

## Mogućnosti primjene pepela drvene biomase u proizvodnji opeke

Jelena Šantek Bajto<sup>1</sup>, prof.dr.sc. Nina Štirmer<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet, Zavod za materijale, jbjajto@grad.hr

<sup>2</sup>Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet, Zavod za materijale, ninab@grad.hr

### Sažetak

Jedno od mogućih rješenja o postupanju s otpadnim pepelom nastalim izgaranjem drvene biomase (PDB) jest njegovo korištenje u proizvodnji opeke. Ovisno o fizikalnim i kemijskim svojstvima PDB-a, koja su bliska svojstvima sirovina u proizvodnji opeke, PDB može djelomično zamijeniti prirodne, sastavne sirovine opeke. Potrebno je utvrditi utjecaj kemijskog sastava i mikrostrukture PDB-a na svojstva gotovih proizvoda, s ciljem proizvodnje opeke s optimalnim udjelom PDB-a za postizanje fizikalnih i mehaničkih svojstava te svojstava trajnosti približno jednakih svojstvima konvencionalne opeke.

*Ključne riječi: biomasa, drvni pepeo, proizvodnja opeke, otpad, kemijski sastav*

## Possibilities of wood biomass ash use in brick production

### Abstract

One of feasible solutions for wood biomass ash (WBA) sustainable management is to use it in brick production. Considering physical and chemical properties of WBA, which are similar to the properties of brick-making materials, WBA could partially replace natural resources. It is necessary to determine the impact of the WBA chemical composition and microstructure on the properties of formed products, with the aim of producing bricks with an optimal share of WBA, as this would enable achieving physical, mechanical, and durability properties that are approximately equal to the properties of conventional bricks.

*Key words: biomass, wood ash, brick production, waste, chemical composition*

## 1 Uvod

Aktivnosti svih zemalja članica Europske unije (EU), među kojima je i Hrvatska, usmjerene su na ispunjenje smjelih energetske i klimatske ciljeve koji, između ostalog, obuhvaćaju korištenje minimalna 32 % energije iz obnovljivih izvora do 2030. te smanjenje emisija stakleničkih plinova u iznosu od 40 % do 2030. u odnosu na razine iz 1990. godine [1]. Najznačajniji izvor obnovljive energije u EU čini čvrsta i plinovita biomasa, poglavito drvo i drveni otpad [2], što podupire europski plan za postupno zatvaranje svih energana na ugljen do 2030. godine. Smanjenje korištenja ugljena u zemljama Europske unije i postupno napuštanje fosilnih goriva rezultiralo je povećanim korištenjem biomase kao održivog goriva. Procjenjuje se da bi se korištenjem energije iz obnovljivih izvora u iznosu od 20 %, ispunjenjem cilja utvrđenog Direktivom 2009/28/CE, ostvarila proizvodnja od približno 15,5 milijuna tona pepela biomase godišnje u EU-u do 2020. godine [3]. Dakle, ugljična neutralnost u svakom je slučaju sastavni dio dugoročne energetske i klimatske strategije EU, čijim se ostvarenjem do 2050. godine želi osigurati prelazak na „zeleno“ gospodarstvo [4]. Iskorištavanje bioenergije može značajno doprinijeti postizanju ambicioznih europskih ciljeva, pod uvjetom da se biomasa proizvodi i koristi na održiv način [5,6]. Drvena biomasa smatra se ugljično neutralnim gorivom zbog toga što drvo apsorbira istu količinu ugljičnog dioksida tijekom rasta kao i tijekom izgaranja, što ju čini poželjnjim energentom u odnosu na druge vrste biomase. Tome u prilog govori i položaj drvene biomase na vrhu ljestvice obnovljivih izvora energije korištenih u EU s većinskim udjelom od 59 % svih obnovljivih izvora energije [6, 7]. Kao posljedica povećanja broja energana na biomasu generiraju se velike količine pepela koji nastaje kao nusproizvod prilikom njenog izgaranja. Iako već postoje brojne mogućnosti njegove uporabe, sadašnja praksa gospodarenja PDB-om u Europi i Hrvatskoj zasniva se većinom na odlaganju PDB-a na odlagališta. Pritom vrlo lako može doći do onečišćenja zraka zbog prijenosa sitnih čestica PDB-a nošenih vjetrom, što može uzrokovati respiratorne zdravstvene probleme stanovnicima koji žive u blizini odlagališta. Zagađenje podzemnih voda zbog izlučivanja teških metala iz PDB-a i nedostatak prostora za odlaganje otpada također predstavljaju značajan problem [8]. EU donošenjem novog „Paketa o otpadu“, koji između ostalog donosi izmjene Direktive o otpadu i Direktive o odlagalištima otpada [9,10], podupire smanjenje samog stvaranja otpada povećanim udjelom prerade i ponovne upotrebe te posljedično i smanjenje odlaganja otpada na odlagalištima.

