

Razvoj programa istraživanja biougljena namijenjenog skladištenju ugljika u podzemlju

Marin, Dora

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:235072>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-06**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET
Preddiplomski studij naftnog rudarstva

**RAZVOJ PROGRAMA ISTRAŽIVANJA BIOUGLJENA NAMIJENJENOG
SKLADIŠTENJU UGLJIKA U PODZEMLJU**

Diplomski rad

Dora Marin

R316

Zagreb, 2023.



KLASA: 602-01/23-01/135
URBROJ: 251-70-11-23-2
U Zagrebu, 13.09.2023.

Dora Marin, studentica

RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-01/23-01/135, URBROJ: 251-70-11-23-1 od 03.07.2023. priopćujemo vam temu diplomskog rada koja glasi:

RAZVOJ PROGRAMA ISTRAŽIVANJA BIOUGLJENA NAMIJENJENOG SKLADIŠTENJU UGLJIKA U PODZEMLJU

Za voditeljicu ovog diplomskog rada imenuje se u smislu Pravilnika o izradi i obrani diplomskog rada Izv.prof.dr.sc. Gordana Bilić nastavnik Rudarsko-geološko-naftnog-fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Voditelj

(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Gordana Bilić

(titula, ime i prezime)

Predsjednik povjerenstva za
završne i diplomsko ispite:

(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Mario Klanfar

(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu i studente:

(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Borivoje
Pašić

(titula, ime i prezime)

PROGRAMA ISTRAŽIVANJA BIOUGLJENA NAMIJENJENOG SKLADIŠTENJU UGLJIKA U
PODZEMLJU

Dora Marin

Rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za rudarstvo i geotehniku
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Sažetak

Unutar diplomskog rada obrađen je razvojni program istraživanja biougljena s namijenom skladištenja ugljika u podzemlje. Dani je istražni program biougljena koji se temelji na pregledu Pravilnika o odlagalištima otpada, Europskom certifikatu za biougljen i Pravilniku o gospodarenju otpadom. Provedena su ispitivanja u Centralno kemijsko-tehnološkom laboratoriju HEP-Proizvodnje d.o.o. s ciljem usporedbe sastava kamenog ugljena i biougljena. Na temelju dobivenih podataka predložena su sljedeća ispitivanja zajedno s normama na temelju kojih se dobivaju podaci o utjecaju biougljena na atmosferu u kojoj bi se skladištilo.

Ključne riječi: biougljen, laboratorijska ispitivanja, kameni ugljen, norme

Završni rad sadrži: 40 stranice, 17 tablica, 7 slika i 27 reference.

Jezik izvornika: Hrvatski

Pohrana rada: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta, Pierottijeva 6, Zagreb

Mentori: Dr. sc. Gordana Bilić, izvanredni profesor RGNF

Ocjenjivači: Dr.sc. Gordana Bilić, izvanredni profesor RGNF
Dr.sc. Anamarija Grbeš, docent RGNF
Dr.sc. Domagoj Vulin, redoviti profesor RGNF

DEVELOPMENT OF INVESTIGATION PROGRAMME FOR BIOCHAR INTENDED FOR
UNDERGROUND CARBON STORAGE

Dora Marin

Thesis completed at: University of Zagreb
Faculty of mining, Geology and Petroleum Engineering
Department of Mining Engineering and Geotechnics
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Abstract

Within the diploma thesis, the development program of biochar research with the purpose of carbon storage in the underground was processed. An investigation program for biochar was given, which is based on a review of the Ordinance on waste disposal sites, the European certificate for biochar and the Ordinance on waste management. The tests were carried out in the Central Chemical and Technological Laboratory of HEP-Proizvodnja d.o.o. with the aim of comparing the composition of hard coal and biochar. Based on the obtained data, the following tests were proposed together with the norms based on which data on the impact of biochar on the atmosphere are obtained.

Keywords: biochar, laboratory tests, coal, standards

Thesis contains: 40 pages, 17 tables, 7 figures, i 27 references.

Original in: Croatian

Archived in: Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, Pierottijeva 6, Zagreb

Supervisors: Associate Professor Dr. sc. Gordana Bilić, PhD

Reviewers: Associate Professor Gordana Bilić, PhD
Assistant Professor Anamarija Grbeš, PhD
Full Professor Domagoj Vulin, PhD

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. BIOUGLJEN.....	2
2.1. Opis biougljena i ugljena	2
3. HRVATSKE ODREDBE O OTPADU I EUROPSKI CERTIFIKAT ZA BIOUGLJEN.....	6
3.1. Pravilnik o odlagalištima otpada	6
3.2. Europski certifikat za biougljen, EBC	10
3.3. Pravilnik o gospodarenju otpadom	12
4. LABORATORIJSKO ISPITIVANJE UGLJENA I BIOUGLJENA	17
4.2. Opis ispitivanja.....	18
4.2.1. Određivanje sadržaja grube vlage	20
4.2.2. Određivanje sadržaja rezidualne vlage.....	20
4.2.3. Izračun ukupne vlage	21
4.2.4. Sadržaj pepela	21
4.2.5. Hlapljive tvari.....	22
4.2.6. Izračun vezanog ugljika (C-fix)	23
4.2.7. Određivanje sadržaja sumpora	23
4.2.8. Određivanje ogrijevne vrijednosti.....	24
4.3. Rezultati provedenih ispitivanja	24
5. PREDLOŽAK BUDUĆIH ISPITIVANJA	28
5.1. Popis normi i parametara koje je potrebno laboratorijski ispitati	28
5.2. Kratki opis ispitivanja općih parametara	30
5.3. Ispitivanje eluata	33
5.4. Fizikalne karakteristike	37
6. ZAKLJUČAK	39
7. POPIS LITERATURE.....	41

POPIS SLIKA

Slika 2-1. Prikaz promjene mikrokristalne strukture biougljena porastom temperature (Chen i dr., 2017.).....	2
Slika 2-2. Struktura ugljena (Sik Ok i dr., 2016.).....	3
Slika 2-3. Nastanak ugljena (Speight, 1994).....	5
Slika 4-1. Uređaj za termogravimetrijsku metodu (TGA801 Leco, SAD).....	22
Slika 4-2. Elementni analizator (Leco TruSpec, SAD)	24
Slika 4-3. Kalorimetar (IKA-C2000, Njemačka)	24
Slika 5-1. Visokotemperaturni sustav sagorijevanja s IR detektorom (Norma HRN EN ISO 15936:2021, 2021.).....	31

POPIS TABLICA

Tablica 2-1. Fizikalne karakteristike biougljena (Yaashikaa i Senthil Kumar, 2020.).....	3
Tablica 2-2. Usporedba različitih vrsta pirolitičkih postupaka (Yaashikaa, P.R., Senthil Kumar, P., 2020.)	4
Tablica 3-1. Učestalost kontrole meteoroloških parametara (Pravilnik o odlagalištima otpada, NN 4/2023)	7
Tablica 3-2. Popis normi za uzorkovanje otpada (Pravilnik o odlagalištima otpada, NN 4/2023)	8
Tablica 3-3. Cjeloviti popis normi (Pravilnik o odlagalištima otpada, NN 4/2023).....	9
Tablica 3-3. Popis tvari i karakteristika koje je potrebno ispitati na biougljenu (Carbon Standards International, 2022.)	11
Tablica 3-4. Opasna svojstva zajedno s oznakama (Pravilnik o gospodarenju otpadom, NN 81/2020 i 106/2022).....	13
Tablica 3-5. Razredi opasnosti zajedno sa šiframa i graničnim vrijednostima (Pravilnik o gospodarenju otpadom, NN 81/2020 i 106/2022).....	14
Tablica 3-6. Razred opasnosti za toksične tvari zajedno sa šiframa i graničnim vrijednostima (Pravilnik o gospodarenju otpadom, NN 81/2020 i 106/2022).....	15
Tablica 3-7. Razredi opasnosti za kancerogene tvari zajedno sa šiframa i graničnim vrijednostima (Pravilnik o gospodarenju otpadom, NN 81/2020 i 106/2022).....	15
Tablica 3-8. Razredi opasnosti i šifre opasnih tvari zajedno s graničnim koncentracijama (Pravilnik o gospodarenju otpadom, NN 81/2020 i 106/2022).....	16
Tablica 4-1. Ispitivanja provedena na uzorcima ugljena i biougljena (Centralni kemijsko-tehnološki laboratorij, 2014.).....	19
Tablica 4-2. BIO CHAR LM.....	25
Tablica 4-3. BIO CHAR LQ	26
Tablica 4-4. Kameni ugljen	27
Tablica 5-1. Predložak parametara na koje je potrebno ispitati biougljen zajedno s normama na temelju Pravilnika o gospodarenju otpada i Europskom certifikatu za biougljen	29
Tablica 5-2. Policiklički aromatski ugljikovodici (Norma HRN EN 17503:2022, 2022.)	32

POPIS KORIŠTENIH OZNAKA

Simbol	Značenje	Jedinica
G	Sadržaj grube vlage	%
$m_a = m_1$	Masa prazne posudice	g
$m_b = m_2$	Masa posudice s uzorkom prije sušenja	g
$m_c = m_3$	Masa posudice s uzorkom nakon sušenja	g
H	Sadržaj rezidualne vlage	%
M	Sadržaj vlage analitičkog uzorka	%
P	Sadržaj pepela	%
V	Sadržaj hlapljive tvari	%
C-fix	Nevezani ugljik	%
f	Faktor konverzacije	g/kg
DR	Sadržaj suhe tvari	%
M_D	Masa osušenog uzorka	kg
M_W	Masa vlažnog uzorka	kg
MC	Sadržaj vlage	%
L	Volumen tekućine za ispiranje	l
ρ_{TDS}	Koncentracija ukupno otopljenih tvari	mg/l
m_D	Masa suhe tvari	mg
V_{FB}	Volumen uzorka	ml
ρ_{Cl}	Koncentracija klorida	mg/l
V_a	Volumen otopine koja se testira	ml
V_b	Volumen utrošenog srebrovog nitrata za titraciju slijepe probe	ml
V_s	Volumen utrošenog srebrovog nitrata za titraciju ispitivanog uzorka	
c	Stvarna koncentracija $AgNO_3$	mol/dm ³
w	Udio vode	%
m_1	Masa posudice sa uzorkom	g
m_2	Masa posudice s uzorkom nakon sušenja	g
m_c	Masa prazne posudice	g

m_w	Masa vode	g
m_d	Masa osušenog uzorka	g
$\rho_{b,s}$	Volumna gustoća	g/cm^3
V	Volumen metalnog cilindra	cm^3
m_s	Masa praznog metalnog cilindra	g
m_t	Masa metalnog cilindra s uzorkom nakon sušenja	g

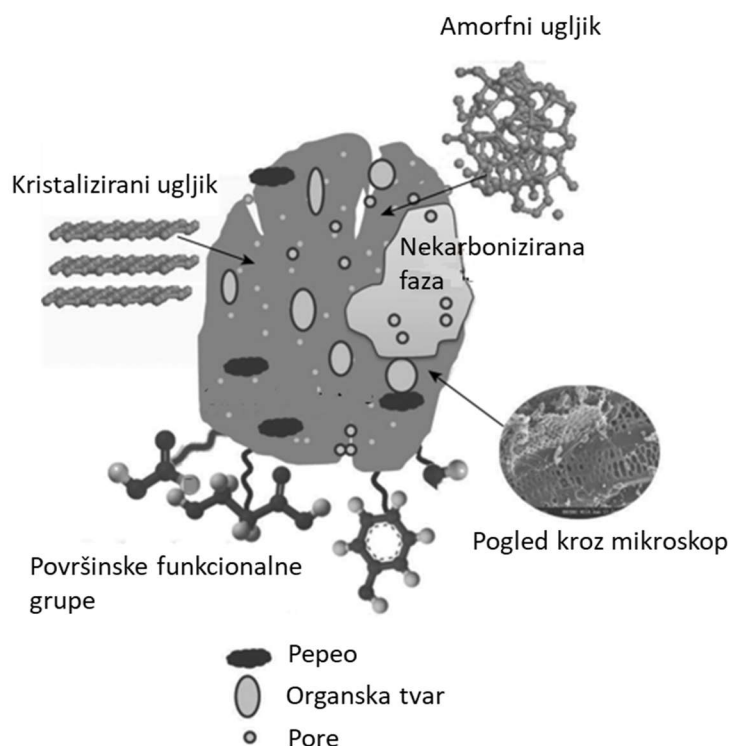
1. UVOD

Efekt staklenika jedan je od glavnih uzročnika klimatskih promjena kod kojeg se sunčeva toplina zadržava na Zemlji, spriječeno je njezino vraćanje u svemir zbog čega u konačnici dolazi do globalnog zagrijavanja. Na efekt staklenika najviše utječe plin CO_2 koji nastaje potpunim izgaranjem ugljika iz goriva gdje se kemijska energija pretvara u toplinsku ili prilikom pretvorbe kemijske energije u mehaničku. Također dio emisija dolazi iz industrijskih procesa i fosilnih goriva kada se nusprodukti ispuštaju izravno u atmosferu. (Vrančić, T., 2012.)

