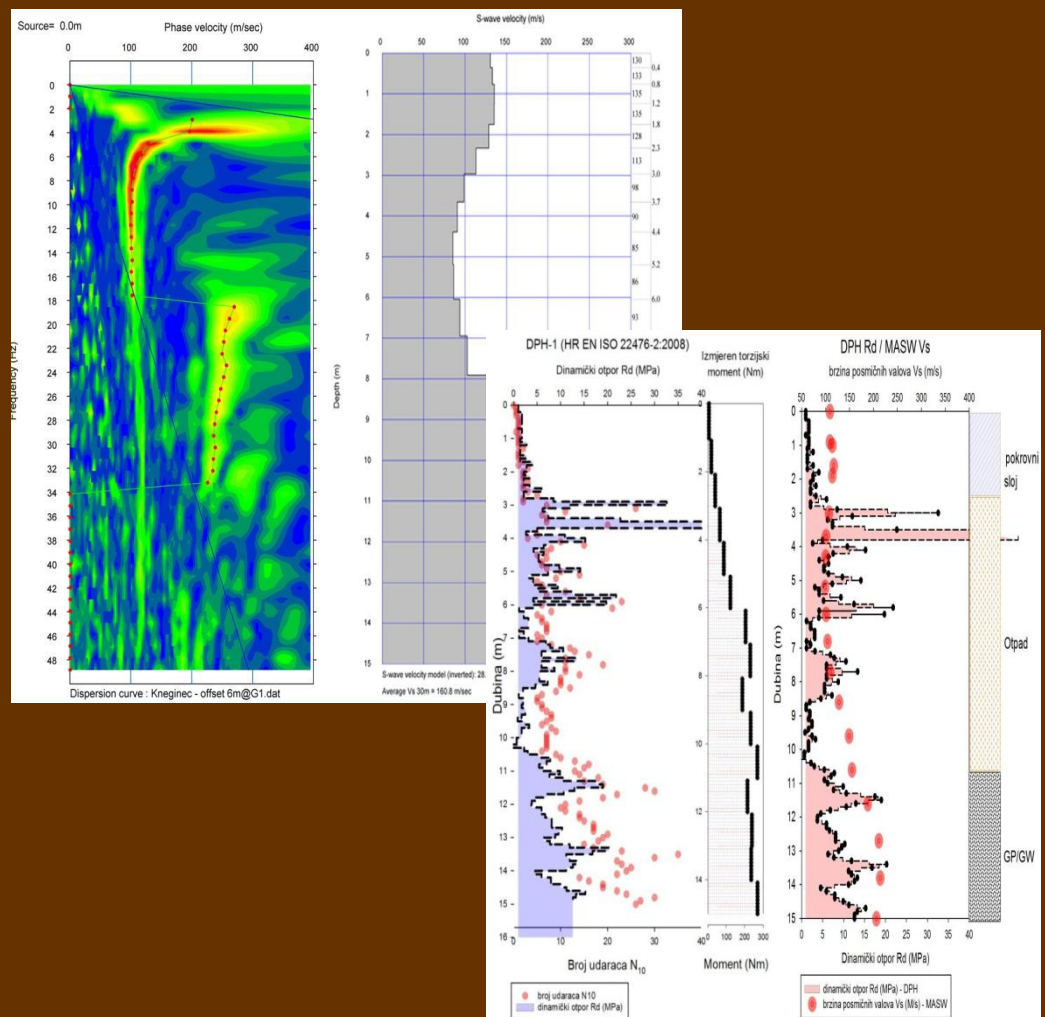


TEMATSKI BROJ / THEMATIC ISSUE



# INŽENJERSTVO OKOLIŠA

Scientific and professional journal in the area  
of environmental engineering



GEOTEHNIČKI  
FAKULTET  
SVEUČILIŠTA U  
ZAGREBU  
VARAŽDIN,  
HRVATSKA



FACULTY OF  
GEOTECHNICAL  
ENGINEERING,  
UNIVERSITY OF  
ZAGREB  
VARAŽDIN,  
CROATIA

GODIŠTE / VOLUME 1  
BROJ / NUMBER 2  
PROSINAC / DECEMBER 2014



## IMPRESSUM

### Izdavač/Publisher:

GEOTEHNIČKI FAKULTET SVEUČILIŠTA U ZAGREBU, Hallerova aleja 7, HR - 42000 Varaždin  
Tel.: + 385 (0)42 408 900, Faks: + 385 (0)42 313 387  
OIB: 16146181375, e - mail: ured.dekana@gfv.hr, URL: <http://www.gfv.unizg.hr>