Porastom razine ekološke svijesti u građevinskoj industriji, jača i potreba da se realizira ugradnja novonastalih otpada u tradicionalne građevne materijale, između ostalog i opeku. Zahvaljujući svojim izvanrednim mehaničkim i trajnosnim svojstvima te relativno niskoj cijeni, opeka već tisućama godina ima značajnu ulogu u graditeljstvu te je svoju popularnost zadržala sve do danas. Najstariji primjerci opeke

stari su oko 6000 godina, a datiraju još iz vremena antičkog grada Babilona kada se opeka izrađivala ručno i sušila na suncu [11]. Od tada do danas proces proizvodnje i sama opeka značajno su se promijenili, sve s ciljem stvaranja izdržljivih proizvoda visokih energetske performansi kroz ekonomski i ekološki učinkovit proces. Ipak, ta nastojanja ne mogu osporiti činjenicu da proizvodnja opeke zahtijeva znatnu količinu energije i resursa. Prema [12], potrošnja energije po toni proizvedene opeke procjenjuje se na 706 kWh, a emisija CO<sub>2</sub> iznosi 150 kg/t. Prema [13], procijenjeno je da prosječna omanja tvornica opekarskih proizvoda koristi 500 tona sirovina dnevno. Procjenjuje se da će količina CO<sub>2</sub> koja nastaje korištenjem goriva i potrošnjom električne energije potrebnih za proizvodnju opeke 2020. godine iznositi 22,5 kg CO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>, a emisija nastala uslijed proizvodnog procesa 10,89 kg CO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup> [14]. Iako je prioritet samih proizvođača minimiziranje energenata odnosno troškova proizvodnje, potrebno je sagledati „širu sliku“ i uočiti važnost odgovornog iskorištavanja prirodnih resursa. Također treba uzeti u obzir i ugljični otisak opekarske industrije koji svakako nije zanemariv.

## 2 Sirovine za izradu opeke

Glinena opeka proizvodi se od gline, kvarcnog pijeska i manjih količina organskih tvari poput piljevine koje izgaraju prilikom procesa pečenja, dajući tako opeci željenu poroznost. Očekuje se da će se tijekom sinteriranja, odnosno pečenja opeke, pepeo s visokim udjelom ugljika ponašati kao organska tvar, ostavljajući male šupljine u matrici opeke [8, 11]. Kvaliteta opekarske gline nešto je manja od primjerice porculanske i lončarske, pri čemu opekarska glina sadrži mali, ali još uvijek dostatan udio glinenog minerala kaolinita, zaslužnog za stabilnost pri sušenju, plastičnost i obradljivost gline te koji omogućuje široki interval sinteriranja u kojem ne dolazi do narušavanja oblika proizvoda [11]. Primarni materijal koji se koristi pri izradi opeke svakako je glina, čija eksploatacijska polja nakon završetka ekstrakcije gline treba sanirati i vratiti barem u početno stanje. Iako u svijetu i u Hrvatskoj postoje značajne eksploatacijske rezerve opekarske gline, djelomičnom ili potpunom zamjenom prirodnih sirovina (gline i/ili pijeska i/ili piljevine) u proizvodnji opeke s otpadnim PDB-om riješio bi se problem upravljanja tim otpadom, a istovremeno bi se umanjilo korištenje sirovina iz prirode te posljedično i ublažio veliki ugljični otisak opekarske industrije. Također, prednost korištenja PDB-a kao sirovine u opeci je to što se energija potrebna za pečenje opeke može smanjiti, ovisno o količini organskih tvari sadržanoj u PDB-u [15, 16]. Organske tvari su u glinama prisutne u obliku ugljena, treseta i biljnih ostataka koji tijekom pečenja gline izgaraju, čineći je tako poroznijom. Na taj način organske tvari istovremeno doprinose smanjenju energije potrebne za pečenje, ali mogu i narušiti kvalitetu proizvoda uzrokujući oštećenja površine [11]. Zasad se samo 9 % alternativnih odnosno recikliranih materijala primjenjuje u

proizvodnji glinene opeke [17]. Uspoređujući kemijski sastav opekarske gline i pepela drvene biomase (tablica 1.), vidljivo je da su glavni kemijski sastojci PDB-a  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , tvoreći sustav  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$  gdje su glavni mineraloški sastojci kvarc, kalcit i silikati, slični keramičkoj sirovini. Kemijski sastav PDB-a znatno ovisi o podrijetlu biomase te je vrlo promjenjiv, razlikujući se od pepela do pepela [18]. Carević i dr. u [19] prikazuju detaljnu karakterizaciju različitih, lokalno dostupnih pepela iz Hrvatske, u skladu s postojećim propisima za uporabu letećeg pepela u betonu (HRN EN 450-1). Na osnovi analize 21 uzorka različitih vrsta PDB-a prikupljenih s 10 različitih lokacija predlažu novu metodologiju preliminarne provjere PDB-a koja u obzir uzima fizikalna i kemijska svojstva pepela te omogućuje kvalitativno rangiranje ispitanih PDB-a. Predložena preliminarna metodologija na taj način rješava značajan problem koji proizlazi iz visoke varijabilnosti kemijskog sastava PDB-a, čime bi se znatno olakšao odabir najprikladnijeg PDB-a ali i odgovarajućih daljnjih laboratorijskih ispitivanja. Takvo rangiranje PDB-a nužno je i za određivanje optimalnog udjela PDB-a u opekarskim proizvodima, odnosno predviđanje negativnog utjecaja na svojstva gotovog proizvoda.