Zbog velikog porasta koncentracije CO_2 u atmosferi stavlja se veliki naglasak na njegovo hvatanje i uklanjanje iz atmosfere. Stoga se razvijaju različiti materijali za uklanjanje CO_2 među kojima se nalazi i biougljen koji se može proizvoditi pirolizom biomase. Biougljen je materijal koji je bogat ugljikom i ima veliku poroznost, a na njegova fizikalno-kemijska svojstva uvelike utječu uvjeti pirolize pri kojima nastaje. Zbog otpornosti biougljena na biorazgradnju on može trajati nekoliko tisućljeća te se smatra povoljnim za pohranjivanje CO_2 . (Jung i dr., 2019.) Danas, biougljen ima višestruku primjenu u poljoprivredi: povećava sadržaj hranjivih tvari u tlu zbog čega se koristi kao prirodno gnojivo za poboljšanje i sprječavanje ispiranja hranjivih tvari u tlu; primjenjuje se kod sanacije tla onečišćenog teškim metalima, a za vrijeme nepovoljnih vremenskih uvjeta zbog svoje porozne prirode zadržava vodu i osigurava hranjive tvari mikrobima koje se nalaze u tlu. (Sik Ok i dr., 2016.)

Za korištenje i skladištenje biougljena u podzemlju potrebno je ispitati njegov sastav, te fizikalna i kemijska svojstva. Norme za biougljen nisu propisane stoga se popis analiza temelji na Pravilniku o odlagalištima otpada, Europskom certifikatu za biougljen i Pravilniku o gospodarenju otpadom. U ovom radu napravljene su preliminarne analize kamenog ugljena i biougljena radi njihove međusobne usporedbe sa svrhom potencijalne mogućnosti skladištenja biougljena u napuštenom rudniku kamenog ugljena. Također, dan je prijedlog analiza koje bi potencijalno trebalo provesti radi predviđanja ponašanja biougljena prilikom skladištenja pri atmosferskim uvjetima ili u uvjetima visokog sadržaja vlage kakvi su u rudniku. Biougljen proizvodi tvrtka naziva 287K čija je misija sprječavanje klimatskih promjena uzrokovanih ljudskim aktivnostima pomoću tehnologije za uklanjanje ugljikovog dioksida iz atmosfere.

slici 2-2. prikazana je struktura biougljena koji se sastoji od pepela, organske tvari i pora. (Sik Ok i dr., 2016.)



Slika 2-2. Struktura ugljena (Sik Ok i dr., 2016.)

Fizikalne karakteristike ovise o temperaturi pri kojoj se izvodi piroliza, a s obzirom na njezin iznos razlikuje se brza i spora piroliza kako je navedeno u tablici 2-1.

Tablica 2-1. Fizikalne karakteristike biougljena (Yaashikaa i Senthil Kumar, 2020.)

Toplinski process	Temperatura (°C)	Vrijeme	Veličina čestica	Fizikalne karakteristike (kapacitet izmijene kationa)	pH
Brza piroliza	Visoka (> 650)	Kratko (sekunde)	Fine i porozne	Bolje	Viši
Spora piroliza	Niska (450-650)	Dugo (minute/sati)	Velike	Slabije	Niži

Glavne fizikalne karakteristike biougljena su velika površina, visoka poroznost, funkcionalne skupine, visok kapacitet kationske izmjene i stabilnost što ga čini pogodnim za različite primjene u poljoprivredi i drugim djelatnostima. Brza i jednostavna priprema, ekološka prihvatljivost, mogućnost ponovne upotrebe i isplativost glavne su karakteristike biougljena. Karakterizacija i određivanje fizikalnih karakteristika važne su za određivanje elementarnog sastava, površinskih funkcionalnih skupina, stabilnosti i strukture. Učinkovitost i svojstva

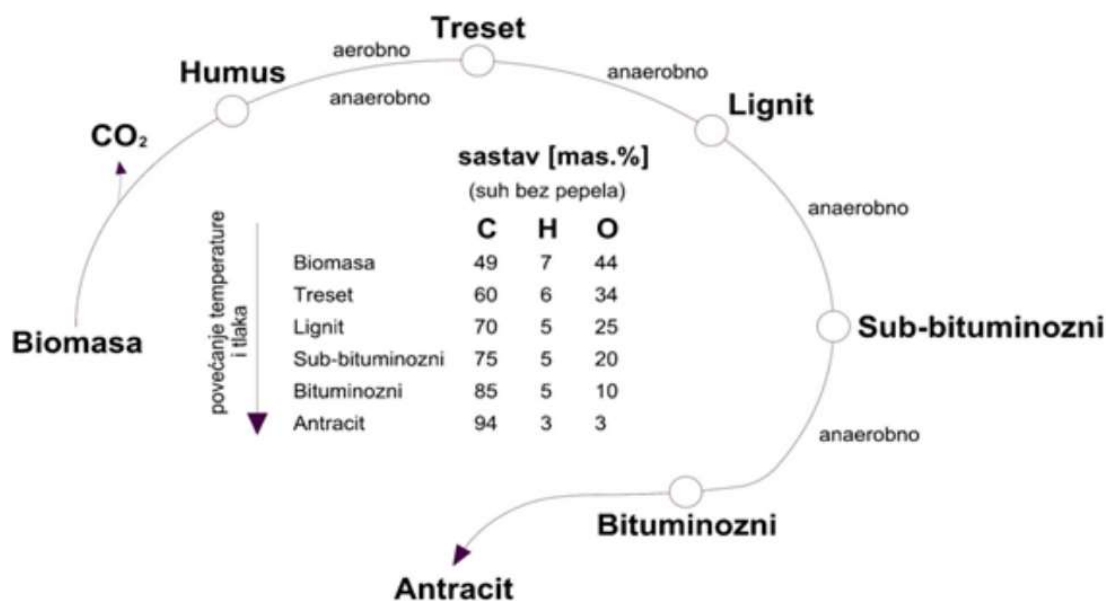
biougljena također uvelike ovise o biomasi koja se koristi za proizvodnju. (Brewer i Brown, 2012.)

Piroliza spada u skupinu postupaka termokemijske pretvorbe koji se razlikuju u temperaturi na kojoj se odvija određeni proces. Obzirom na odabrani proces termokemijske pretvorbe produkti imaju različiti udio biougljena (kurta tvar), plina i bioulja što je vidljivo u tablici 2-2. Termokemijska pretvorba učinkovita je metoda pretvaranja biomase u biogoriva. Uključuje dvije različite kategorije: suhe tehnike i hidrotermalne tehnike. (Yaashikaa i Senthil Kumar, 2020.)

Tablica 2-2. Usporedba različitih vrsta pirolitičkih postupaka (Yaashikaa, P.R., Senthil Kumar, P., 2020.)

Vrsta pirolize	Temperatura (°C)	Vrijeme	Biougljen (%)	Bioulje (%)	Plin (%)
Piroliza	300-700 (spora)	< 2 s	35	30	35
	500-1000 (brza)	Sat-dan	12	75	13
Hidrotermalna karobnizacija	180-300	1-16 sati	50-80	5-20	2-5
Rasplinjavanje	750-900	10-20 s	10	5	85
Torefikacija	290	10-60 min	80	0	20
Flash karbonizacija	300-600	< 30 min	37	-	-

Ugljen predstavlja gorivi sediment organoklastične prirode, koji je nastao od litificiranih biljnih ostataka. Biljna tvar prolazi kroz procese karbonizacije i humifikacije pri čemu nastaje složena struktura. Sastav ugljena uvjetovan je stupnjem metamorfoze, ali primarno za sve vrste ugljena vrijedi da se sastoji od ugljika, vodika, kisika, dušika i sumpora. Ugljen također sadrži različite količine minerala kao što su silicij, aluminij, željezo, kalcij, natrij i kalij, koji mogu utjecati na proces sagorijevanja kao i na okoliš prilikom izgaranja. Na slici 2-3. prikazani su postanak i podjela ugljena te udio ugljika, dušika i kisika u svakoj od navedenih vrsta ugljena. (Orlović-Leko, 2013.)



Slika 2-3. Nastanak ugljena (Speight, 1994).

Lignit je niskorangirani ugljen koji ima visok sadržaj vlage i pepela. Zbog svoje niske kaloričnosti poželjno ga je koristiti neposredno uz rudnik jer troškovi transporta nisu ekonomski isplativi. Glavna uporaba lignita je u proizvodnji električne energije u termoelektranama. U sljedećim poglavljima opisana su ispitivanja i rezultati na lignitu radi usporedbe svojstva s biougljenom. (Orlović-Leko, 2013.)

Fizikalne karakteristike ugljena variraju ovisno o vrsti ugljena. Boja je pretežno crna, smeđa i sivkasta. Tvrdća varira od vrlo mekog i mrvičastog ako je riječ o grafitu, do vrlo tvrdog poput antracita. Gustoća ugljena je relativno mala u odnosu na većinu stijena i minerala te ga to čini relativno laganim, a kreće se u rasponu od približno 1,1 do oko 1,5 g/cm³. (Kopp, 2023.) Ugljen je porozan materijal u kojem pore služe za adsorpciju plinova i para. Ukupna poroznost u ugljenu se kreće između 1% i 20%. Odnos udjela mikropora i makropora ovisi o podrijetlu i rangi ugljena.

Zbog sličnog sastava i svojstava biougljena i ugljena, ispitivanja koja će se provesti temelje se na njihovoj usporedbi s ciljem utvrđivanja međusobne sličnosti i različitosti.

3. HRVATSKE ODREDBE O OTPADU I EUROPSKI CERTIFIKAT ZA BIOUGLJEN

3.1. Pravilnik o odlagalištima otpada

Na temelju Pravilnika o odlagalištima otpada (NN 4/2023) propisani su kriteriji prihvata otpada na odlagalište zajedno s graničnim vrijednostima emisija u okoliš prilikom odlaganja otpada, uvjeti i mjere koje su vezane za planiranje, gradnju, rad, zatvaranje i ponovno otvaranje odlagališta. Propisan je i otpad koji ne ispunjava kriterije prihvata zbog mogućnosti recikliranja ili mogućnosti prelaska u kružno gospodarstvo pomoću kojeg se smanjuje količina otpada, te otpad koji smanjuje štetne učinke na okoliš.

Svako odlagalište otpada klasificira se u jednu od tri kategorije:

- odlagalište za opasni otpad
- odlagalište za neopasni otpad i
- odlagalište za inertni otpad.

Potkategorije odlagališta otpada u kategoriji odlagališta za neopasni otpad su:

- odlagalište anorganskog otpada s niskim sadržajem organskih/biorazgradivih materijala i
- odlagalište pretežito organskog otpada.

Prilikom odlaganja otpada u podzemno odlagalište mora se utvrditi kako neće doći do fizikalne, kemijske ili biološke promijene tvari prilikom odlaganja. Za odlaganje otpada u podzemlje potrebno je provesti elaborat o procjeni rizika u skladu s Dodatkom A koji se nalazi unutar Pravilnika (NN 4/2023). Prilikom odlaganja otpada potrebno je napraviti kategorizaciju otpada. Prilikom karakterizacije otpada potrebno je priložiti podatke poput:

- opis uzorkovanja otpada
- predviđenu količinu i dinamiku nastanka otpada
- izvještaj o istraživanjima opasnih svojstava otpada
- izvještaj o istraživanju utjecaja odlaganja otpada na stabilnost tijela odlagališta
- podaci o ispunjenju uvjeta prethodne obrade otpada prije odlaganja

- podaci o postotku frakcije biorazgradivog komunalnog otpada
- izvještaj o drugim dopunskim istraživanjima i
- popis korištene literature.

