju provedenih ispitivanja zaključeno je sljedeće:

- sadržaj sumpora, dušika, klora, žive, pepela i elemenata u tragovima je unutar područja definiranog normom HRN EN ISO 17225-4:2014,
- parametri nasipna gustoća, ukupna vlaga te vlaga u analitičkom uzorku, sadržaj ugljika, vodika, kisika i hlapivih tvari, talište pepela te ogrjevna vrijednost su informativne vrijednosti, čija područja nisu definirana zahtjevima norme HRN EN ISO 17225-4:2014.

Čvrsta biogoriva, naročito drvena biomasa, imaju više prednosti nad konvencionalnim izvorima energije od kojih je glavna obnovljivost. Kontroliranom sječom i redovitim pošumljavanjem drvenu biomasu može se deklarirati kao CO<sub>2</sub> neutralnu, a kontroliranim izgaranjem i filtriranjem produkata izgaranja povoljno se utječe na kvalitetu zraka. Kao čvrstu biomasu moguće je koristiti komunalni, životinjski i poljoprivredni otpad što rješava problem zbrinjavanja otpada, naročito ukoliko nije biorazgradiv.

Dakle, čvrsta biogoriva prikladan su izvor energije u cilju očuvanja okoliša.

## 6. Literatura

- [1] Boris Labudović i suradnici, *Obnovljivi izvori energije*, Energetika marketing d.o.o., Zagreb, 2002.
- [2] Boris Labudović i suradnici, *Osnove primjene biomase*, Energetika marketing d.o.o., Zagreb, 2012.
- [3] Vladimir Potočnik, Vladimir Ray, *Obnovljivi izvori energije i zaštita okoliša u Hrvatskoj*, Ministarstvo zaštite okoliša i prostornog uređenja Republike Hrvatske, Zagreb 2002.
- [4] D. Šljivac, Z. Šimić, *Obnovljivi izvori energije – Najvažnije vrste, potencijal i tehnologija*, Fakultet elektronike i računarstva, Zagreb, 2009  
<http://oie.mingorp.hr/UserDocsImages/OIE%20Tekst.pdf>
- [5] D. Đurđević, *Energetsko iskorištavanje otpada*, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
- [6] J. Križmarić, *Termička obrada otpada*, završni rad, Međimursko veleučilište u Čakovcu, Čakovec, 2016.
- [7] I. Cindrić, *Rasplinjavanje biomase*, završni rad, Veleučilište u Karlovcu, Karlovac, 2016.
- [8] <http://hrovat.net/o-drvu/gustoca-drva/>
- [9] <http://korak.com.hr/korak-021-ozujak-2008-gustoca-drva/>
- [10] D. Žagar, *Oporaba pepela biomase u cementnim materijalima*, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
- [11] N. Vrbos, *Aditivi u građevinarstvu*, materijali za kolegij Anorganski nemetalni materijali, FKIT, Zagreb, 2017.
- [12] V. Radolović, *Primjena obnovljivih izvora energije u RH*, završni rad, Fakultet ekonomije i turizma, Pula, 2016.
- [13] <http://www.azo.hr/StoJeKyoto>
- [14] Energetski institut Hrvoje Požar, *Godišnji energetske pregled – energija u Hrvatskoj*, Ministarstvo gospodarstva Republike Hrvatske, 2014.
- [15] Zakon o obnovljivim izvorima energije i visokoučinkovitoj kogeneraciji  
[http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2015\\_09\\_100\\_1937.html](http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2015_09_100_1937.html)

- [16] Directive 2009/28/EC “Promotion of the use of energy from renewable resources”  
<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=celex%3A32009L0028>
- [17] <http://www.hep.hr/projekti/be-to-bioelektrane-toplane-u-izgradnji/249>
- [18] HRN EN ISO 18134-1:2015, *Solid biofuels – Determination of moisture content – Oven dry method – Part 1: Total moisture – Reference method*, International Organization for Standardization, Švicarska, 2015.
- [19] HRN EN ISO 18134-1:2015, *Solid biofuels – Determination of moisture content – Oven dry method – Part 3: Moisture in general analysis sample*, International Organization for Standardization, Švicarska, 2015
- [20] HRN EN ISO 17828:2010, *Solid biofuels – Determination of bulk density*, International Organization for Standardization, Švicarska, 2015.
- [21] HRN EN ISO 18122:2015, *Solid biofuels – Determination of ash content*, International Organization for Standardization, Švicarska, 2009.
- [22] HRN EN ISO 18123:2015, *Solid biofuels – Determination of the content of volatile matter*, International Organization for Standardization, Švicarska, 2009.
- [23] HRN EN ISO 16948:2015, *Solid biofuels – Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen – Instrumental methods*, International Organization for Standardization, Švicarska, 2015.
- [24] HRN EN ISO 16994:2015, *Determination of total content of sulfur and chlorine*, International Organization for Standardization, Švicarska, 2015.
- [25] HRN EN 14918:2009, *Solid biofuels – Determination of calorific value*, Hrvatski zavod za norme, Hrvatska, 2009.
- [26] HRN EN ISO 16968:2015, *Solid biofuels – Determination of minor elements – As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V and Zn*, International Organization for Standardization, Švicarska, 2015.
- [27] CEN/TS 15370-1:2016, *Solid biofuels – Method for the determination of ash melting behaviour – Characteristic temperatures method*, European Committee for Standardization, Europska Unija, 2006.

## **7. Životopis**

Maja Lipovski [REDACTED]. Osnovnu školu završila je u Zagrebu 2009. godine, a svoje obrazovanje nastavlja upisujući Prehrambeno-tehnološku školu u Zagrebu, smjer Tehničar nutricionist. 2013. godine upisuje preddiplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Stručnu praksu odradila je u Centralnom kemijsko-tehnološkom laboratoriju u sklopu HEP – Proizvodnje 2016. godine.