**Tablica 1. Usporedba kemijskog sastava različitih opekarskih gлина i PDB-a**

Sastojak [% mas.]	Opekarska glina 1 [11]	Opekarska glina 2*	Opekarska glina 3*	PDB 1	PDB 2	PDB 3
$\text{SiO}_2$	56,04	63,45	53,75	18,19	16,77	49,34
$\text{Al}_2\text{O}_3$	18,11	16,23	17,64	3,14	2,53	12,42
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	6,39	8,46	7,36	2,10	1,71	4,78
$\text{CaO}$	3,64	0,50	2,75	57,93	43,68	18,58
$\text{MgO}$	3,02	1,22	2,20	6,17	3,92	3,68
$\text{Na}_2\text{O}$	1,20	0,21	0,75	0,57	1,12	2,12
$\text{K}_2\text{O}$	2,61	1,24	2,69	8,10	21,51	5,28
$\text{TiO}_2$	-	1,22	0,84	0,13	0,10	1,21
Gubitak žarenjem LOI (950 °C)	8,35	6,78	11,5	3,0	17,7	6,0
* Podaci o kemijskom sastavu opekarskih gлина prikupljeni su od lokalnih proizvođača opeke						

### 3 Mogućnosti primjene pepela u proizvodnji pečenih opekarskih proizvoda

Provedena su brojna istraživanja o mogućnostima djelomične pa čak i potpune zamjene konvencionalnih sirovina u proizvodnji opeke, mijenjajući ih s različitim vrstama pepela kao što su pepeo rižine ljuske, pepeo nastao spaljivanjem komunalnog otpada i komunalnog mulja, leteći pepeo od ugljena te pepeo od šećerne trske [12,

18]. U daljnjem dijelu ovog rada prikazana su novija istraživanja u kojima je pepeo nastao spaljivanjem biomase, posebice drveta, korišten kao zamjena za dio gline. Kroz prikazana istraživanja iskazan je znatni potencijal otpadnog pepela kao zamjenskog materijala u proizvodnji pečenih opekarskih proizvoda.

Iz pregleda stanja područja vidljivo je da se prednost daje indirektnim metodama ispitivanja svojstava trajnosti opeke s PDB-om, kao što su ispitivanja početnog (kapilarnog) upijanja i ukupnog upijanja vode te porne strukture. U navedenim istraživanjima nije primijenjena direktna metoda ispitivanja otpornosti opeke na cikluse smrzavanje/odmrzavanja, ali je ispitivana tlačna čvrstoća opeke koja je u indirektnoj vezi s otpornošću na cikluse smrzavanja/odmrzavanja.

Istražujući primjenu pepela u proizvodnji opeke, Eliche-Quesada i dr. [8] koristili su različite vrste pepela s dna peći kao zamjenu za 20 % gline. Korištene su sljedeće vrste pepela: P1 - pepeo nastao spaljivanjem drvene biomase (drvnih ostataka drvnoprerađivačke industrije poput kore drveta, drvene prašine te drvnih proizvoda nezadovoljavajuće kvalitete); P2 - pepeo nastao spaljivanjem ostataka od obrezivanja maslina i borova; P3 - pepeo nastao spaljivanjem komina maslina i P4 - pepeo od mljevenih koštica maslina. Na uzorcima pečenim pri temperaturi od 1000 °C nije došlo do pojave pukotina niti bubrenja. Svojstva poput skupljanja, upijanja vode, volumenske gustoće, poroznosti, tlačne čvrstoće te toplinska provodljivost analizirana su s obzirom na podrijetlo ugrađenog pepela te uspoređena s referentnim uzorcima od čiste gline. Najveće vrijednosti skupljanja, veće i od referentnih, zabilježene su na uzorcima s pepelima P3 i P4, dok su vrijednosti skupljanja uzoraka s pepelima P1 i P2 slične referentnim zbog veće količine kvarca, a posljedično i povećanja tekuće faze tijekom sinteriranja. Veće količine gubitka žarenjem (LOI) povezane su sa značajnim smanjenjem volumena odnosno pojavom velikih deformacija i lomova tijekom faze pečenja. Povećane vrijednosti kapilarnog upijanja vode kod uzoraka s pepelom mogu uzrokovati dehidraciju morta i loše prijanjanje morta prilikom ugradnje opeke. Najveće vrijednosti zabilježene su kod pepela P1 i P2, što je posljedica povećanja količine površinskih pora. Iako su vrijednosti kapilarnog upijanja kod svih uzoraka zadovoljavajuće, preporuča se močenje takvih opeka prije same ugradnje. Upijanje vode je, kao i kapilarno upijanje, povećano kod uzoraka s pepelom, posebice s pepelima P1 i P2. Udio otvorenih pora značajno se s povećao, dok je mali porast zatvorenih pora uočen samo kod uzoraka s P1. Ispitujući tlačnu čvrstoću, kod uzoraka s pepelom zabilježen je pad vrijednosti u rasponu od 2,5 do 31 %, pri čemu su najveće vrijednosti postignute kod opeke s 20 % pepela P1. Usporedno s povećanjem poroznosti, volumenska gustoća se kod uzoraka s pepelima P2 i P4 smanjuje zbog velikog udjela organske tvari i karbonata, čija razgradnja uzrokuje ekspanziju u opeci. Toplinska provodljivost uzoraka s pepelima znatno je smanjena, posebice kod uzoraka s pepelom P4 kod kojih to smanjenje iznosi 38 % odnosno toplinska provodljivost iznosi 0,65 W/mK. Prema tome, vidljiva je ovisnost toplinske