Unutar Pravilnika određeni su postupci kontrole i nadzora koje je potrebno obavljati tijekom aktivnog korištenja i naknadnog održavanja otpada. Potrebna je kontrola meteoroloških parametara gdje se parametri mogu prikupiti u najbližoj meteorološkoj stanici državne meteorološke mreže. Propisana je učestalost mjerenja parametra koji su dani u tablici 3-1. (Pravilnik o odlagalištima otpada, NN 4/2023)

Tablica 3-1. Učestalost kontrole meteoroloških parametara (Pravilnik o odlagalištima otpada, NN 4/2023)

Parametar	Aktivno korištenje	Naknadno održavanje nakon zatvaranja
Količina oborina	Dnevno	Dnevno, dodano mjesečnim vrijednostima
Temperatura (min., max., mjerena u 14.00 h)	Dnevno	Srednja mjesečna vrijednost
Smjer i snaga prevladavajućeg vjetrova	Dnevno	Ne zahtjeva se
Isparivanje (lizimetar)	Dnevno	Dnevno, dodano mjesečnim vrijednostima
Atmosferska vlaga (mjerena u 14.00 h)	dnevno	Srednja mjesečna vrijednost

Važna je kontrola nakupljanja i kretanja plina koji nastaje u odlagalištu gdje se od plinova najčešće prate koncentracije metana, kisika, dušika ugljičnog monoksida i sumporovodik. Ukoliko je riječ o aktivno korištenom odlagalištu plinove je potrebno mjeriti na mjesečnoj pazi, a nakon zatvaranja svakih šest mjeseci. Mjerenje plinova je potrebno provesti na reprezentativnim točkama i na reprezentativnom broju uzoraka. Parametri za mjerenje i tvari za analiziranje ovise o sastavu odloženoga otpada.

U odlagalištu mora se provoditi i kontrola emisija tvari u procjedne i površinske vode kao i kontrola oborinske vode koja se može naći u odlagalištu otpada. Parametri procjedne vode provode se jednom u tri mjeseca i potrebno je zabilježiti količinu i sastav procjedne vode, a nakon zatvaranja isti parametri se bilježe svakih šest mjeseci. Prilikom ispitivanja stanja i kontrole podzemne vode potrebno je provoditi kontrolu razine podzemne vode koja se provodi svakih šest mjeseci kod aktivnog korištenja kao i kod zatvorenog odlagališta otpada. Također važno je bilježiti i sastav podzemne vode gdje uzorkovanje ovisi o učestalosti promjene razine podzemne vode. (Pravilnik o odlagalištima otpada, NN 4/2023)

Prilog IV. sastoji se od popisa normi za uzorkovanje otpada za odlaganje. Popis normi se nalazi u tablici 3-1. (Pravilnik o odlagalištima otpada, NN 4/2023)

Tablica 3-2. Popis normi za uzorkovanje otpada (Pravilnik o odlagalištima otpada, NN 4/2023)

HRN EN 14899	Karakterizacija otpada – Uzorkovanje otpadnih materijala – Okvir za pripremu i primjenu plana uzorkovanja
Normativni dokumenti:	
HRI CEN/TR 15310-1	Karakterizacija otpada – Uzorkovanje otpadnih materijala – 1. dio: Upute za odabir i primjenu kriterija za uzorkovanje u različitim uvjetima
HRI CEN/TR 15310-2	Karakterizacija otpada – Uzorkovanje otpadnih materijala – 2. dio: Upute za tehnike uzorkovanja
HRI CEN/TR 15310-3	Karakterizacija otpada – Uzorkovanje otpadnih materijala – 3. dio: Upute za postupke poduzorkovanja na terenu
HRI CEN/TR 15310-4	Karakterizacija otpada – Uzorkovanje otpadnih materijala – 4. dio: Upute za postupke pakiranja, skladištenja, čuvanja, transporta i dostave uzoraka
HRI CEN/TR 15310-5	Karakterizacija otpada – Uzorkovanje otpadnih materijala – 5. dio: Upute za izradu plana uzorkovanja

Unutar Pravilnika je Prilog V. koji sadrži cjeloviti popis normi, a taj popis nalazi se u tablici 3-2. (Pravilnik o odlagalištima otpada, NN 4/2023)

Tablica 3-3. Cjeloviti popis normi (Pravilnik o odlagalištima otpada, NN 4/2023)

Ispitivanje eluiranja/izluživanja	
HRN EN 14405	Karakterizacija otpada – Ispitivanja ponašanja izluživanja – Ispitivanje up-flow cijedenja (pod određenim uvjetima)
HRN EN 14429	Karakterizacija otpada – Ispitivanje ponašanja pri izluživanju – Utjecaj pH-vrijednosti na izluživanje uz početni dodatak kiseline/lužine
Test sukladnosti za provjeru izluživanja zrnatog i otpadnog materijala i muljeva:	
HRN EN 12457-2	Karakterizacija otpada – Izluživanje – Provjera izluživanja zrnatoga otpadnog materijala i muljeva – 2. dio: Jednostupanjski postupak kod omjera tekuće-čvrsto od 10 l/kg za materijale s veličinom čestica manjom od 4 mm (sa smanjenjem veličine čestica ili bez smanjenja)
HRN EN 12457-4	Karakterizacija otpada – Izluživanje – Provjera izluživanja zrnatoga otpadnog materijala i muljeva – 4. dio: Jednostupanjski postupak kod omjera tekuće-čvrsto od 10 l/kg za materijale s veličinom čestica manjom od 10 mm (sa smanjenjem veličine čestica ili bez smanjenja)
Za provjeru izluživanja monolitnog otpada, otpad se usitnjava na veličinu < 4 mm	
Digestija otpada	
HRN EN 13657	Karakterizacija otpada Digestija zlatopkom za naknadno određivanje topivih elemenata
HRN EN 13656	Karakterizacija otpada – Mikrovalna razgradnja potpomognuta sa smjesom fluoridne, dušične i kloridne kiseline za naknadno određivanje elemenata
Analize	
HRN EN 16192	Karakterizacija otpada – Analiza eluata
HRN EN 14039	Karakterizacija otpada – Određivanje sadržaja ugljikovodika od C ₁₀ do C ₄₀ plinskom kromatografijom

3.2. Europski certifikat za biougljen, EBC

Kako bi se zadobio Europski certifikat za biougljen potrebno je prethodno obaviti laboratorijska ispitivanja radi utvrđivanja kemijskog sastava tvari i fizikalnih karakteristika. Prije pregleda graničnih vrijednosti potrebno je odrediti kojem razredu pripada proizvedeni biougljen. Razredi kojima može pripadati proizvedeni produkt su sljedeći:

- EBC – Feed Plus – biougljen kojemu je primjena u stočarstvu i poljoprivredi
- EBC – Agro i EBC – AgroOrganic- gnojivo za biljke
- EBC – Urban – ima primjenu u sadnji drveća, uređenju parkova, kolnika, sadnji ukrasnog bilja, za odvodnju i filtraciju kišnice
- EBC – Consumer Materials – korištenje biougljena u proizvodnji različitih proizvoda koji mogu doći u direktan kontakt sa kožom korisnika (tekstil, čaše za kavu, cijevi, itd.)
- EBC – Basic Materials – osigurava održivu proizvodnju biougljena gdje se biougljen može koristiti u građevinarskoj industriji za izgradnju zgrada, cesta, električnih instalacija i u ostale svrhe.

Prije ispitivanja potrebno je registrirati se na EBC stranici. Prilikom uzimanja uzorka za analizu bilježi se temperatura pirolize pri čemu ne smije odstupati više od 20 % stvarne temperature pirolize. Unutar dva mjeseca od vremena registriranja ovlaštenu uzorkovač obavlja uzorkovanje reprezentativnog uzorka. Serija proizvodnje može trajati najduže godinu dana nakon čega je potrebno ponovno registriranje sljedeće serije. Ako se nova proizvodna serija proizvodi s istim parametrima kao i prethodna serija tada analiza prethodne serije vrijedi dok se ne uzme novi uzorak za analizu. Cilj EBC-a je jamčiti usklađenost sa ekološkim ograničenjima, karakterizacija i klasifikacija biougljena kako bi se osigurala sigurnost i održivost.

Parametri koje je potrebno ispitati, kao i njihove granične vrijednosti nalaze se u tablici 3-3. Sadržaj organskog ugljika kreće se od 35% do 95% od suhe tvari, ovisno o vrsti biomase i temperaturi pirolize. Molarni omjer H/C_{org} pokazatelj je stupnja karbonizacije na temelju čega se određuje stabilnost biougljena. Dopušteni udjeli teških metala zasnivaju se na Europskoj regulativi proizvodnje gnojiva EU 2019/1009 (EU Fertilising Products Regulation EU 2019/1009). (Carbon Standards International, 2022.)

Tablica 3-4. Popis tvari i karakteristika koje je potrebno ispitati na biougljenu (Carbon Standards International, 2022.)

Razred		EBC-Feed Plus	EBC-Feed	EBC-Agro Organic	EBC-Agro	EBC-Urban	EBCConsumer Materials	EBC-Basic Material
Analiza elemenata	C_{tot} , C_{org} , H, N, O, S, pepeo							
	H / C_{org}	< 0.4		< 0.7				
Fizikalne karakteristike	Udio vode, suha tvar, nasipna gustoća, WHC, pH, udio soli, električna prvodljivost							
TGA (pokus termalne stabilnost)	Treba se odrediti za prvi uzorak pirolize							
Hranjive tvari	N, P, K, Mg, Ca, Fe							
Teški metali	Pb	10 g t^{-1} (88%) DM	10 g t^{-1} (88%) DM	45 g t^{-1} DM	120 g t^{-1} DM	120 g t^{-1} DM	120 g t^{-1} DM	Nije potrebna vrijednost, samo je potrebno odrediti postoje li ti elementi u tvari
	Cd	0.8 g t^{-1} DM	0.8 g t^{-1} DM	0.7 g t^{-1} DM	1.5 g t^{-1} DM	1.5 g t^{-1} DM	1.5 g t^{-1} DM	
	Cu	70 g t^{-1} DM	70 g t^{-1} DM	70 g t^{-1} DM	100 g t^{-1} DM	100 g t^{-1} DM	100 g t^{-1} DM	
	Ni	25 g t^{-1} DM	25 g t^{-1} DM	25 g t^{-1} DM	50 g t^{-1} DM	50 g t^{-1} DM	50 g t^{-1} DM	
	Hg	0.1 g t^{-1} DM	0.1 g t^{-1} DM	0.4 g t^{-1} DM	1 g t^{-1} DM	1 g t^{-1} DM	1 g t^{-1} DM	
	Zn	200 g t^{-1} DM	200 g t^{-1} DM	200 g t^{-1} DM	400 g t^{-1} DM	400 g t^{-1} DM	400 g t^{-1} DM	
	Cr	70 g t^{-1} DM	70 g t^{-1} DM	70 g t^{-1} DM	90 g t^{-1} DM	90 g t^{-1} DM	90 g t^{-1} DM	
	As	2 g t^{-1} DM	2 g t^{-1} DM	13 g t^{-1} DM	13 g t^{-1} DM	13 g t^{-1} DM	13 g t^{-1} DM	
Organske tvari	16 EPA PAH	$6 \pm 2.4 \text{ g t}^{-1}$ DM	CSI-deklaracija	$6 \pm 2.4 \text{ g t}^{-1}$ DM	$6 \pm 2.4 \text{ g t}^{-1}$ DM	CSI-deklaracija	CSI-deklaracija	CSI-deklaracija
	8 EFSA PAH	1.0 g t^{-1} DM						4.0 g t^{-1} DM
	benzo[e]piren	< 1.0 g t^{-1} DM za obje tvari						
	benzo[j]fluoranten							
	PCB, PCDD/F	Za prvu seriju, PCB: 0.2 mg kg^{-1} DM, for PCDD/F: 20 ng kg^{-1}						

3.3. Pravilnik o gospodarenju otpadom

Unutar Pravilnika o gospodarenju otpadom (NN 81/2020 i 106/2022) propisani su postupci kojih se potrebno pridržavati prilikom zaprimanja otpada te obrade i skladištenja istog, sadrži katalog otpada i popis opasnih svojstva. Također, pravilnikom je propisan popis postupaka za koje se izdaje dozvola za gospodarenje otpadom, obrazac zahtjeva i obrazac dozvole za gospodarenje otpadom, te sadržaj elaborata gospodarenja otpadom. Unutar pravilnika propisano je određivanje ključnog broja otpada koji se sastoji od šesteroznamenkastog broja koji je u slučaju opasnog otpada označen zvjezdicom *. Prve dvije znamenke ključnog broja određuju pripadnost grupi u koju je razvrstana ta vrsta otpada, druge dvije znamenke ključnog broja određuju pripadnost podgrupi u koju je razvrstana ta vrsta otpada, treće dvije znamenke ključnog broja određuju vrstu otpada unutar podgrupe.

