

Primjena pepela drvene biomase u cementnim kompozitima

Karmen Kostanić Jurić¹, prof.dr.sc. Nina Štirmer²

¹ Tomting 2010 d.o.o., kostanic.karmen@gmail.com

² Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet, Zavod za materijale, ninab@grad.hr

Sažetak

U procesu izgaranja biomase nastaju značajne količine pepela. Približno 70 % pepela drvene biomase (PDB) odlaže se na odlagalištima što predstavlja ekološki i ekonomski problem. Trendovi u obnovljivim izvorima energije su rastući te je logično očekivati i porast broja energana na biomasu što će kao posljedicu imati i povećanje količina PDB-a. Dok energetska industrija traži rješenja za odlaganje pepela, cementna industrija je u potrazi za materijalima kojima se može zamijeniti dio prirodnih sirovina. Dosadašnja istraživanja pokazala su potencijal u povezivanju ovih dviju industrija te primjenu PDB-a u cementnim kompozitima. U ovom radu dan je sažet pregled dosadašnjih istraživanja iz ovog područja.

Ključne riječi: pepeo drvene biomase, obnovljivi izvori energije, otpad, kemijski sastav, mehanička svojstva, cementni kompoziti

Application of wood biomass ash in cement composites

Abstract

Significant quantities of ash are generated during the biomass combustion process. Around 70 % of wood biomass ash (WBA) is deposited at landfills, which constitutes an environmental and economic problem. The trends in using renewable energy sources are gathering momentum, and it may reasonably be expected that the number of biomass power plants will increase, which will result in higher quantities of WBA. While the energy industry is looking for ash disposal solutions, the cement industry is seeking materials that can partly replace natural raw materials. Current research shows that there is good potential for linking these two industries and applying WBA in cement composites. A summary of research conducted in this area is presented in the paper.

Key words: wood biomass ash, renewable energy sources, waste, chemical composition, mechanical properties, cement composites

1 Uvod

Direktiva 2009/28/EZ Europskog parlamenta i vijeća od 23. travnja 2009. o promicanju uporabe energije iz obnovljivih izvora te o izmjeni i kasnijem stavljanju izvan snage direktiva 2001/77/EZ i 2009/30/EZ u svrhu smanjenja emisije stakleničkih plinova te ispunjavanje obveza Kyotskog protokola i Okvirne konvencije Ujedinjenih naroda o klimatskim promjenama stavlja uporabu energije iz obnovljivih izvora (OI) kao jednu od glavnih provedbenih mjera [1, 2]. Navedena Direktiva svrstava biomasu u obnovljivi nefosilni izvor energije i definira je kao "biorazgradiv dio proizvoda, otpada i ostataka biološkog podrijetla iz poljoprivrede (uključujući tvari biljnog i životinjskog podrijetla), šumarstva i s njima povezanih proizvodnih djelatnosti uključujući ribarstvo i akvakulturu te biorazgradiv udio industrijskog i komunalnog otpada" [1].

Godišnje se iz obnovljivih izvora energije (OIE) proizvede 5.469 TWh što čini 23 % svjetske proizvodnje, a biomasa s godišnjom proizvodnjom od 493 TWh je treća na ljestvici OIE u svjetskoj proizvodnji električne energije [3]. Izgaranjem biomase kao nusproizvod nastaje pepeo, i to dvije vrste: pepeo s dna peći i leteći pepeo. Nastali pepeo drvene biomase (PDB) je otpad koji treba deponirati, što predstavlja ekološko i ekonomsko opterećenje, no dosadašnjim istraživanjima je pronađena njegova primjena u poljoprivrednoj i betonskoj industriji. Tek 20 % PDB-a nalazi svoju primjenu u poljoprivredi, 10 % se reciklira na različite načine, a preostali postotak se deponira [4].

Kako je danas jasna veza između klimatoloških promjena i djelovanja čovjeka, propisi u čitavom svijetu postaju sve stroži glede emisije CO₂ te se očekuje trend povećanja dobivanja energije iz OIE kao i obveze smanjenja emisije stakleničkih plinova. Očekivani rast potrošnje biomase za proizvodnju energije do 2050. iznosi i do 7 milijardi tona godišnje što bi na svjetskoj razini moglo generirati do 476 milijuna tona pepela dobivenog izgaranjem biomase [5].