provodljivosti o gustoći, ali i o drugim faktorima kao što u mikrostruktura, udio, veličina i raspored pora. Prilikom procjene otpuštanja opasnih tvari (izluživanja teških metala) iz opeke s pepelom zabilježene su povećane koncentracije, ali ipak znatno manje od dopuštenih. Prema tome, potvrđena je kategorizacija pepela kao inertnog i neopasnog otpada te visoka razina imobilizacije teških metala ugradnjom pepela u opeku. Eliche-Quesada i dr. u [13] također prikazuju mogućnost korištenja letećeg PDB-a kao zamjenskog materijala u proizvodnji ekološki prihvatljive pečene opeke, ali i u udjelima većim od 20 %. Leteći pepeo i pepeo s dna peći, nastao od drvnih ostataka tijekom obrezivanja maslina i borova, korišten je kao dodatna sirovina za zamjenu gline u udjelima do maksimalno 30 %. Promatran je utjecaj PDB-a na skupljanje, upijanje vode i kapilarno upijanje, volumensku gustoću, tlačnu čvrstoću, toplinsku provodljivost i izluživanje teških metala. U obzir je uzet i utjecaj temperature pečenja. Rezultati su pokazali da je optimalna temperatura sinteriranja 1000 °C. Povećanjem temperature pečenja od 900 do 1000 °C, povećala se tlačna čvrstoća i smanjilo upijanje vode. Ipak, zamjenom gline s 30 % PDB-a proizvedena je opeka s vrlo velikim vrijednostima apsorpcije vode i slabijim mehaničkim svojstvima. Na osnovi dobivenih rezultata, optimalna količina PDB-a iznosi 20 %, kako bi se proizvela opeka zadovoljavajućih mehaničkih svojstava i smanjene toplinske provodljivosti. Opeka s dodatkom pepela s dna peći pokazala je bolja svojstva od opeke s letećim PDB-om. S obzirom na izluživanje teških metala, utvrđeno je da opeka s PDB-om ne predstavlja problem za okoliš. Kod primijenjenih PDB-a utvrđena je velika količina alkalija što dovodi do stvaranja većeg udjela staklene faze čime se smanjuje temperatura pečenja. Na taj način bi se smanjila energija potrebna tijekom proizvodnog procesa. Također, zbog udjela organske tvari i kalcijevog karbonata, PDB može djelovati kao sredstvo za stvaranje pora. A. Gómez-Barea i dr. [21] tvrde isto, želeći klasificirati PDB bogat organskom tvari kao sredstvo za stvaranje pora. Ispitujući opeku s 15 i 20 % PDB-a utvrđeno je veliko smanjenje tlačne čvrstoće i gustoće te značajno povećanje apsorpcije vode, usporedno s povećanom poroznosti. Navedeno se pripisuje povećanoj potrebi za vodom tijekom miješanja te utjecaju PDB-a na stvaranje pora.

C. Fernández-Pereira i dr. [22] u svojem su istraživanju također pokazali da je primjena letećeg pepela nastalog izgaranjem biomase (u mješurastom fluidiziranom sloju) moguća u proizvodnji opeke u udjelima do 20 %. Pepeo koji je korišten u istraživanju nastaje spaljivanjem otpadnog materijala pri proizvodnji maslinovog ulja (komine masline). Pepeo bogat ugljikom promatran je kao inertni materijal koji će doprinijeti razvoju pora svojom razgradnjom tijekom faze sinteriranja. Očekuje se da će se pepeo tijekom faze sinteriranja ponašati poput organske tvari, stvarajući male šupljine u matrici opeke. Promatran je utjecaj različitih temperatura pečenja opeke, od 1000 °C do 1075 °C. Ispitivanjem konačnih proizvoda utvrđeno je osjetno smanjenje čvrstoće na savijanje nakon sušenja i pečenja te smanjenje gustoće s po-

većanjem udjela pepela. Iako je utjecaj povećanja temperature neznatan, vrijednosti čvrstoća nakon pečenja pri temperaturi od 1075 °C nešto su manje od vrijednosti čvrstoća nakon pečenja pri temperaturi od 1050 °C. Uočeno je veliko smanjenje čvrstoće na savijanje nakon sušenja, no vrijednosti su i dalje dovoljne da bi se opeka mogla dalje obrađivati, odnosno peći. Skupljanje uzoraka također je mjereno nakon faze sušenja i faze pečenja te je zabilježeno povećanje skupljanja s povećanjem temperature pečenja. Skupljanje tijekom sušenja okarakterizirano je kao umjereno. Značajno povećanje upijanja vode povezuje se s povećanom količinom otvorenih pora, no s porastom temperature pečenja upijanje vode opada zbog količine pora koja se također smanjuje povećanjem temperature sinteriranja. Niti kod jednog od opečnih uzoraka nije uočena crna jezgra, koja nastaje zbog nepotpunog izgaranja organske tvari prisutne u glini odnosno mješavini gline i pepela. Što se tiče utjecaja na okoliš, ne očekuju se nikakvi problemi s obzirom na zadovoljavajuće koncentracije teških metala. Samo je koncentracija Mo (molibdena) kod pojedinih uzoraka zabilježena kao neznatno veća od dopuštene razine.