Također, potrebno je odrediti postupke zbrinjavanja otpada koji su propisani znamenkama D 1, D 2, D 3, D 4, D 5, D 6, D 8, D 9, D 10 ili D 12 kao i postupke uporabe koje se označuju R 1, R 2, R 3, R 4, R 5, R 6, R 7, R 8, R 9, R 10, R 11. Prilikom zbrinjavanja otpada na lokaciju potrebno je da lokacija zadovoljava opće uvjete gospodarenja otpadom, a to su:

- da je onemogućeno istjecanje oborinske vode koja je došla u doticaj s otpadom na tlo, u vode, podzemne vode i more ili je onemogućeno da otpad dođe u doticaj s oborinskom vodom,
- da je onemogućeno raznošenje otpada u okoliš, odnosno da je onemogućeno njegovo razlijevanje i ispuštanje u okoliš,
- da građevina ima podnu površinu otpornu na djelovanje otpada,
- da je neovlaštenim osobama onemogućen pristup otpadu,
- da su na vidljivom i pristupačnom mjestu obavljanja tehnološkog procesa postavljene upute za rad,
- da je mjesto obavljanja tehnološkog procesa opremljeno rasvjetom,
- da je lokacija gospodarenja otpadom označena sukladno članku 19. ovoga Pravilnika,
- da je do lokacije gospodarenja otpadom omogućen nesmetan pristup vozilu, i
- da je lokacija gospodarenja otpadom opremljena opremom i sredstvima za čišćenje rasutog i razlivenog otpada ovisno o kemijskim i fizikalnim svojstvima otpada.

Prije nego se utvrdi način zbrinjavanja otpada potrebno je utvrditi moguće postojanje opasnih svojstava koja imaju oznaku od HP 1 do HP 15. Ukoliko se utvrdi mogućnost da biogljjen posjeduje jednu ili više oznaka, potrebno je provesti strože skladištenje otpada sukladno oznaci opasnosti. Kako bi se utvrdilo ima li biogljjen jedno od opasnih svojstava potrebno je provesti detaljnu laboratorijsku analizu produkta pirolize, potrebna je izrada elaborata gospodarenja otpadom u kojem se dokazuju opći i posebni uvjeti za obavljanje postupka gospodarenja otpadom, a u pravilniku se nalazi detaljan opis i dijelovi koji moraju biti sadržani unutar elaborata.

Unutar Dodatka X. nalazi se katalog otpada. Biogljjen spada u grupu 05 s opisom grupe *Otpad od rafiniranja nafte, pročišćavanja prirodnog plina i pirolitičke obrade ugljena*. Vrsta otpada je pod ključnim brojem 05 06 s opisom *Otpad od pirolitičke obrade ugljena* gdje zadnja dva broja određuju vrstu otpada unutar podgrupe i označavaju se s 99 s opisom *Otpad koji nije specificiran na drugi način*. Oznaka zapisa je N. Karakteristična opasna svojstva za grupu 05 su dana oznakama: HP3, HP4, HP5, HP6, HP7, HP8, HP12, HP13, H14. Unutar tablice 3-4. opisane su navedene oznake opasnih svojstva. (Pravilnik o gospodarenju otpadom, NN 81/2020 i 106/2022)

Tablica 3-5. Opasna svojstva zajedno s oznakama (Pravilnik o gospodarenju otpadom, NN 81/2020 i 106/2022)

Oznaka	Opis
HP 3	Zapaljivo
HP4	Nadražujuće – kožne iritacije i ozljede oka
HP5	Specifična toksičnost za ciljni organ/aspiracijska toksičnost
HP6	Akutna toksičnost
HP7	Kancerogeno
HP8	Nagrizajuće
HP12	Oslobađanje akutno toksičnih plinova
HP13	Senzibilizirajuće
HP14	Ekotoksično

Unutar dodatka XI. popisana su opasna svojstva otpada zajedno sa svojim oznakama i граниčnim vrijednostima, a u radu su obrađena ona opasna svojstva koja se mogu pojaviti kod biogljjena i koja su važna za ispitati. Oznaka HP4 potrebna je kod produkta koji sadrži jednu ili

više tvari čija koncentracija premašuje graničnu vrijednost. Granična vrijednost koja se uzima u obzir pri ocjenjivanju u pogledu razreda opasnosti »Nagriz. kožu« 1A (H314), »Nadraž. za kožu« 2 (H315), »Ozlj. oka« 1 (H318) i »Nadraž. oka« 2 (H319) iznosi 1 %. Ako je zbroj koncentracija svih tvari koje su razvrstane kao »Nagriz. kožu.« 1A (H314) jednak ili premašuje 1 %, otpad se klasificira kao opasan oznakom HP 4. Ako je zbroj koncentracija svih tvari koje su razvrstane kao H318 jednak ili premašuje 10 %, otpad se klasificira kao opasan oznakom HP 4. Ako je zbroj koncentracija svih tvari koje su razvrstane kao H315 i H319 jednak ili premašuje 20 %, otpad se klasificira kao opasan oznakom HP 4.

Oznaku HP 5 dobiva otpad koji premašuje granične vrijednosti unutar tablice 3-5.

Tablica 3-6. Razredi opasnosti zajedno sa šiframa i graničnim vrijednostima (Pravilnik o gospodarenju otpadom, NN 81/2020 i 106/2022)

Razred opasnosti i šifre kategorije	Šifre oznaka upozorenja	Granične vrijednosti koncentracija
TCOJ 1	H370	1 %
TCOJ 2	H371	10 %
TCOJ 3	H335	20 %
TCOP 1	H372	1 %
TCOP 2	H373	10 %
Aspr. toks. 1	H304	10 %

Gdje je: Aspr. toks. – aspiratorna toksičnost

Oznaku HP 6 dobiva otpad koji izaziva akutnu toksičnost nakon oralne ili dermalne primjene ili ukoliko dođe do inhalacije. Ako je zbroj koncentracija svih tvari sadržanih u otpadu koje su razvrstane u razred opasnosti akutne toksičnosti i prema šiframa kategorijama i šiframa oznaka upozorenja iz tablice 3-6. jednak graničnoj vrijednosti navedenoj u toj tablici ili premašuje, otpad se klasificira kao opasan oznakom HP 6. Ako je u otpadu prisutno više tvari koje su razvrstane kao akutno toksične, zbroj koncentracija potreban je isključivo za tvari koje pripadaju istoj kategoriji opasnosti. Sljedeće se granične vrijednosti uzimaju u obzir pri ocjenjivanju:

- za akutnu toksičnost 1, 2 ili 3 (H300, H310, H330, H301, H311, H331): 0,1 %
- za akutnu toksičnost 4 (H302, H312, H332): 1 %.

Tablica 3-7. Razred opasnosti za toksične tvari zajedno sa šiframa i graničnim vrijednostima (Pravilnik o gospodarenju otpadom, NN 81/2020 i 106/2022)

Razred opasnosti i šifre kategorije	Šifre oznaka upozorenja	Granične vrijednosti koncentracija
Akutna toks. 1 (oralna)	H300	0,1 %
Akutna toks. 2 (oralna)	H300	0,25 %
Akutna toks. 3 (oralna)	H301	5 %
Akutna toks. 4 (oralna)	H302	25 %
Akutna toks. 1 (dermalna)	H310	0,25 %
Akutna toks. 2 (dermalna)	H310	2,5 %
Akutna toks. 3 (dermalna)	H311	15 %
Akutna toks. 4 (dermalna)	H312	55 %
Akutna toks. 1 (inhal.)	H330	0,1 %
Akutna toks. 2 (inhal.)	H330	0,5 %
Akutna toks. 3 (inhal.)	H331	3,5 %
Akutna toks. 4 (inhal.)	H332	22,5 %

Gdje je: Akutna toks. – akutna toksičnost

Oznaka HP 7 pripada otpadu koji izaziva rak ili može povećati njegovu pojavnost. U tablici 3-7. su navedene vrijednosti koncentracija koje se moraju premašiti kako bi otpad dobio oznaku kancerogeno.

Tablica 3-8. Razredi opasnosti za kancerogene tvari zajedno sa šiframa i graničnim vrijednostima (Pravilnik o gospodarenju otpadom, NN 81/2020 i 106/2022)

Razred opasnosti i šifre kategorije	Šifre oznaka upozorenja	Granične vrijednosti koncentracija
Karc. 1A	H350	0,1%
Karc. 1B		
Karc. 2	H351	1,0 %

Gdje je: Karc. – kancerogena tvar

Oznaka HP 8 pripada otpadu koji ima svojstva nagrizanja kože. Kad otpad sadržava jednu ili više tvari koje su razvrstane kao »Nagriz. kožu« kategorije 1A, 1B ili 1C (H314), a zbroj njihovih koncentracija jednak je ili premašuje 5 %, otpad se klasificira kao opasan oznakom HP 8. Granična vrijednost koja se uzima u obzir pri ocjenjivanju u pogledu razreda opasnosti »Nagriz. kožu« kategorije 1A, 1B, 1C (H314) iznosi 1,0 %.

Oznaka HP 12 pripada otpadu koji u dodiru s vodom ili kiselinom ispušta toksične plinove (akutna toks. 1, 2 ili 3). Kad otpad sadržava tvar koja je dodijeljena jednoj od sljedećih dopunskih

oznaka upozorenja – EUH029, EUH031 i EUH032, klasificira se kao opasan oznakom HP 12 u skladu s ispitnim metodama ili smjernicama.

Oznaka HP 13 dobiva otpad koji izazivaju reakciju preosjetljivosti kože ili dušinih organa. Kad otpad sadržava tvar koja je razvrstana kao senzibilizirajuća i dodijeljena oznaci upozorenja H317 ili H334, a jedna je pojedinačna tvar jednaka graničnoj vrijednosti koncentracije od 10 % ili je premašuje, otpad se klasificira kao opasan oznakom HP 13.

Oznaka HP 14 pripada otpadu koji predstavlja neposredne ili odgođene rizike za jednu ili više sastavnica okoliša. U tablici 3-8. Prikazani su razredi opasnosti zajedno sa šiframa, opis i granične vrijednosti tvari koje se svrstavaju u tvari koje predstavljaju određeni rizik za okoliš. (Pravilnik o gospodarenju otpadom, NN 81/2020 i 106/2022)

Tablica 3-9. Razredi opasnosti i šifre opasnih tvari zajedno s graničnim koncentracijama (Pravilnik o gospodarenju otpadom, NN 81/2020 i 106/2022)

Razred opasnosti i šifra kategorije	Šifre oznaka upozorenja	Opis	Granična vrijednost koncentracije (Pojedinačna tvar ili zbroj tvari)
Ozon 1	H420	Štetno za zdravlje ljudi i okoliš zbog uništavanja ozona u višoj atmosferi	≥ 0,1 %
Ak. toks. vod. okol. 1	H400	Vrlo otrovno za vodeni okoliš	≥ 25 %
Kron. toks. vod. okol. 1.	H410	Vrlo otrovno za vodeni okoliš s dugotrajnim učincima	≥ 0,25 %
Kron. toks. vod. okol. 2.	H411	Otrovno za vodeni okoliš s dugotrajnim učincima	≥ 2,5 %
Kron. toks. vod. okol. 3.	H412	Štetno za vodeni okoliš s dugotrajnim učincima	≥ 25 %
Kron. toks. vod. okol. 4.	H413	Može uzrokovati dugotrajne štetne učinke na vodeni okoliš	≥ 25 %

Gdje je : Ak. toks. vod. okol. – akutna toksičnost za vodeni okoliš, Kron. toks. vod. okol. - kronično toksično za vodeni okoliš

4. LABORATORIJSKO ISPITIVANJE UGLJENA I BIOUGLJENA

4.1. Opis postupka dobivanja biougljena koji će se koristiti u istraživanju

Biomasa koja se koristi za dobivanje biougljena je brzo rastuća vodena biomasa koja se usitnjava i suši. Nakon sušenja biomasa se uvodi u horizontalni reaktor pomoću transportera. Reaktor je opremljen transporterom, električnim grijačem, instrumentalnim sustavom za kontrolu brzine transporta tvari kroz reaktor, te instrumentalnim sustavom za kontrolu temperature. Reguliranjem brzine transporta biomase određuje se vrijeme zadržavanja biomase u reaktoru, a reguliranjem grijanja (toplinske energije) određuje se temperatura biomase u reaktoru. Kombinirani produkti reakcija pirolize (biougljen, bio-ulje i bio-plin) odvajaju se u dva stupnja separacije. Odvojeni produkti se hlade i kondenziraju u hladnjaku biougljena i kondenzatoru bio-ulja. Nakon hlađenja biougljen se može pakirati i skladištiti zajedno s bio-uljem dok se nastali bio-plin odvodi na spaljivanje.