Prema Godišnjem izvještaju Hrvatskog operatora tržišta energije za 2017. godinu, u toj godini sklopljeno je 60 ugovora za otkup električne energije u svrhu izvedbe 114.787 kW snage elektrana na biomasu. Prije 2017. instalirano je 35.950 kW u 17 elektrana na biomasu u svrhu prodaje električne energije [6]. Navedeni podaci odnose se samo na povlaštenu prodaju električne energije te je potencijal još i veći, no ne postoje točni podaci na državnoj razini.

U sklopu istraživačkog projekta TAREC² u dosadašnjim analizama stanja područja o primjeni PDB-a u Hrvatskoj najzastupljenije drvo na ovim područjima je hrast, slijede ga bukva i grab, a analizom kemijskog sastava dominantan je udio kalcijevih oksida.

U procesu proizvodnje cementa, kao glavne komponente betona, velike su energetske potrebe te se kontinuirano teži unaprjeđenju samog tehnološkog procesa,

kao i korištenju energije iz obnovljivih izvora te zamjeni dijela cementa prikladnim materijalima.

Dosadašnja istraživanja pokazala su da se i do 20 % veziva u betonskoj mješavini može zamijeniti s PDB-om kako bi se postigla zadovoljavajuća mehanička i trajnosna svojstva. Tako se rješava problem deponiranja iz energetske industrije te se smanjuje energetska potreba za proizvodnju cementa u betonskoj industriji, a uz obostrane ekološke koristi i smanjenje emisije CO₂ navedeni proces je i ekonomski povoljniji. Jedina prepreka u provođenju navedenih radnji je ograničavajući faktor sadašnjih normi koje ne dopuštaju uporabu PDB-a u komercijalnoj proizvodnji betona, što se može promijeniti jedino dovoljno opsežnim i jasnim analizama ovog područja (npr. ASTM C618 Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete i HRN EN HRN 450-1 Leteći pepeo za beton – 1. dio: Definicije, specifikacije i kriteriji sukladnosti).

2 Svojstva pepela drvene biomase (PDB-a)

PDB je heterogena mješavina organskog i anorganskog sastava sastavljena iz raznovrsnog materijala i promjenjivog sastava [7, 8].

2.1 Uzroci varijabilnosti karakteristika PDB-a

Količina i sastav pepela iz drvene biomase (PDB) variraju ovisno o više faktora:

- temperaturi izgaranja drvene biomase
- vrsti biomase, tj. drva (uvjeti rasta, obrade, skladištenja)
- tehnologiji izgaranja, tj. vrsti kotlovskog postrojenja [9].

Prema tome su različita svojstva PDB-a posljedica režima izgaranja drvene biomase u peći, kao i vrste i hidrodinamike peći. Kako kemijski sastav i fizikalne karakteristike PDB-a ovise o vrsti drveta, usporen je napredak na ovom području zbog velikih varijacija izvora biomase na različitim zemljopisnim položajima. Naime, izgaranje različitih vrsta biomase uzrokuje varijacije u kemijskom sastavu PDB-a. Ako se kao biomasa koriste npr. šećerna trska i rižine ljuske [8], tada su najviše zastupljeni silicijevi oksidi što znatno utječe i na pucolansku aktivnost PDB-a, dok su kod druge vrste biomase najviše zastupljeni kalcijevi oksidi [7].

O vrsti drvene biomase ovisi i količina pepela koja nastaje u procesu izgaranja. U tablici 1. prikazani su podaci o postotku pepela nastalog izgaranjem različitih vrsta drvene biomase koji su samo dio istraživanja provedenog na većem opsegu biomasa [10].

Tablica 1. Postotak pepela biomase mjereno u suhom uzorku [10]

| R.br. | Vrsta drveta | Udio pepela u postotku suhe mase [%] |
|-------|----------------|--------------------------------------|
| 1 | Bor | 3,1 |
| 2 | Eukaliptus 1 | 4,3 |
| 3 | Eukaliptus 2 | 8,1 |
| 4 | Pluto | 4,5 |
| 5 | Maslinovo drvo | 13,3 |
| 6 | Topola | 3,4 |

Vassilev sa suradnicima [5, 7] pristupio je detaljnoj analizi i sistematizaciji drvne biomase i PDB-a. Pokazali su da je promjenjiva hidraulička aktivnost i inertnost te pucolanska aktivnost posljedica varijabilnih mineraloških sastava te da pepeli mogu biti hidraulički ili puclanski aktivni, ali i potpuno inertni.