L. Pérez-Villarejo i dr. [16] prikazuju istraživanje utjecaja letećeg pepela dobivenog izgaranjem drva masline, pri čemu su uzorci opeke pečeni na različitim temperaturama (900 i 1000 °C). PDB je zamjenjujući glinu doziran u udjelima od 10, 20 i 30 %. Promatrajući gubitak žarenjem (LOI), dodavanje PDB-a i povećanje temperature rezultiralo je povećanjem LOI, što može biti posljedica većeg udjela organske tvari i karbonata u pepelu. Tlačna čvrstoća opeke smanjena je s povećanjem količine letećeg pepela pri obje temperature pečenja. Volumenska gustoća opeke pečene na 1000 °C veća je od gustoće opeke pečene pri 900 °C što je uvjetovalo i bolja mehanička svojstva. Kapilarno upijanje vode je neznatno povećano s povećanjem količine PDB-a. Vrijednosti toplinske provodljivosti uzoraka s 30 % PDB-a pečenih na 1000 °C manje su za 34 % od toplinske provodljivosti uzoraka bez PDB-a. Skupljanje opeke tijekom procesa pečenja povećalo se s povećanjem količine PDB-a, što se pripisuje oslobađanju plinova koji nastaju tijekom izgaranja organskih tvari i raspadanja karbonata sadržanih u PDB-u i glini. Utjecaj temperature na skupljanje utvrđen je na način da su zabilježene manje vrijednosti skupljanja kod uzoraka pečenih na višoj temperaturi. Vodoupojnost, povezana s otvorenom poroznošću koja se razvija tijekom faze pečenja uzoraka, povećala se s količinom PDB-a pri čemu su manje vrijednosti zabilježene kod uzoraka pečenih na višoj temperaturi. Uobičajeno je da pri višim temperaturama dolazi do porasta vitifikacijske faze, a time i postizanja gušće mikrostrukture. Međutim, na uzorcima s PDB-om uočeno je suprotno s obzirom na smanjenu volumensku gustoću i povećanu vodoupojnost.

Mogućnost primjene PDB-a u proizvodnji opekarske cigle L. Pérez-Villarejo i dr. [23] istražuju smanjujući udio gline do 50 %. Uzorci su izrađeni s 10, 20, 30, 40 i 50 % PDB-a i 10 % vode te pečeni pri 950 °C. Rezultati su pokazali da se apsorpcija vode povećala, a volumenska gustoća i tlačna čvrstoća smanjile s povećanjem količine

PDB-a. Uočena je tendencija da se vodoupojnost povećava s povećanim količinama PDB-a, pri čemu su uzorci s udjelom PDB-a većim od 20 % pokazali neprihvatljive vrijednosti. Kapilarno upijanje opeke također je značajno poraslo s povećanjem količine PDB-a iznad 50 %. Gustoća opeke je upravo suprotna količini PDB-a pa je zamjena 20 % gline PDB-om rezultirala smanjenjem gustoće od 4 %, dok je već sljedeći udio od 30 % uzrokovao znatno veće smanjenje od 16 %. Slični rezultati dobiveni su ispitivanjem tlačne čvrstoće. Kao i u prethodnim istraživanjima, može se zaključiti da zamjenjujući glinenu sirovinu, maksimalni prihvatljivi udio PDB-a iznosi 20 %. Uspoređujući toplinska i mehanička svojstva opeke, B. Beal i dr. [24] proučavaju utjecaj različitih sredsata za stvaranje pora, između ostalog i pepela nastalog izgaranjem miješanih drva. Dozirajući PDB u iznosu od 25 % u odnosu na masu gline, promatrana su sljedeća svojstva opeke s PDB-om: volumenska gustoća, poroznost, upijanje vode, tlačna čvrstoća, skupljanje i toplinska provodljivost. Uspoređujući opeku s PDB-om s referentnim uzorcima od čiste gline, pečene pri temperaturi od 1060 °C, utvrđeno je da se volumenska gustoća smanjila za 14 %, a poroznost i upijanje vode povećali za 15 % odnosno 33 %. Vrijednosti tlačne čvrstoće opeke sa PDB-om vrlo su bliske referentnim vrijednostima, uz razliku od 9 %. S obzirom na povećanu količinu, odnosno ukupni volumen pora očekivano je smanjenje toplinske provodljivosti. Kod opeke s PDB-om uočen je suprotan trend povećanja toplinske provodljivosti s povećanjem poroznosti opeke zbog organskih ostataka u PDB-u i distribucije pora koje nastaju njegovim izgaranjem. Linearno skupljanje referentnih uzoraka i uzoraka s PDB-om iznosi 4 % i odnosno 2,5 %. Smanjeno skupljanje tumači se na način da je PDB zadržao manju količinu vode koja tijekom sušenja i pečenja isparava i tako uzrokuje skupljanje opeke.

X. Lingling i dr. [15] za razliku od ostalih predlažu zamjenu gline s vrlo velikim udjelima letećeg pepela. Za izradu opečnih uzoraka korišten je pepeo nastao spaljivanjem otpada iz tvornice papira, prikupljan mokrim postupkom. Opeka koja je sadržavala do 80 % pepela izlagana je različitim temperaturama (1000, 1050, 1100 °C) nakon čega su analizirana sljedeća svojstva: tlačna čvrstoća, upijanje vode, volumenska gustoća, prividna poroznost. U obzir je uzeta i finoća pepela. Utvrđeno je kako se indeks plastičnosti mješavina pepela i gline znatno smanjuje s povećanjem količine letećeg pepela te se predlaže anuliranje tog efekta dodavanjem prikladnih dodataka. Općenito, kada je indeks plastičnosti manji od 6,0, opeka se ne može proizvoditi procesom ekstruzije, koja predstavlja najčešće korištenu tehnologiju proizvodnje opeke. Indeks plastičnosti gline iznosio je 13,8, a kod mješavina s udjelom pepela od 50 % iznosio je 9,1, sa 70 % 6,0 i sa 80 % 3,8 pa maksimalno smanjenje iznosi približno 73 %. Uočeno je da se poroznost i upijanje vode povećavaju s udjelom PDB-a, s tim da su pri višim temperaturama pečenja zabilježene manje vrijednosti. Gustoća i tlačna čvrstoća smanjuju se s povećanjem udjela pepela, ali se pri višim temperaturama postižu veće vrijednosti. Proučavajući utjecaj finoće pepela na svoj-