Vežanje ugljika u biomasi oslanja se na proces fotosinteze kojim se CO_2 iz atmosfere kemijski pretvara u organsku gradivu tvar biljaka (celuloza, hemiceluloza, lignin). Proces fotosinteze je na temelju termodinamike energetski najučinkovitiji način pretvorbe CO_2 u organske spojeve.

Postupak pirolize odvija se na temperaturama od 350 do 450 °C, uz različito vrijeme zadržavanja biomase u reaktoru. Udjeli biougljena, bio-ulja i bio-plina koji nastaju pirolizom ovisе o temperaturi i vremenu zadržavanja u reaktoru koji mogu varirati zbog čega se u ispitivanju koriste dvije vrste produkta koje su nastale pri različitim temperaturama i pri različitom vremenu zadržavanja u reaktoru. Kvaliteta biougljena i bio-ulja, određena na temelju masenog udijela ugljika i fiksiranog ugljika, raste s porastom temperature i s vremenom zadržavanja.

U svrhu uklanjanja CO_2 iz atmosfere, biougljen i dio bio-ulja poželjno je skladištiti u podzemnim izoliranim spremnicima, bez mogućnosti ponovnog re-emitiranja CO_2 izgaranjem biougljena ili mikrobiološkom razgradnjom kojom se oslobađaju staklenički plinovi. Ispitivanja koja su se provela temelje se na usporedbi sastava i svojstava kamenog ugljena i

biougljena kako bi se uočile sličnosti na temelju kojih se može pretpostaviti dugotrajnije ponašanje biougljena i njegov učinak na atmosferu. (K. Jednačak, osobna komunikacija, 2023.)

4.2. Opis ispitivanja

Zbog boljeg razumijevanja sastava i svojstva biougljena te usporedbe s kamenim ugljenom, provedene su kemijske analize kamenog ugljena i biougljena. Analize su provedene u Centralnom kemijsko-tehnološkom laboratoriju (CKTL) Hrvatske elektroprivrede d.d. koji je od 2011. godine akreditirani laboratorij za ispitivanje loživog ulja i ugljena, od 2013. za čvrsta biogoriva, te je jedini akreditirani laboratorij za ispitivanje ugljena i čvrstih biogoriva u Hrvatskoj.

Prije analize provedena je priprema reprezentativnog uzoraka. Priprema uzorka uključuje smanjivanje mase i veličine uzorka na masu i veličinu definiranu metodom ispitivanja. Priprema se sastoji od:

- sušenja na zraku,
- smanjivanja veličine čestica (najčešće mljevenjem u mlinu) na veličinu 0,2 mm,
- miješanja uzorka radi postizanja homogenosti,
- podjele uzorka na mase nepromjenjive veličine (mehanički pomoću laboratorijskog razdjelnika ili izradom stošca i četvrtanjem) i
- prosijavanja analitičkog uzorka na odgovarajuću veličinu čestica.

Nakon pripreme uzoraka provedena su ispitivanja u skladu s normama (Tablica 4-1.).

Tablica 4-1. Ispitivanja provedena na uzorcima ugljena i biougljena (Centralni kemijsko-tehnološki laboratorij, 2014.)

Značajke kvalitete	Ispitne metode
Priprema uzorka	ASTM D 2013-21
Gruba vlaga	ASTM D 3302M-22
Vlaga analitičkog uzorka	ASTM D 7582-12
Ukupna vlaga	ASTM D 3302M-22
Pepeo	ASTM D 7582-15
Hlapljive tvari	ASTM D 7582-15
C-fix	Računski
Ukupni sumpor	ASTM D 4239-18
Sadržaj C	ASTM D 5373-21
Sadržaj H	ASTM D 5373-21
Sadržaj N	ASTM D 5373-21
Sadržaj O	Računski
Ogrijevna vrijednost gornja	HRN EN ISO 21654:2021
Ogrijevna vrijednost donja	HRN EN ISO 21654:2021
Emisijski faktor	2003/87/EC i 2007/589 E

Rezultati analize ispitivanog ugljena prikazuju se obzirom na „stanje“ ugljena koje može biti:

- dostavno stanje – koje predstavlja stanje uzorka ugljena s ukupnim sadržajem vlage, prilikom zaprimanja u laboratorij, te prije bilo kakvog postupka obrade;
- suh na zraku – je stanje uzorka ugljena nakon sušenja u komori i određivanja sadržaja grube vlage;
- suh uzorak – je stanje uzorka ugljena nakon usitnjavanja na 250 µm i sušenja u sušioniku na 105 °C, odnosno nakon određivanja sadržaja rezidualne vlage.

Općenito, analiza ugljena dijeli se na proksimativnu i ultimativnu analizu. Proksimativna analiza ugljena uključuje određivanje: sadržaja vlage, pepela, hlapivih tvari i fiksnog ugljika. Ultimativna analiza podrazumijeva određivanje: ugljika, vodika, sumpora, dušika, klora i kisika u ugljenu. (Centralni kemijsko-tehnološki laboratorij, 2014.)

4.2.1. Određivanje sadržaja grube vlage

Uzorci ugljena i biougljena su se ravnomjerno raspodijeli u prethodno izvagane i otvorene metalne posude. Količina ugljena u posudi bila je maksimalno do 25 mm visine posude, što iznosi otprilike 500 g po posudi. Posude s uzorkom stavljene su u komoru za određivanje grube vlage. Temperatura komore je podešena na 33 °C, uz strujanje zraka. Uzorak se sušio u komori 18 sati nesmetano, a zatim svakih sat vremena do konstantne mase. Razlika u masi prije i poslije sušenja u komori predstavlja sadržaj grube vlage, a računa se prema formuli:

$$G = \frac{(m_2 - m_1) - (m_3 - m_1)}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad (4-1.)$$

gdje su:

G – sadržaj grube vlage (%),

m_1 – masa prazne posude (g),

m_2 – masa posude s uzorkom prije sušenja (g),

m_3 – masa posude zajedno s uzorkom nakon sušenja (g). (ASTM D 3302M-22, 2022.).

4.2.2. Određivanje sadržaja rezidualne vlage

Nakon što se uzorak osušio u komori, usitnio se u mlinu na veličinu čestica od 250 μm i razdjelio u prethodno izvaganu posudicu s brušenim staklenim poklopcem (1 g uzorka s točnosti 0,1 mg). Otvorena posudica s uzorkom sušila se u zagrijanom sušioniku na 105 ± 2 °C 60 minuta. Nakon sušenja, uzorak s posudicom je stavljen u eksikator na 1 sat. Sadržaj rezidualne vlage računa se prema izrazu (Centralni kemijsko-tehnološki laboratorij, 2014.):

$$H = \frac{m_1 - (m_3 - m_2)}{m_1} \cdot 100 \quad (4-2.)$$

gdje su:

H – sadržaj rezidualne vlage (%),

m_1 – masa uzorka (g),

m_2 – masa prazne posudice s poklopcem (g),

m_3 – masa posudice s uzorkom nakon sušenja (g).

4.2.3. Izračun ukupne vlage

Sadržaj ukupne vlage (U) računa se pomoću vrijednosti sadržaja vlage analitičkog uzorka (M = H) i grube vlage (G) koji su prethodno opisani. Računa se prema formuli:

$$U = M \cdot \frac{100 - G}{100} + G \quad (4-3.)$$

gdje su:

U – sadržaj ukupne vlage (%),

G – sadržaj grube vlage (%),

M – sadržaj vlage analitičkog uzorka (%) (M = H). (ASTM D 3302M-22, 2022.).

4.2.4. Sadržaj pepela

U izžarenu i ohlađenu lađicu izvagan je 1 g uzorka (s točnošću od 0,1 mg), veličine čestica 212 μm . Lađica s uzorkom je stavljena u hladnu peć za žarenje, koja se potom zagrijala do 500 °C na kojoj je uzorak ostavljen 30 minuta. Temperatura peći se povisila na 815 °C \pm 10 °C i uzorak se žario narednih 60 minuta, a potom je lađica izvađena iz peći, ohlađena na sobnoj temperaturi 10 minuta, premještena u eksikator gdje se hladila 30 minuta do sobne temperature. Na kraju se lađica važe. Sadržaj pepela se računa prema sljedećoj formuli:

$$P = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad (4-4.)$$

gdje su:

P – sadržaj pepela (%),

m_1 – masa prazne lađice (g),

m_2 – masa lađice s uzorkom (g),

m_3 – masa lađice zajedno s pepelom (g). (ASTM D 7582-15, 2015.)

4.2.5. Hlapljive tvari

U prethodno izžarene silikatne lončice s poklopcem odvagan je 1,0 g analitičkog uzorka veličine čestica manjih od 212 μm . Lončić je poklopljen poklopcem i stavljen u nosač lončića mufolne peći s protokom dušika (5 l/min), prethodno zagrijane na 900°C. Uzorak se žario 7 minuta u uređaju za termogravimetrijsku metodu, prikazan na slici 4-1.



Slika 4-1. Uređaj za termogravimetrijsku metodu (TGA801 Leco, SAD)

Uzorak je izvađen, ohlađen na metalnoj podlozi, i stavljen u eksikator. Lončići su izvagani na analitičkoj vagi, a sadržaj hlapive tvari izračunao se prema formuli:

$$V = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100 - M \quad (4-5.)$$

gdje su:

V – sadržaj hlapljive tvari (%),

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),

M – vlaga analitičkog uzorka. (ASTM D 7582-15, 2015.)

4.2.6. Izračun vezanog ugljika (C-fix)

Iz dobivenih vrijednosti hlapivih tvari, pepela i rezidualne vlage računa se postotak vezanog ugljika (C-fixa) u uzorku prema formuli:

$$C - fix = 100 - (HLAPLJIVE TVARI + PEPEO + M) \quad (4-6.)$$

gdje je:

C – fix – sadržaj vezanog ugljika (%). (Rudarsko-geološko-naftni fakultet, 2014.)

4.2.7. Određivanje sadržaja sumpora

Sadržaj sumpora određen je pomoću analizatora sumpora TrueSpec-S. Od pripremljenog analitičkog uzorka, koji je prethodno osušen na zraku i usitnjen te prosijan na veličinu čestica od 250 μm , odvagano je 0,2 g u prethodno izvaganu i tariranu lađicu. Prije pokretanja analize u analizator se dovodio plin O_2 i peć se zagrijala na 1350 °C. Analiza je računalno vođena i brza, a rezultati analize izraženi su u masenim postocima. Analizator u kojem se izvodi ispitivanje prikazan je na slici 4-2. (ASTM D 4239-18, 2018.)



Slika 4-2. Elementni analizator (Leco TruSpec, SAD)

4.2.8. Određivanje ogrijevne vrijednosti

Analiza se provodi u kalorimetru prikazanom na slici 4-3. U posudu pod tlakom koja se naziva kalorimetrijska bomba stavljen je 1 g uzorka. Uzorak se spaljuje u struji kisika pod tlakom od 30 bara kako bi se osiguralo potpuno izgaranje pri čemu se oslobađa toplina. Nakon 22 min sva toplina oslobođena izgaranjem prelazi na okolišnu vodu (unutar kalorimetrijskog sustava) i odgovara ogrijevnoj vrijednosti ispitivanog uzorka. (HRN EN ISO 21654:2021, 2021.)



Slika 4-3. Kalorimetar (IKA-C2000, Njemačka)

4.3. Rezultati provedenih ispitivanja

Prilikom ispitivanja koristile su se dvije vrste biougljena i jedna vrsta kamenog ugljena dostaljenog iz rudnika Raša.