Također, kao što je već navedeno, razlikuje se pepeo s dna peći i leteći pepeo. Pepeo s dna peći nastaje u prvoj komori za izgaranje u kotlu i vrlo često sadržava nečistoće a fini se leteći pepeo sakuplja uglavnom s ciklona te s elektrostatičkih i vrećastih filtara koji se u procesu nalaze na poziciji iza kotla [11].

2.2 Kemijska obilježja PDB-a

Općenito, najviše zastupljeni anorganski spojevi u PDB-u su Ca, K, Si, P i Mg, dok udio Ca, Si, K (zastupljeni u PDB-u nastalom izgaranjem drva) te Pb i Zn (teški metali su zastupljeni u PDB-u ako je sirovina otpadno drvo) ovise o vrsti biomase [12]. Kod letećeg pepela nastalog izgaranjem ugljena razlikuju se dvije vrste. Prva je pucolanski aktivna s većim udjelom silicija, prema normi ASTM C 618 nazvana klasa F, te prema istoj normi klasa C s većim udjelom CaO i hidrauličkim svojstvima [13]. Slične karakteristike su dosada primijećene i kod letećeg PDB-a koji, ovisno o vrsti, sadržava značajnu količinu silicija te pucolanski potencijal ili je, kako tvrdi Vassilev sa suradnicima [5], [7] bogat kalcijevim oksidima, no u ovoj sistematizaciji obuhvaćeni su i leteći pepeli i oni s dna peći. Prosječan sastav oksida PDB-a, prema [4], je:

$\text{CaO (43,03 \%)} > \text{SiO}_2 \text{ (22,22 \%)} > \text{K}_2\text{O (10,75 \%)} > \text{MgO (6,07 \%)} > \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (5,09 \%)} > \text{P}_2\text{O}_5 \text{ (3,48 \%)}$

Kako je kao vodeći problem u normizaciji ovog materijala te potencijalnoj komercijalnoj upotrebi u cementnoj industriji prije naglašena varijabilnost sastava PDB-a, nadalje je dan uprosječen kemijski sastav PDB-a iz energana na području Republike Hrvatske koji je izrađen u sklopu projekta HRZZ Tarec² [14]:

$\text{CaO (47,78 \%)} > \text{SiO}_2 \text{ (12,72 \%)} > \text{K}_2\text{O (9,45 \%)} > \text{MgO (4,90 \%)} > \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (3,17 \%)} > \text{P}_2\text{O}_5 \text{ (2,57 \%)}$

te srednje vrijednosti oksida u letećem PDB-u, prema [15] je:

CaO (47,10 %) > SiO_2 (9,02 %) > K_2O (11,15 %) > MgO (4,62 %) > P_2O_5 (2,97 %) > Al_2O_3 (2,59 %)

U više istraživanja pokazana je povećana srednja vrijednost gubitka žarenjem (LOI) [4, 11, 16]. Povećanje postotka LOI upozoraba na smanjenu reaktivnost i razvoj čvrstoće.

2.3 Pucolanska aktivnost

Na pucolansku aktivnost upućuje ukupna suma oksida $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$. Zbog većeg udjela organske tvari, povećani postotak LOI pokazuje na negativan utjecaj na pucolanska svojstva materijala.

PDB nastao izgaranjem rižinih ljuski i šećerne trske bogat je silicijevim oksidima [8]. No takvi i slični izvori biomase nisu dostupni u ovim krajevima, pa se ne mogu očekivati rezultati pucolanske aktivnosti kakvi su dobiveni u studijama sa sličnim uzorcima. O pucolanskoj aktivnosti letećeg PDB-a sličnoj aktivnosti letećem pepelu (LP) od ugljena govore i druga istraživanja kojima je izvor bila biomasa od rižinih ljuski, slame i šećerne trske [13].

Zbog kasnog prirasta čvrstoće (ispitivanja provedena i na uzorcima betona gdje je cement zamijenjen s do 20 % PDB-a) zaključuje se da i pepeli s najvećim udjelom kalcijevih oksida pokazuju slabu pucolansku aktivnost [17].

3 Utjecaj zamjene dijela cementa PDB-om na svojstva građevnih proizvoda

Prema pregledu dosadašnjih istraživanja [7], upotreba PDB-a moguća je u betonu i cementu te pri proizvodnji keramike, vatrootpornih materijala, stakla i premaza, laganog agregata, opeke, blokova, morta i izolacijskih materijala. Nadalje su obrađena svojstva materijala u kojima se PDB koristi kao zamjena dijela cementa u masenom postotku vezivne komponente betonske mješavine ili u mortu.