stva pečene opeke potvrđeno je da finije čestice pepela pozitivno utječu na proces sinteriranja odnosno očvršćivanja opeke. Sa 60 % usitnjenog pepela postignute su vrijednosti tlačne čvrstoće veće za 117 %, uspoređujući ih s vrijednostima dobivenim na opeci s krupnijim pepelom. Sa 70 % usitnjenog pepela postignute su vrijednosti tlačne čvrstoće veće za 86 %, dok su sa 80 % usitnjenog pepela postignute vrijednosti tlačne čvrstoće veće za 46 %.

Kizinieiev O. i V. [25] analizirali su proizvodnju opeke s pepelom od spaljivanja otpadnih drva želeći smanjiti udio prirodne sirovine. Uzorci su izrađeni ugradnjom od 5 % do 60 % (prosijanog) pepela, koji zamjenjuje glinu te su pečeni pri različitim temperaturama (950 i 1000 °C). Utvrđene su smanjene vrijednosti skupljanja, gustoće, tlačne čvrstoće i toplinske provodljivosti, a povećane poroznosti i upijanja vode. Također je potvrđena mogućnost uporabe pepela kao prirodnog pigmenta s obzirom na to da se njegovim korištenjem smanjuje udio željeza i dobiva opeka svjetlije boje, što je vidljivo već kod udjela pepela većeg od 10 %. Povećanjem udjela pepela povećala se količina pora pri čemu je njihova distribucija podjednaka, bez obzira na udio pepela i minimalni utjecaj više temperature. Analizom mikrostrukture pepela utvrđene su dvije vrste čestica – negorive mineralne čestice (okruglog oblika, zaobljenih rubova i ujednačene strukture) te čestice ugljena (različitih oblika, šuplje, porozne i nejednolike strukture). Skupljanje i upijanje vode smanjuju se s povećanjem udjela pepela, ali i s porastom temperature. Gustoća nije ovisila o povećanju temperature dok je tlačna čvrstoća porasla. S povećanjem udjela pepela iznad 20 % mijenja se mikrostruktura uzoraka te je procijenjeno da se optimalna svojstva opeke postižu do te razine. Toplinska provodljivost opeke značajno se smanjila pri velikim udjelima pepela, ali je minimalno ovisila o temperaturi pečenja.

E. Bouet Martinez i dr. [26] predlažu ugrađivanje letećeg pepela, dobivenog spaljivanjem komina maslina, u glinenu opeku kao ekonomično i održivo rješenje problema odlaganja otpada. Smanjujući udio gline, leteći pepeo od biomase doziran je u udjelima od 5, 10, 15, 20 i 25 %. Uzorci su proizvedeni od homogenizirane mješavine gline i pepela koja je umiješana s 10 % vode, nakon čega je opeka osušena te pečena na temperaturi od 950 °C. Karakterizacijom keramičkih kompozita proučavana su sljedeća svojstva: upijanje vode i kapilarno upijanje opeke, volumenska gustoća i poroznost, gubitak žarenjem, linearno skupljanje i tlačna čvrstoća. Upijanje vode i kapilarno upijanje uzoraka s pepelom povećalo se s porastom udjela pepela, s time da su maksimalne vrijednosti upijanja zabilježene kod uzoraka s 10 i 15 % pepela. Rezultati ispitivanja tlačne čvrstoće pokazuju sličan trend kao i upijanje vode, odnosno veliku korelaciju s količinom pora koja raste s porastom udjela pepela, ali samo do udjela od 15 % nakon čega naglo pada. Najveća vrijednost tlačne čvrstoće, veća i od referentne vrijednosti, zabilježena je kod uzorka s 5 % pepela. Uspoređujući rezultate ispitivanja skupljanja utvrđeno je da se uzorci izrađeni samo od čiste gline skupljaju 2,9 % dok je kod uzoraka s letećim pepelom linearno skupljanje doseglo

maksimalnu vrijednost s udjelom pepela od 20 % iznoseći 1,02 %. Temeljem dobivenih rezultata zaključeno je da se, bez obzira na smanjenje tlačne čvrstoće, udio gline do 25 % može zamijeniti pepelom biomase bez značajnog smanjenja kvalitete gotovih proizvoda.

#### **4 Ciljevi daljnjeg istraživanja i očekivani doprinos**

Pregledom stanja znanja u području proizvodnje opeke s PDB-om uočena je nužnost povezivanja varijabilnog sastava raznih PDB-a sa svojstvima trajnosti gotovih proizvoda kako bi se mogao odrediti optimalni udio PDB-a kojim se može zamijeniti glina. S obzirom na pretpostavku da će dodavanjem PDB-a, pri pečenju opeke nastati dodatna količina pora, potrebno je odrediti njegov utjecaj na strukturu pora. Povezivanjem svojstava sirovina i uvjeta proizvodnje, odnosno pravilnim odabirom sirovina (zamjenom gline s kompatibilnim PDB-om) uz primjenu odgovarajuće temperature pečenja opeke ostvarila bi se povoljna distribucija pora, osiguravajući tako željenu trajnost gotovog proizvoda. S ekološkog stajališta, ponovna upotreba PDB-a u opekarskoj industriji imala bi pozitivan utjecaj na smanjenje emisije CO<sub>2</sub> koji nastaje pri proizvodnji opekarskih proizvoda, očuvanje prirodnih resursa koji se koriste u njihovoj proizvodnji te na rješavanje problema o postupanju s PDB-om. Očekivani doprinos građevinskoj industriji jest potvrda hipoteze da se primjenom PDB-a mogu proizvesti opekarski proizvodi traženih svojstava bez narušavanja kvalitete. Na taj bi se način pridonijelo razvoju kružne ekonomije i povećala konkurentnost opekarskih proizvoda na tržištu.