Tablica 4-2. BIO CHAR LM

ZNAČAJKE KVALITETE	Jedinice	ISPITNE METODE	REZULTAT Suh	REZULTAT suh na zraku	REZULTAT dostavno
Sadržaj grube vlage *F	mas.%	ASTM D 3302M-22	-	-	21,1
Sadržaj ukupne vlage *F	mas.%	ASTM D 3302M-22	-	-	25,6
Sadržaj vlage analitičkog uzorka *F	mas.%	ASTM D 7582-15	-	5,7	4,5
Sadržaj pepela *F, □	mas.%	ASTM D 7582-15	17,7	16,7	13,2
Sadržaj hlapivih tvari *F, □	mas.%	ASTM D 7582-15	41,1	38,8	30,6
Sadržaj C-fix *F, □	mas.%	ASTM D 7582-15	41,2	38,9	30,7
Sadržaj sumpora *F, □	mas.%	ASTM D 4239-18e1	0,10	0,09	0,07
Sadržaj ugljika *F, □	mas.%	ASTM D 5373-21	60,7	57,3	45,2
Sadržaj vodika *F, □	mas.%	ASTM D 5373-21	3,75	4,17	2,79
Sadržaj dusika *F, □	mas.%	ASTM D 5373-21	0,46	0,43	0,34
Sadržaj kisika	mas.%	racunski	17,29	15,61	12,80
Ogrjevna vrijednost, gornja *F	MJ/kg	ISO 1928:2020	22,56	21,28	16,79
Ogrjevna vrijednost, donja *F, □	MJ/kg	ISO 1928:2020	21,75	20,37	15,56
Emisijski faktor *F, □	tCO ₂ /TJ	EU Directive No 2018/2066	-	-	106,43

Gdje je: F – metode iz fleksibilnog područja akreditacije

□ – akreditirane metode prema HRN EN ISO/IEC 17025:2017

Tablica 4-3. BIO CHAR LQ

ZNAČAJKE KVALITETE	Jedinice	ISPITNE METODE	REZULTAT suh	REZULTAT suh na zraku	REZULTAT dostavno
Sadržaj grube vlage *F,	mas.%	ASTM D 3302M-22	-	-	31,3
Sadržaj ukupne vlage *F,	mas.%	ASTM D 3302M-22	-	-	35,1
Sadržaj vlage analitičkog uzorka *F,	mas.%	ASTM D 7582-15	-	5,6	3,8
Sadržaj pepela *F, □	mas.%	ASTM D 7582-15	18,4	17,4	12,0
Sadržaj hlapivih tvari *F, □	mas.%	ASTM D 7582-15	49,8	49,3	24,0
Sadržaj C-fix *F, □	mas.%	ASTM D 7582-15	14,9	14,7	28,9
Sadržaj sumpora *F, □	mas.%	ASTM D 4239-18e1	3,92	3,88	0,027
Sadržaj ugljika *F, □	mas.%	ASTM D 5373-21	46,1	45,7	40,7
Sadržaj vodika *F, □	mas.%	ASTM D 5373-21	3,12	3,20	2,31
Sadržaj dušika *F, □	mas.%	ASTM D 5373-21	0,94	0,93	0,32
Sadržaj kisika	mas.%	racunski	10,52	10,33	9,54
Ogrjevna vrijednost, gornja *F, □	MJ/kg	ISO 1928:2020	17,98	17,80	15,42
Ogrjevna vrijednost, donja *F, □	MJ/kg	ISO 1928:2020	17,31	17,12	14,06
Emisijski faktor *F, □	tCO ₂ /TJ	EU Directive No 2018/ 2066	-	-	106,06

Gdje je: F – metode iz fleksibilnog područja akreditacije

□ – akreditirane metode prema HRN EN ISO/IEC 17025:2017

Tablica 4-4. Kameni ugljen

ZNAČAJKE KVALITETE	Jedinice	ISPITNE METODE	REZULTAT suh	REZULTAT suh na zraku	REZULTAT dostavno
Sadržaj grube vlage *F,	mas.%	ASTM D 3302M-22	-	-	0,03
Sadržaj ukupne vlage *F,	mas.%	ASTM D 3302M-22	-	-	1,0
Sadržaj vlage analitičkog uzorka *F,	mas.%	ASTM D 7582-15	-	1,0	1,0
Sadržaj pepela *F, □	mas.%	ASTM D 7582-15	35,4	35,0	35,0
Sadržaj hlapivih tvari *F,	mas.%	ASTM D 7582-15	49,8	49,3	49,3
Sadržaj C-fix *F, □	mas.%	ASTM D 7582-15	14,9	14,7	14,7
Sadržaj sumpora *F, □	mas.%	ASTM D 4239-18e1	3,92	3,88	3,88
Sadržaj ugljika *F, □	mas.%	ASTM D 5373-21	46,1	45,7	45,7
Sadržaj vodika *F, □	mas.%	ASTM D 5373-21	3,12	3,20	3,09
Sadržaj dušika *F, □	mas.%	ASTM D 5373-21	0,94	0,93	0,93
Sadržaj kisika	mas.%	racunski	10,52	10,33	10,41
Ogrjevna vrijednost, gornja *F, □	MJ/kg	ISO 1928:2020	17,98	17,80	17,80
Ogrjevna vrijednost, donja *F, □	MJ/kg	ISO 1928:2020	17,31	17,12	17,12
Emisijski faktor *F, □	tCO ₂ /TJ	EU Directiv No 2018/ 2066	-	-	97,81

Gdje je: F – metode iz fleksibilnog područja akreditacije

□ – akreditirane metode prema HRN EN ISO/IEC 17025:2017

Usporedbom rezultata analiza dostavnog stanja dvaju vrsta biougljena uočava se razlika u sadržaju grube i ukupne vlage, vlage analitičkog uzorka i sadržaju hlapivih tvari. Odstupanje u sastavu posljedica je temperature pirolize kojom su biougljeni proizvedeni kao i vremena zadržavanja u reaktoru.

Dostavno stanje kamenog ugljena znatno se razlikuje u sadržaju svih vrsta vlaga u usporedbi s biougljenom, odnosno sadrži manji udio vlage što se povezuje sa stupnjem karbonizacije (što je viši stupanj karbonizacije, sadržaj vlage je manji). Kamenu ugljen sadrži povišeni sadržaj pepela, hlapivih tvari, sumpora i dušika, dok je sadržaj ugljika usporediv sa sadržajem ugljika u biougljenu, a sadržaj vezanog ugljika je niži. Navedeni parametri važni su u smislu određivanja energetske vrijednosti ugljena. Emisijski faktor biougljena viši je u usporedbi s kamenim ugljenom. Ogrjevne vrijednosti i emisijski faktori, važni su parametri kod sagorijevanja ugljena, a budući da se u ovom radu biougljen ispituje u drugom smislu, ti parametri nisu značajni

5. PREDLOŽAK BUDUĆIH ISPITIVANJA

5.1. Popis normi i parametara koje je potrebno laboratorijski ispitati

Unutar tablice 5-1. nalaze se parametri s normama u skladu s kojima treba provesti analize kako bi se utvrdile dugotrajne emisije u tlo, zrak i vodu u slučaju skladištenja biougljena u rudnik. Temeljne se na Pravilniku o odlagalištima otpada, Pravilniku gospodarenja otpadom i Europskom certifikatu za biougljen.

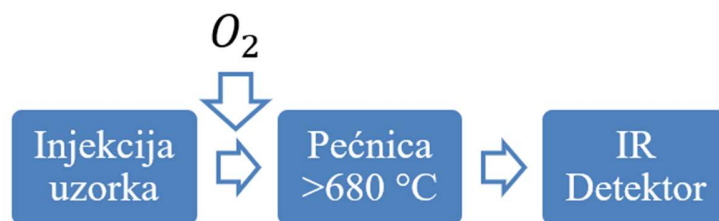
Tablica 5-1. Predložak parametara na koje je potrebno ispitati biougljen zajedno s normama na temelju Pravilnika o gospodarenju otpada i Europskom certifikatu za biougljen

Parametri	Norma	Ispitivanja ugljena	Pravilnik	EB C
Suha tvar	HRN EN 14346:2006			+
Ukupni organski ugljik (TOC)	HRN EN ISO 15936:2021	+		+
Aromatski ugljikovodici (BTX)	HRN ISO 11423-1:2002			+
Poliklorirani bifenili (PCB)	HRN EN 17322:2020			+
Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH)	HRN EN 17503:2022			+
			Ispitivanje elutata tvari	
Priprema eluata	HRN EN 12457-4:2005	+	+	
pH vrijednost	HRN EN ISO 10523:2012	+		+
Ukupno otopljene krutine	HRN EN 15216:2021	+		+
As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Zn	HRN ISO 17294-1:2006	+	+	+
Kloridi	HRN ISO 9297:1989	+	+	
Sulfati	EN ISO 22743:2006	+	+	
Fluoridi	ISO/TS 17951-2:2016	+	+	
Otopljeni organski ugljik (DOC ili OOU)	HRN EN ISO 15936:2021	+	+	
			Ostala ispitivanja	
N, P, K, Mg, Ca, Fe				+
H, N, O, S, pepeo	ASTM D5373-12	+		+
H / C _{org}				+
PCB				+
Koncentracija polikloriranih dibenzo-p-dioksina i furana (PCDD/F)				+
benzo[e]piren				+
benzo[j]fluoranten				+
			Fizikalne karakteristike	
Ukupna vlaga	ASTM D3302	+		+
Gustoća suhe tvari	ISO 11272:2017			+
Kapacitet zadržavanja vode (WHC)	ISO 11274:2019			+
Udio soli				+
Električna provodljivost				+
Hlapljivi organski spojevi (VOC)				+

5.2. Kratki opis ispitivanja općih parametara

Prilikom karakterizacije otpada potrebno je odrediti sadržaj **suhe tvari** i to određivanjem suhog ostatka ili sadržaja vode. Ovisno o prirodi uzorka metoda se može provoditi na dva načina; prvi koristi suhi ostatak za određivanje suhe tvari, a drugi postupak se temelji na određivanju sadržaja vode. U ovom radu obrađen je prvi način određivanja suhe tvari tj. na temelju suhog ostatka budući da je ispitivani uzorak suh. Uzorak je potrebno pripremiti sušenjem u peći na 105 °C s mogućnošću odstupanja od 3 °C. Posudici u koju će se staviti uzorak na sušenje potrebno je odrediti masu s točnošću od 1 mg (m_a). Propisana masa uzorka za ispitivanje iznosi najmanje 0,5 g i važe se s točnošću od 1 mg (m_b). Uzorak se stavlja u posudicu, a potom zajedno s posudicom u peć. Vrijeme pečenja nije točno definirano unutar standarda, a najčešće se ostavlja preko noći. Nakon sušenja uzorak se važe zajedno s posudicom (m_c). Suhi ostatak ($m_c - m_a$) smatra se konstantnim ako se masa nakon jednosatnog sušenja ne mijenja za više od 5% od prethodnog sušenja. Za provedbu opisanog postupka predlaže se priprema 200 g reprezentativnog uzorka od kojeg se uzima 20 g homogeniziranog uzorka. (Norma HRN EN 14346:2006, 2006.)

Ukupni organski ugljik (TOC - Total organic carbon), otopljeni organski ugljik (DOC - Dissolved organic carbon), ukupno vezani dušik (TNb - 1,3,5-Trinitrobenzene) i otopljeni vezani dušik (DNb - Nitrochlorobenzene) moguće je odrediti nakon visokotemperaturne katalitičke oksidacije, a rezultati dobiveni ovom metodom koriste se za određivanje kvalitete vode te se može provesti na eluatu. **Ukupni organski ugljik** definira se kao suma organski vezanog ugljika prisutnog u vodi. Vezan je za otopljenu ili suspendiranu tvar, uključujući cijanat, tiocijanat i elementarni ugljik. Ispitivanje ukupnog organskog ugljika se provodi pomoću katalitičke oksidacije organskih spojeva u plinovitoj fazi na temperaturama od 680 do 950 °C. Aparaturu koja se koristi kod ove metode ispitivanja čine: uređaj za homogenizaciju i smanjenje veličine čestica (ultrazvučni aparat ili homogenizator rotor-stator); visokotemperaturni sustav sagorijevanja (sastoji se od IR detektora za TOC i DOC i uređaja za ubrizgavanje uzorka), te uređaj za snimanje (računalo sa softverom za prikupljanje i obradu podataka) kao što je prikazano na slici 4-1. (Norma HRN EN ISO 15936:2021, 2021.)



Slika 5-1. Visokotemperaturni sustav sagorijevanja s IR detektorom (Norma HRN EN ISO 15936:2021, 2021.)

Za određivanje **aromatskih ugljikovodika** (BTX - *Benzene, Toluene and Xylene*) predlaže se metoda analize para iznad otopine plinskom kromatografijom iz homogeniziranih uzoraka otpadne vode. Potrebna aparatura za provedbu pokusa je: staklena boca s čepom, magnetska miješalica, uređaj za zagrijavanje, staklene pipete (kapaciteta 1 ml, 2 ml, 5 ml, 10 ml, 25 ml i 50 ml), odmjerne tikvice (100 ml, 250 ml, 1000 ml), bočice s naboranim vrhom za uzorkovanje, automatski sustav doziranja s mogućnošću termostatiranja, plinski kromatograf, kapilarne kolone za plinsku kromatografiju, šprica za injekciju od 50 μl i 100 μl . Kod analize plinskom kromatografijom koriste se plinovi dušika, helija, vodika i sintetskog zraka. Ispitivanje se provodi na temperaturi 60 °C pri čemu uzorci stoje najmanje 1 sat na zadanoj temperaturi kako bi se postigla ravnoteža. Nakon što se postigne ravnoteža pripremljeni uzorci se stavljaju u plinski kromatograf, a volumen koji se injektira ne smije odstupati više od 1 μl preporučenog volumena. Plinski kromatograf se temelji na razdvajanju komponenata na temelju razlike ponašanja pokretne plinske faze i stacionarne tekuće faze. Za detekciju potrebno je koristiti plamenoionizacijski detektor koji ima linearni prikaz rezultata u cijelom rasponu mjerenja. Potrebno je koristiti dvije kapilarne kolone sa stacionarnim fazama različitog polariteta. (Norma HRN ISO 11423-1:2002, 2002.)