3.1 Utjecaj PDB-a na svojstva betona u svježem stanju

Zamjenom dijela cementa u betonu s PDB-om povećava se potreba za vodom u odnosu na referentne mješavine u svrhu održavanja obradivosti, što uzrokuje povećani udio CaO u PDB-u [11]. Zbog toga je potrebno koristiti superplastifikatore za ostvarivanje zahtijevanog razreda konzistencije. Tako je u istraživanju [9] pokazano da se za 10 % zamjene mase cementa PDB-om uz primjenu superplastifikatora zadržava obradivost mješavine.

Povećanjem udjela letećeg PDB-a smanjuje se najviša postignuta temperatura oslobođena u procesu hidratacije cementa [9] te je odgođen početak i kraj vremena vezivanja [11]. Zbog toga bi primjenu mogao imati za izradu betona kod kojih se zahtijeva produljeno vrijeme obradivosti te manja toplina hidratacije kao što su masivni betoni.

3.2 Mehanička svojstva cementnih kompozita s PDB-om

PDB dostupan u ovim krajevima ima visok udio kalcijevih oksida [14]. Istraživanje mehaničkih svojstava i svojstava trajnosti mortova izrađenih s cementom djelomično zamijenjenim PDB-om s velikim udjelom kalcija izradili su Cheah i Ramli [4]. Pokazali su da se normirana tlačna čvrstoća kao i čvrstoća na savijanje smanjuju s povećanjem udjela PDB-a u vezivu, ali se može koristiti do 15 % udjela PDB-a. Prema istraživanjima [11, 14, 16, 18], zamjenom cementa s do 7 % PDB-a s dna peći zadovoljava se razred čvrstoće 42,5 MPa [11], dok se letećim PDB-om može zamijeniti i 20 % portlandskog cementa za ostvarivanje normirane tlačne čvrstoće morta od 42,5 MPa [16]. Utjecaj povećanja udjela PDB-a na smanjenje tlačne čvrstoće potvrđen je u više istraživanja [16], no smatra se da udio do 10 % nema značajan utjecaj na tlačnu čvrstoću betona [18].

3.3 Svojstva trajnosti cementnih kompozita s PDB-om

Propusnost je jedan od glavnih pokazatelja trajnosti betona. Što je propusnost veća, omogućen je veći prodor iona i vlage te je omogućena kemijska erozija materijala [19]. Ispitivanja propusnosti zraka na mortovima pokazala su da dugoročno (ispitivano na uzorcima starim 28 i 90 dana) udio od 5 do 15 % PDB-a povoljno utječe na svojstva trajnosti, a zamjena većeg dijela cementa nakon 28 dana pokazuje veću otpornost, no nakon 90 dana je manje otporna od referentne mješavine izrađene u potpunosti s portlandskim cementom [4]. Nasuprot tome, povećanje električne provodljivosti upućuje na veću poroznost materijala i potencijalno manju otpornost na prodiranje klorida, što može rezultirati smanjenom trajnošću. Povećanjem udjela PDB-a raste i električna provodljivost. [20]

Kad je 10 % PDB-a u masi veziva, smanjuje se ukupno skupljanje (uslijed sušenja i autogeno), što rezultira manjim naprezanjima unutar elementa u konstrukciji [4].

4 Zaključak

Dosadašnja istraživanja u području primjene PDB-a u betonu i cementu pokazuju djelomičnu vezu s letećim pepelom iz termoelektrana na ugljen, no nedostatak normi ograničavajući je faktor njegove komercijalne primjene.

Pokazana je jasna potreba za održivijim postupanjem s pepelom te njegovom mo-

gućom primjenom u cementnim kompozitima. No ovo područje zahtijeva opsežnija istraživanja u vidu karakterizacije i sistematizacije PDB-a, a potom i njegovih svojstva te utjecaja na svojstva u svježem stanju te mehanička svojstva i svojstva trajnosti betona. Najveće razlike uočene su između pepela različitih biomasa te između pepela s dna peći i letećeg pepela.

Ovisno o vrsti PDB-a i ispitanim svojstvima, preporučeni je udio za zamjenu cementa od 5 do 20 % te bi u tom rasponu trebalo nastaviti s daljnjim ispitivanjima.