#### **5 Zaključak**

Zamjenom dijela sirove gline u proizvodnji opeke s otpadnim materijalima, kao što je pepeo dobiven spaljivanjem drvene biomase, ostvaruje se pozitivan doprinos očuvanju prirodnih resursa. Navedeno također rezultira smanjenjem troškova koji proizlaze iz eksploatacije sirove gline iz prirode, istovremeno rješavajući problem postupanja s otpadnim pepelom. Pregledom dosadašnjih istraživanja utvrđena je opravdanost proizvodnje opekarskih materijala s dodanim pepelom biomase u maksimalnom udjelu od 20 % do 25 %. Na ovaj način želi se kategorizirati PDB ne kao otpad, već kao vrijednu sirovinu primjenjivu kao građevni materijal kompatibilan s tradicionalnim materijalima. Međutim, u obzir treba uzeti da je jedan od primarnih ciljeva proizvođača opeke svakako optimizacija proizvodnje i minimiziranje operativnih troškova. Činjenica da se ugradnjom pepela u opeku može pridonijeti smanjenju energije potrebne u fazi pečenja opeke, koja predstavlja najveći trošak u cjelokupnom procesu proizvodnje, ide u prilog implementaciji novog materijala u već ustaljenu proizvodnju. S obzirom na to da je po kemijskom sastavu PDB-a i gline

utvrđen potencijal primjene takvih pepela u proizvodnji opeke te s obzirom na uobičajeni smještaj tvornica opeke u blizini ležišta gline, prednost se daje lokalno dostupnim pepelima. Važno je da opeka s PDB-om bude konkurentna klasičnoj opeci pa je potrebno iznaći kompromis između količine ugrađenog pepela te svojstava trajnosti gotovih proizvoda. Što se tiče skupljanja, različiti PDB-ovi imaju različit utjecaj, odnosno vrijednosti skupljanja se dodatkom pepela negdje smanjuju, a negdje povećavaju. Korištenje pepela može biti osobito atraktivno ako se njegovom primjenom postigne dodana vrijednost, kao primjerice opekarski proizvodi male gustoće i poboljšanih toplinsko-izolacijskih svojstava. Varijabilnost kemijskog sastava može se promatrati kao eventualno ograničenje kod šire primjene PDB-a. Stoga su stroga kontrola kvalitete u svim fazama proizvodnje te dodatna istraživanja zbog različitih i promjenjivih kemijskih sastava pepela iz različitih izvora nužna kako bi se omogućila njihova šira primjena. Kemijski sastav same gline također ima velik utjecaj na trajnost opeke, zbog čega je potrebno minimizirati utjecaj varijabilnog sastava PDB-a na primarnu sirovinu. Metodološki okvir koji bi omogućio objektivno vrednovanje optimalnog udjela PDB-a u opeci obuhvaća detaljnu karakterizaciju PDB-a i njegove kvalitete te u konačnici odabir parametara čijim bi se ispitivanjem dobila razvidna i nedvojbeno ocjena trajnosti takvih proizvoda.

## Zahvala

Istraživanja prikazana u ovom radu provedena su u okviru projekata “Transformacija pepela iz drvene biomase u građevne kompozite s dodanom vrijednošću - TAREC<sup>2</sup>” (IP-06-2016) i “Projekt razvoja karijera mladih istraživača – izobrazba novih doktora znanosti” DOK-01-2018 koje financira Hrvatska zaklada za znanost.

## Literatura

- [1] Europski parlament, DIREKTIVA (EU) 2018/2001 EUROPSKOG PARLAMENTA I VIJEĆA od 11. prosinca 2018. o promicanju uporabe energije iz obnovljivih izvora (preinaka), Službeni list Eur. unije, (2018) (L 328/82-209).
- [2] European Commission, State of play on the sustainability of solid and gaseous biomass used for electricity, heating and cooling in the EU, Comm. Staff Work. Doc., (2014), doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [3] De Brito, J., Agrela, F., eds., New trends in Eco-efficient and recycled concrete, 1st ed., Woodhead Publishing, 2018.
- [4] European Comission, A Clean Planet for all - A European strategic long-term vision for a prosperous, modern, competitive and climate neutral economy, (2018) (1–25).