Za određivanje koncentracije **polikloriranih bifenila** (PCB-*Polychlorinated biphenyls*) u krutom otpadu koristi se plinska kromatografija sa zahvatom elektrona (GC-ECD-*Gas chromatography-electron capture detector*) ili spektrometrijom mase. Za provedbu ovog pokusa potrebno je prethodno obraditi uzorak, obaviti ekstrakciju i čišćenje. Uzorke je potrebno čuvati u spremnicima za uzorkovanje (od željeza, aluminijske ili stakla) i ne smiju biti izlagani direktnom suncu. Reagensi koji se mogu koristiti za ekstrakciju su: aceton ($\text{CH}_3)_2\text{CO}$, heptan (C_7H_{16}), petroleter s temperaturom vrenja između 40 °C do 60 °C, natrijev sulfat (Na_2SO_4), destilirana voda, natrijev klorid (NaCl). Aparatura i posuđe potrebno za ekstrakciju su: boce za uzorke,

miješalica, vodena kupka, lijevci, Erlenmeyerove tikvice, aparatura za ekstrakciju metodom Soxhlet, ultrasonična kupka, koncentrator, uređaj za povećanje tlaka tekućinama, kuglice za vrenje, kvarna vuna, epruvete za kalibraciju volumena 10-15 ml, epruvete za kromatografiju volumena 5-10 ml. Prije izvođenja plinske kromatografije uzorak se može pripremiti sušenjem na 40 °C, no ako će se na istim uzorcima izvoditi ispitivanje na PAH-ove sušenje se ne smije provesti. (Norma HRN EN 17322:2020, 2020.)

Za određivanje **policikličkih aromatskih ugljikovodika** (PAH - *Polycyclic aromatic hydrocarbons*) upotrebljava se postupak plinske kromatografije i tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC - *High performance liquid chromatography*). Ovo ispitivanje je potrebno provesti zbog mogućih spojeva PAH-ova koji ukazuju na kancerogenost i mutagenost. Ovom metodom može se ispitati prisustvo 16 policikličnih aromatskih ugljikovodika koji su navedeni u tablici 4-2. (Norma HRN EN 17503:2022, 2022.)

Tablica 5-2. Policiklički aromatski ugljikovodici (Norma HRN EN 17503:2022, 2022.)

Naziv spoja	Registracijski broj tvari CAS-RN
Naftalin	91-20-3
Acenaften	83-32-9
Acenaftilen	208-96-8
Fluoren	86-73-3
Antracen	120-12-7
Fenantren	85-01-8
Fluorten	206-44-0
Piren	129-00-0
Benz(a)fluorten	56-55-3
Krizen	218-01-9
Benzo(b)fluoranten	205-99-2
Benzo(k)fluoranten	207-08-9
Benzo(a)piren	50-32-8
Indeno(1,23-cd)piren	193-39-5
Dibenz(a,h)antracen	53-70-3
Benzo(ghi)perilen	191-24-2

Za ovo ispitivanje odabire se metoda plinske kromatografije kao i u prošlom postupku te se ispitivanje može provesti na uzorcima koji su ekstrahirani i očišćeni na isti način kao što je opisano i za prethodno ispitivanje. Ekstrakcijom je potrebno pripremiti 10 do 25 g uzorka. (Norma HRN EN 17503:2022, 2022.)

5.3. Ispitivanje eluata

Za **pripremu eluata** opisan je postupak koji se koristi kod karakterizacije otpada i provjere izluživanja za materijale s veličinom čestica manjom od 10 mm. Potrebno je provesti test usklađenosti za koji je potrebno koristiti staklene boce volumena 1 l s čepovim od inertnog materijala, uređaj za rotaciju boca, uređaj za filtriranje, filteri za filtraciju (s veličinom otvora 0,45 µm), oprema za usitnjavanje ili drobljenje, oprema za sijanje, centrifuga sa zapremninom od 3000 do 4000 g, uređaj za mjerenje električne provodljivosti, pH metar, dva termometra za zrak, uređaj za mjerenje redoks potencijala, menzure, destilirana voda, nitratna kiselina (c = 0,1 mol/l). Potrebno je pripremiti 2 kg uzorka materijala koji se prije svega mora četvrtati, a zatim slijedi sijanje, definiranje omjera sadržaja suhe tvari i omjera sadržaja vlage. Masa suhog uzorka određuje se na temperaturi 105 °C prema normi ISO 11465 i zatim se računa sadržaj suhe tvari prema formuli:

$$DR = 100 \cdot \frac{M_D}{M_W} \quad (5-1.)$$

gdje su:

DR–sadržaj suhe tvari (%),

M_D – masa osušenog uzorka (kg),

M_W –masa vlažnog uzorka (kg).

Omjer sadržaja vlage se računa prema sljedećoj formuli:

$$MC = 100 \cdot \frac{M_W - M_D}{M_D} \quad (5-2.)$$

gdje su:

MC – sadržaj vlage (%),

M_D – masa osušenog uzorka (kg),

M_W – masa vlažnog uzorka (kg).

Potom slijedi priprema uzorka za ispitivanje, M_W , koji sadrži 0,090 kg suhe tvari (M_D). Masa uzorka za ispitivanje može se dobiti prema formuli:

$$M_W = 100 \cdot \frac{M_D}{DR} \quad (5-3.)$$

gdje su:

DR – sadržaj suhe tvari (%),

M_D – masa osušenog uzorka (kg),

M_W – masa vlažnog uzorka (kg).

Slijedi proces ispiranja gdje se iskorištava prethodni uzorak za ispitivanje, čija je masa određena formulom 9. Uzorak se stavlja u bocu te mu se dodaje sredstvo za ispiranje (L). Omjer tekućine i krutine (S) bi trebalo biti $(L/S) = 10 \text{ l/kg} \pm 2\%$. Količina tekućine za ispiranje može se dobiti korištenjem sljedeće formule:

$$L = \left(10 - \frac{MC}{100}\right) \cdot M_D \quad (5-4.)$$

gdje su:

L – volumen tekućine za ispiranje (l),

MC – sadržaj vlage (%),

M_D – masa osušenog uzorka (kg).

Tako pripremljenu tvar potrebno je staviti u miješalicu na 24 sata. Nakon 24 sata tvar se ostavlja 15 minuta kako bi se istaložila, a zatim se provodi postupak filtriranja eluata. Na ovako pripremljenom eluatu moguće je odmah provesti postupak ispitivanja pH vrijednosti, električne vodljivosti i ostala ispitivanja koja se provide na eluatu. (Norma HRN EN 12457-4:2005, 2005.)

Za određivanje **pH** vrijednosti potrebno je prethodno pripremiti eluat. U postupku se koriste: boce za uzorke s čepovima koji sprječavaju izlazak plinova iz boce, termometar, pH metar, staklene i referentne elektrode, miješalica. Pokus je potrebno provesti odmah nakon izrade eluata

radi moguće promijene pH vrijednosti tijekom vremena. Dobivena vrijednost pH zaokružuje se na jedno decimalno mjesto. (Norma HRN EN ISO 10523:2012, 2012.)

Za određivanje **ukupno otopljenih krutina** (TDS - *total dissolved solids*) u eluatima koriste se: peć za sušenje (gdje se uzorak suši na 105 °C), desikator, vaga s točnošću 1 mg, filter s porama veličine 0,45 µl, aparatura za filtraciju, posuda za isparavanje koja je otporna na temperature do 105 °C. Eluat je potrebno filtrirati, potom se suši, vadi iz pećnice, hladi na temperaturi prostorije i na kraju važe. Masa krute tvari smatra se ona masa koja nakon sušenja u vremenskom rasponu od pola sata ostaje konstantna. Ukoliko masa nije konstantna ponavlja se postupak sušenja. Ukupna otopljena čvrsta tvar se može dobiti prema formuli:

$$\rho_{TDS} = \frac{m_D}{V_{FB}} \quad (5-5.)$$

gdje su:

ρ_{TDS} – koncentraciju ukupnih otopljenih tvari (mg/l),

m_D – masa suhe tvari (mg),

V_{FB} – volumen uzorka. (Norma HRN EN 15216:2021, 2021.)

Za ispitivanje **elemanata (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Zn)** koristi se masena spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS- *Inductively coupled plasma mass spectrometry*) gdje se elementi određuju na temelju njihovih omjera masa i naboja, dok je koncentracija elementa u tvari proporcionalna broju iona. Uzorak se dovodi u komoru za maglu pomoću pumpe koja je najčešće peristaltička, a zatim aerosol isparava, atomizira i ionizira pri atmosferskom tlaku i visokoj temperaturi (oko 7000 °C). Kretanje nastalih iona se ubrzava, oni prolaze kroz konus za odvajanje, a ioni koji imaju različiti omjer mase i naboja prolaze kroz četverostupanjski analizator mase te na kraju dolaze do ionskog detektora koji ih bilježi. Maseni spektrometar s induktivno spregnutom plazmom se sastoji od induktivno spregnutog izvora svjetla plazme (ICP), sučelja, optičkog sustava, četverostupanjske šipke, detektora i kolizijske reakcijske ćelije. (Norma HRN ISO 17294-1:2006, 2006.)

Sadržaj **klorida** određuje se volumetrijskom metodom, tj. titracijom sa srebrovim nitratom uz kalijev kromat kao indikator. pH vrijednost ispitivanog uzorak mora biti u rasponu od 5 do 9,5,

a po potrebi se podešava dodavanjem nitratane kiseline ili natrijevog hidroksida. Postupak se također provodi na slijepoj probi gdje se umjesto ispitivane otopine koristi voda. Zatim slijedi proračun udjela klorida koji se izražava u mg/l, a računa se prema sljedećoj formuli:

$$\rho_{Cl} = \frac{(V_s - V_b) \cdot c \cdot f}{V_a} \quad (5-6.)$$

gdje su:

ρ_{Cl} – masena koncentracija klorida (mg/l),

V_a – volumen ispitivane otopine (ml),

V_b – volumen srebrovog nitrata utrošen za titraciju slijepa probe (ml),

V_s – volumen srebrovog nitrata utrošen za titraciju ispitivane otopine (ml),

c – stvarna koncentracija $AgNO_3$ (mol/dm^3),

f – factor konverzije (35 453 mg/mol). (Norma HRN ISO 9297:1989, 1989.).

Postupak određivanja **sulfata** se temelji na ubrizgavanju tekućine u otopinu nosača koja prolazi kroz cijevi i zatim se miješa s reagensom koji reagira s uzorkom te dolazi do promijene boje na temelju koje se određuje koncentracija. Prilikom pripreme za mjerenje potrebno je postaviti uređaj za protočnu analizu prema uputama proizvođača, a potom pumpati sljedećih 15 minuta razrijeđenu klorovodičnu kiselinu. Zatim se pumpa reagens kako bi se postavila osnovna linija na nulu. Uređaj je spreman kada nema pomaka osnovne linije. Ispitivanje na uzorku provodi se jednako kao i kalibracija. Na temelju dobivenih podataka izračunava se kalibracijska krivulja. Na temelju dobivene krivulje određuje se koncentracija sulfata gdje se vrijednost može izražavati u mg/l ili u g/l. (Norma EN ISO 22743:2006, 2006.)

Za određivanje **fluorida** koristi se protočna analiza (FIA - *Flow injection analysis* i CFA - *Continuous flow analysis*). Pri tome su potrebni: pumpa s niskim pulsiranjem, sustav za uvođenje uzorka, destilator, reakcijski razvodnik i sistem za detekciju. Postupak provedbe pokusa jednak je

postupku određivanja sulfata gdje se dobiveni rezultat izražava u mg/l. (Norma ISO/TS 17951-2:2016, 2016.)