Kako se radi o heterogenoj tvari vrlo složenog procesa nastajanja i varijabilnog sastava, potrebno je ustanoviti jasnu kontrolu procesa i kvalitete od sirovine (biomase), procesa izgaranja, skupljanja, prijevoza i skladištenja, kao i potencijalnu obradu prije uporabe u građevnim proizvodima.

Potencijal primjene PDB-a u betonskoj industriji interes je i energetske i građevinske grane te predstavlja izazov za rješavanje dvostrukog problema. Potreba za daljnjim istraživanjima naročito je naglašena svjetskim trendovima i sve većim brojem energana na biomasu kao i strožim propisanim okvirima koji su posljedica potrebe za smanjenjem emisije CO₂.

Zahvala

Istraživanja prikazana u ovom radu provedena su u okviru znanstvenog projekta IP-2016-06-7701 *Transformacija pepela iz drvene biomase u građevne kompozite s dodanom vrijednošću - TAREC²*, koji financira Hrvatska zaklada za znanost.

Literatura

- [1] Europski parlament i vijeće Europske unije, Direktiva 2009/28/EZ Europskoga parlamenta i Vijeća od 23. travnja 2009. o poticanju uporabe energije iz obnovljivih izvora te o izmjenama i dopunama i budućemu ukidanju Direktiva 2001/77/EZ i 2003/30/EZ, 2009.
- [2] Ujedinjeni narodi, Okvirna konvencija UN-a o klimatskim promjenama, 1992.
- [3] WBA, WBA Global Bioenergy Statistics 2014., www.worldbioenergy.org
- [4] Cheah, C.B., Ramli, M.: Mechanical strength, durability and drying shrinkage of structural mortar containing HCWA as partial replacement of cement, *Construction and Building Materials*, 30 (2012), pp. 320–329.
- [5] 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.
- [6] HROTE: Sustav poticanja OIEIK u RH - godišnji izvještaj za 2017. godinu, www.hrote.hr

- [7] 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.
- [8] Chaunsali, P. et al.: Mineralogical and microstructural characterization of biomass ash binder, *Cement and Concrete Composites*, 89 (2018), pp. 41–51.
- [9] Ban, C.C., Ramli, M.: Resources Conservation and Recycling The implementation of wood waste ash as a partial cement replacement material in the production of structural grade concrete and mortar : An overview, *Resources, Conservation & Recycling*, 55 (2011) 7, pp. 669–685.
- [10] Llorente, M.J.F., García, J.E.C.: Comparing methods for predicting the sintering of biomass ash in combustion, *Fuel*, 84 (2005) 14–15, pp. 1893–1900.
- [11] Sklivaniti, V. i ostali: Valorisation of Woody Biomass Bottom Ash in Portland Cement: A Characterization and Hydration Study, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5 (2017) 1, pp. 205–213
- [12] Van Loo, S., Koppejan, J.: *The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*, London NW1 0JH, UK: Earthscan, 2008.
- [13] Wang, S., Miller, A., Llamazos, E., Fonseca, F., Baxter, L.: Biomass fly ash in concrete: Mixture proportioning and mechanical properties, *Fuel*, 87 (2008) 3, pp. 365–371.
- [14] HRZZ: Transformacija pepela iz drvene biomase u građevne kompozite s dodanom vriednošću, 2016.
- [15] Carević, I., Serdar, M., Štirmer, N., Ukrainczyk, N.: Karakterizacija pepela iz drvene biomase (PDB-a), Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet, 2018.
- [16] Tosti, L., van Zomeren, A., Pels, J.R., Comans, R.N.J.: Technical and environmental performance of lower carbon footprint cement mortars containing biomass fly ash as a secondary cementitious material, *Resources, Conservation and Recycling*, 134 (2018), pp. 25–33.
- [17] Udoeyo, F.F., Inyang, H., Young, D.T., Oparadu, E.E.: Potential of Wood Waste Ash as an Additive in Concrete, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 18 (2006), pp. 605–611.
- [18] Velay-Lizancos, M., Azenha, M., Martínez-Lage, I., Vázquez-Burgo, P.: Addition of biomass ash in concrete: Effects on E-Modulus, electrical conductivity at early ages and their correlation, *Construction and Building Materials*, 157 (2017), pp. 1126–1132.
- [19] Wang, S., Llamazos, E., Baxter, L., Fonseca, F.: Durability of biomass fly ash concrete: Freezing and thawing and rapid chloride permeability tests, *Fuel*, 87 (2008) 3, pp. 359–364.
- [20] 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.