- [5] Šegon, V., Šimek, T., Oradini, A., Marchetti, M., Priručnik za učinkovito korištenje biomase, Hrvatski šumarski institut, 2014.
- [6] The European Commission's Knowledge Center for Bioeconomy, Brief on biomass for energy in the European Union, (2016) (1–8), doi:10.2760/546943.
- [7] Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G., An overview of the composition and application of biomass ash., *Fuel*, 105, (2012) (19–39), doi:10.1016/j.fuel.2012.10.001.
- [8] Eliche-Quesada, D., Felipe-Sesé, M.A., Martínez-Martínez, S., Pérez-Villarejo, L., Comparative Study of the Use of Different Biomass Bottom Ash in the Manufacture of Ceramic Bricks, *J. Mater. Civ. Eng.*, 29, (2017) (04017238), doi:10.1061/(asce)mt.1943-5533.0002078.
- [9] Direktiva Europskog parlamenta, DIREKTIVA (EU) 2018/851 EUROPSKOG PARLAMENTA I VIJEĆA od 30. svibnja 2018. o izmjeni Direktive 2008/98/EZ o otpadu, *Službeni list Eur. unije*, (2018) (L 150/109-140).
- [10] Europski parlament, DIREKTIVA (EU) 2018/850 EUROPSKOG PARLAMENTA I VIJEĆA od 30. svibnja 2018. o izmjeni Direktive 1999/31/EZ o odlagalištima otpada, *Službeni list Eur. unije*, (2018) (L 150/100-108).
- [11] Netinger, I., Vračević, M., Bačkalić, Z., Opeka - od sirovine do gotovog proizvoda, Osijek, 2014.
- [12] Zhang, Z., Wong, Y.C., Arulrajah, A., Horpibulsuk, S., A review of studies on bricks using alternative materials and approaches, *Constr. Build. Mater.*, 188, (2018) (1101–1118), doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2018.08.152.
- [13] Eliche-Quesada, D., Felipe-Sesé, M.A., Moreno-molina, A.J., Franco, F., Infantes-molina, A., Investigation of using bottom or fly pine-olive pruning ash to produce environmental friendly ceramic materials, *Appl. Clay Sci.*, (2016), doi:10.1016/j.clay.2016.10.015.
- [14] Brick Development Association, BRICK Sustainability Report 2016, Brick Dev. Assoc. Website, (2016) (45). <http://www.brick.org.uk/admin/resources/brick-sustainability-report-2016-1.pdf>.
- [15] Lingling, X., Wei, G., Tao, W., Nanru, Y., Study on fired bricks with replacing clay by fly ash in high volume ratio, *Constr. Build. Mater.*, 19, (2005) (243–247), doi:10.1016/j.conbuildmat.2004.05.017.
- [16] Pérez-Villarejo, L., Eliche-Quesada, D., Carrasco-Hurtado, B., Sánchez-Soto, P.J., Valorization of Olive Biomass Fly Ash for Production Eco-Friendly Ceramic Bricks, *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.*, (2019) (1–10), doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.11547-4.

- [17] Brick Development Association, BRICK Sustainability Report 2016, Brick Dev. Assoc. Website, (2016) (45).
- [18] Štirmer, N., Carević, I., Baričević, A., Milovanović, B., Serdar, M., Banjad Pečur, I., Jelčić Rukavina, M., Bjegović, D., TAREC2 - Stanje područja o primjeni PDB - a u građevinskoj industriji, (2017).
- [19] Carević, I., Serdar, M., Štirmer, N., Ukrainczyk, N., Preliminary screening of wood biomass ashes for partial resources replacements in cementitious materials, *J. Clean. Prod.*, 229, (2019) (1045–1064), doi:10.1016/j.jclepro.2019.04.321.
- [20] Al-fakih, A., Mohammed, B.S., Liew, M.S., Nikbakht, E., Incorporation of waste materials in the manufacture of masonry bricks : An update review, *J. Build. Eng.*, 21, (2019) (37–54), doi:10.1016/j.job.2018.09.023.
- [21] Gómez-Barea, A.; Vilches, L. F.; Leiva, C.; Campoy, M.; Fernández-Pereira, C., Plant optimisation and ash recycling in fluidised bed waste gasification, *Chem. Eng. J.*, 146, (2009) (227–236), doi:10.1016/j.cej.2008.05.039.
- [22] Fernández-Pereira, C.; De La Casa, J. A.; Gómez-Barea, A.; Arroyo, F.; Leiva, C.; Luna, Y., Application of biomass gasification fly ash for brick manufacturing, *Fuel*, 90, (2011) (220–232), doi:10.1016/j.fuel.2010.07.057.
- [23] Pérez-Villarejo, L.; Eliche-Quesada, D.; Iglesias-Godino, Fco. J.; Martínez-García, C.; Corpas-Iglesias, F.A., Recycling of ash from biomass incinerator in clay matrix to produce ceramic bricks, *J. Environ. Manage.*, (2012) (349–354), doi:10.1016/j.jenvman.2010.10.022.
- [24] Beal, B., Selby, A., Atwater, C., James, C., Viens, C., A Comparison of Thermal and Mechanical Properties of Clay Bricks Prepared with Three Different Pore-Forming Additives : Vermiculite , Wood Ash , and Sawdust, (2019) (1–10), doi:10.1002/ep.13150.
- [25] Kizinievič, O., Kizinievič, V., Utilisation of wood ash from biomass for the production of ceramic products, *Constr. Build. Mater.*, 127, (2016) (264–273), doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.124.
- [26] Bonet-martínez, E., Pérez-villarejo, L., Eliche-quesada, D., Sánchez-soto, P.J., Carrasco-hurtado, B., Manufacture of sustainable clay ceramic composite with composition  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{CaO}$  -  $\text{K}_2\text{O}$  materials valuing biomass ash from olive pomace, 229, (2018) (21–25), doi:10.1016/j.matlet.2018.06.105.