Sadržaj **otopljenog organskog ugljika** (DOC-*Dissolved organic carbon*) određuje se u uređaju za određivanje organskog ugljika. Metoda zahtijeva pripremu kalibracijske otopine, te čuvanje uzorka u staklenim bocama na temperaturi između 2 do 5 °C. Priprema uzorka za ispitivanje uključuje ispiranje u toploj vodi i filtriranje kroz filter veličine otvora 45 μm. Koncentracija organskog ugljika određuje se na uzorcima u skladu s uputama proizvođača uređaja za određivanje istog. Rezultat ispitivanja dobiva se u obliku visine pikova, površine ispod pikova ili volumena potrebnog titranta. (Norma HRN EN ISO 15936:2021, 2021.)

5.4. Fizikalne karakteristike

Za određivanje **vlažnosti uzorka** koriste se: peć, termometar, staklene ili keramičke posudice i desikator. Uzorak je potrebno staviti u posudicu poznate mase, izvagati ga, a zatim postaviti u peć na temperaturu 105 °C. Uzorak se suši do konstantne mase, odnosno dok mu se vaganjem u vremenskim razmacima ne mijenja masa više od 0.1 %. Na većini uzoraka dovoljno je provesti sušenje od 16 sati. Nakon sušenja u peći uzorak se stavlja u desikator na hlađenje nakon čega se ponovno važe. Za određivanje vlažnosti koristi se sljedeća formula:

$$w = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_c} \cdot 100 - \frac{m_w}{m_d} \cdot 100 \quad (5-7.)$$

gdje su:

w – udio vode (%),

m_1 – masa posudice sa uzorkom (g),

m_2 – masa posudice s uzorkom nakon sušenja (g),

m_c – masa posudice (g),

m_w – masa vode (g),

m_d – masa osušenog uzorka (g).

Za određivanje **volumne gustoće suhe tvari** potrebna je aparatura: metalni cilindar volumena od 100 do 400 m^3 , pećnica, desikator i laboratorijska vaga. Metalni cilindar poznatog volumena potrebno je prvo izvagati, a zatim napuniti uzorkom do vrha te tako pripremljen uzorak se stavlja u peć na 105 °C. U većini slučajeva se konstantna masa postiže nakon 48 h sušenja. Nakon sušenja uzorak je potrebno staviti u eksikator na hlađenje. Uzorak je potrebno izvagati nakon vađenja iz eksikatora. Formula na temelju koje se određuje volumna gustoća je sljedeća:

$$\rho_{b,s} = \frac{m_d}{V} \quad (5-8.)$$

$$m_d = m_t - m_s \quad (5-9.)$$

gdje su:

$\rho_{b,s}$ – volumna gustoća (g/cm^3),

m_d – masa uzorka osušenog na 105 °C (g),

V – volumen metalnog cilindra (cm^3),

m_s – masa praznog metalnog cilindra (g),

m_t – masa metalnog cilindra zajedno s uzorkom nakon sušenja (g). (Norma ISO 11272:2017, 2017.

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu prikazan je razvojni program istraživanja biougljena kojeg proizvodi tvrtka 287K j. d. o. o. Kastav sa svrhom smanjenja koncentracije stakleničkog plina CO₂. Biougljen se koristi u različite svrhe, a s obzirom na veliku apsorpcijsku moć organskih tvari ima veliku sposobnost vezanja CO₂ iz atmosfere. Tako „trajno“ vezani CO₂ na biougljenu trebao bi se skladištiti u uvjetima u kojima neće štetno utjecati na okoliš. Potencijalno moguće mjesto skladištenja biougljena bio bi napušteni rudnik Raša. Budući da ne postoje propisane norme za analizu biougljena, u radu je dan pregled normi i zakona po kojima se ispituju slično kategorizirane tvari i predložena su buduća ispitivanja koja je potrebno provesti s obzirom na okolišne uvijete u koje bi se odlagao biougljen.

Proizvodnja biougljena provodi se sa svrhom uklanjanja CO₂ iz atmosfere i temelji se na fotosintetskom vezanju i konverziji CO₂ u biomasu, te potom konverziji biomase u biougljen. Na temelju pregleda normi i zakona utvrđeno je kako je potrebno odrediti sastav proizvedenog biougljena i njegov utjecaj na atmosferu u kojoj bi se proizvodio i dugotrajno skladištio. Biougljen se proizvodi procesom pirolize na temperaturama između 350 °C i 450 °C.

U Centralno kemijsko-tehnološkom laboratoriju HEP-Proizvodnje d.o.o. provedena je analiza i usporedba sastava kamenog ugljena iz rudnika Raša s dvije vrste uzorka biougljena. Rezultati analize pokazali su znatno viši sadržaj vezanog ugljika kod biougljena u usporedbi s kamenim ugljenom koji se može pripisati vezanom CO₂. Znatno niže vrijednosti sumpora i dušika u biougljenu poželjne su u smislu smanjenog potencijalnog negativnog utjecaja na zrak (prilikom nastanka dušikovih oksida i sumporovog dioksida). Povišeni emisijski faktor biougljena može se pripisati vezanom CO₂, međutim kao i ogrjevne vrijednosti mjerodavan je kod procesa sagorijevanja. Viši sadržaj hlapivih tvari kod kamenog ugljena u korelaciji je s višom energetsom vrijednošću ugljena, a sniženi sadržaj vlage sa višim stupnjem karbonizacije. Znatno niži sadržaj pepela kod biougljena ekološki je prihvatljiv u smislu smanjenje emisija metala nakon izgaranja, budući da je pepeo anorganski materijal koji se sastoji od minerala, glina, kvarcnog mulja i pijeska. Provedena analiza, samo je preliminarno ispitivanje sastava i usporedba biougljena i ugljena, te nije dostatna za izvođenje značajnih zaključaka bez dodatnih i dugotrajnih analiza predloženih u ovom

radu, bez većeg broja ispitanih uzoraka kao i bez ispitivanja i usporedbe eluata biougljena i kamenog ugljena.

Na temelju uvida u važeće zakone i norme, u radu je dan predložak budućih ispitivanja koja se temelje na ispitivanju eluata tvari i utjecaju biougljena na atmosferu. Također navedene su i norme po kojima se ispitivanja mogu provesti. Predložak se temelji na boljem razumijevanju tvari i njegovom ponašanju kroz dulji vremenski period obzirom na okoliš u kojem bi se skladištio. S obzirom na rezultate budućih ispitivanja dobio bi se uvid u mogućnost/nemogućnost skladištenja biougljena u okolišne uvjete (zrak ili voda), uz koje bi bilo potrebno provesti ukupne bilance tvari i energije kako bi se dobio uvid u ekološku prihvatljivost i ekonomsku isplativost procesa.

7. POPIS LITERATURE

ASTM INTERNATIONAL. 2012. ASTM D 3302-12. *Standard Test Method For Total Moisture In Coal*. West Conshohocken: ASTM

ASTM INTERNATIONAL. 2015. ASTM D 7582-15. *Standard Test Methods for Proximate Analysis of Coal and Coke by Macro Thermogravimetric Analysis*. West Conshohocken: ASTM

ASTM INTERNATIONAL. 2018. ASTM D 4239-18. *Standard Test Method for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion*. West Conshohocken: ASTM

BASTIDAS-OYANEDEL, J.-R., SCHMIDT, J. 2018. *Waste Biorefinery*, Khalifa University of Science and Technology, Abu Dhabi

BREWER, C.E., BROWN, R.C. 2012. *Biomass and Biofuel Production*, URL: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/biochar> (11.07.2023.)

CARBON STANDARDS INTERNATIONAL. 2022. *European Biochar Certificate - Guidelines for a Sustainable Production of Biochar*. Arbaz: Foundation Ithaka Institute

CENTRALNO KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI LABORATORIJ. 2014. *Kemija vježbe*. Zagreb

CHEN, Y., ZHNG, X., CHEN, W., YANG, H., CHEN, H., 2017. *Bioresource Technology*, State Key Laboratory of Coal Combustion, School of Energy and Power Engineering, Sveučilište Huazhong za znanost i tehnologiju, Wuhan

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDITATION. 1989. HRN ISO 9297:1989. *Kakvoća vode – Određivanje klorida – Volumetrijska metoda sa srebrnim nitratom uz kromatni inidikator (Mohrova metoda)*. Geneva: ISO

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDITATION. 2002. HRN ISO 11423-1:2002. *Kakvoća vode- Određivanje benzena i njegovih derivata- 1. dio: Metoda analize para iznad otopine plinskom kromatografijom*. Geneva: ISO

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDITATION. 2005. HRN EN 12457-4:2005. *Karakterizacija otpada- Izluživanje- Provjera izluživanja zrnatoga otpadnog materijala i muljeva- 4. dio: Jednostupanjski postupak kod omjera tekuće-čvrsto od 10 l/kg za materijale s veličinom čestica manjom od 10 mm (sa smanjenjem veličine čestica ili bez smanjenja)*. Geneva: ISO

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDITATION. 2006. EN ISO 22743:2006. *Water quality – Determination of sulfates – Method by continuous flow analysis (CFA)*. Geneva: ISO

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDITATION. 2006. HRN ISO 17294-1:2006. *Kakvoća vode – Primjena masene spektometrije s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS) za određivanje elemenata- 1.dio: Opće smjernice i osnovna načela*. Geneva: ISO

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDITATION. 2012. HRN EN ISO 10523:2012. *Kvaliteta vode- Određivanje pH vrijednosti*. Geneva: ISO

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDITATION. 2016. HRN EN 14346:2006. *Karakterizacija otpada- Izračunavanje suhe tvari određivanjem suhog ostatka ili sadržaja vode*. Geneva: ISO

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDITATION. 2016. ISO/TS 17951-2:2016. *Water quality – Determination of fluoride using flow analysis (FIA and CFA) – Part 2: Method using continuous flow analysis (CFA) with automated in-line distillation*. Geneva: ISO

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDITATION. 2017. ISO 11272:2017. *Kvaliteta tla – Određivanje volumne gustoće suhog tla*. Geneva: ISO

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDITATION. 2019. ISO 11274:2019. *Kvaliteta tla – Određivanje sposobnosti zadržavanja vode – Laboratorijske metode*. Geneva: ISO

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDITATION. 2020. HRN EN 17322:2020. *Krute sastavnice okoliša- Određivanje pokikloriranih bifenila (PCB) plinskom kromatografijom-detekcijom pomoću spektrometrijske mase (GC-MS) ili detekcijom pomoću zahvata elektrona (GC-ECD)*. Geneva: ISO

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDITATION. 2021. HRN EN 15216:2021. *Kruti matriks u okolišu – Određivanje ukupno otopljenih krutina (TDS) u vodi i eluatima*. Geneva: ISO

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDITATION. 2021. HRN EN ISO 21654:2021. *Kruta oporabljena goriva -- Određivanje ogrjevne vrijednosti*. Geneva: ISO

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDITATION. 2021. HRN EN ISO 15936:2021. *Kvaliteta vode-Određivanje ukupnog organskog ugljika (TOC), otopljenog organskog ugljika (DOC), ukupnog vezanog dušika (TNb) i otopljenog vezanog dušika (DNb) nakon visokotemperaturne katalitičke oksidacije*. Geneva: ISO

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDITATION. 2022. HRN EN 17503:2022. *Tlo, mulj, obrađeni biootpad i otpad- Određivanje policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH) plinskom kromatografijom (GC) i tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti (HPLC)*. Geneva: ISO

JEDNAČAK, K. 2023. Elektornička pošta Dori Marin, 29. kolovoza 2023.

JUNG, S., PARK, Y.-K., KWON, E. 2019. *Strategic use of biochar for CO2 capture and sequestration*, Sveučilište Simon Fraser

KOPP, O.C. 2023. *Coal fossil fuel*, URL: <https://www.britannica.com/science/coal-fossil-fuel> (11.07.2023.)

NARODNE NOVINE br. 106/2022. *Pravilnik o gospodarenju otpadom*, Zagreb: Narodne novine d.d. URL: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2022_09_106_1552.html (11.07.2023.)

NARODNE NOVINE br. 4/2023. *Pravilnik o odlagalištima otpada*, Zagreb: Narodne novine d.d. URL: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2023_01_4_68.html (04.09.2023.)

ORLOVIĆ-LEKO. P. 2013. *Kemija za rudare- nastavni tekst*, Zagreb

SIK OK, Y., UCHIMIYA, S., CHANG, S., BOLAN, N. 2016. *Biochar Production, Characterization, and Applications*, New York

SPEIGHT, J.G. 1994. *The Chemistry and Technology of Coal*, New York

VRANČIĆ, T. 2012. *Emisije koje ugrožavaju našu budućnost*, Građevinar 6/2012. Zagreb

YAASHIKAA. P.R. SENTHIL KUMAR, P. 2020. *A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy*, Tamil Nadu