### Adresa uredništva/Editorial address:

GEOTEHNIČKI FAKULTET SVEUČILIŠTA U ZAGREBU, Hallerova aleja 7, HR - 42000 Varaždin  
Tel.: + 385 (0)42 408 900, Faks: + 385 (0)42 313 387  
OIB: 16146181375, e - mail: casopis@gfv.hr, URL: <http://www.gfv.unizg.hr/hr/journalio.html>

### Glavni urednik/Editor in Chief:

Prof. dr. sc. Vladimir Patrčević

### Urednički odbor/Editorial board:

Prof. dr. sc. Mladen Božičević  
Izv. prof. dr. sc. Ranko Biondić  
Izv. prof. dr. sc. Sanja Kapelj  
Izv. prof. dr. sc. Josip Mesec  
Izv. prof. dr. sc. Stjepan Strelec  
Doc. dr. sc. Aleksandra Anić Vučinić  
Doc. dr. sc. Milan Rezo  
Doc. dr. sc. Zvezdana Stančić  
Doc. dr. sc. Dinko Vujević

### Tehnički urednici/Technical board:

Doc. dr. sc. Hrvoje Meaški  
Dr.sc. Bojan Đurin  
Davor Stanko, mag.phys

### Tisak/Printed by:

TIVA Tiskara d.o.o, Trg bana Jelačića 21, HR- 42000 Varaždin, Hrvatska

### Naklada/Edition:

500 primjeraka/500 copies

**Časopis izlazi dva puta godišnje. Svi radovi objavljeni u časopisu imaju međunarodnu recenziju.**

**Journal is published biannually. All papers published in journal have been reviewed.**

**Časopis je referiran/Journal is referred in: Hrčak – Portal znanstvenih časopisa RH.**

**ISSN 1849-4714 (Tisak)**

**ISSN 1849-5079 (Online)**

**UDK 62:502/504**

Naslovna slika / Journal cover photo:

Stjepan Strelec, Slike iz rada / Photos from article, stranice / pages: 106/107/110

**Poštovano čitateljstvo,**

Raduje me da Vam mogu predstaviti drugi broj znanstveno-stručnog časopisa Inženjerstvo okoliša koji izdaje Geotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu.

Kao sastavni dio interdisciplinarnog područja inženjerstva okoliša vrlo važan segment zauzima gospodarenje otpadom, koje u posljednje vrijeme sve više dobiva na značaju te se znanstvena istraživanja u ovom području šire, a u istraživanja se uključuju stručnjaci različitih područja i struka s ciljem iznalaženja kvalitetnih i optimalnih rješenja ove problematike.

Potaknuti aktualnošću problematike, skupina domaćih i međunarodnih udruženja i institucija organizirala je u studenom ove godine dvodnevni znanstveno-stručni skup XIII. Međunarodni simpozij gospodarenja otpadom Zagreb 2014.

Ciljevi Simpozija bili su definirati što kvalitetniju podlogu za donošenje odluka u pojedinim segmentima gospodarenja otpadom, na razini državne, regionalne i lokalne samouprave i gospodarskih subjekata, razmotriti mogućnosti za materijalnu i energetske uporabu otpada, sagledati gospodarsku dimenziju gospodarenja otpadom i potaknuti bolju suradnju znanosti i gospodarstva te ukazati na važnost komunikacije (edukacije, informiranja i dijaloga) u cjelovitom sustavu gospodarenju otpadom.

Na simpoziju je sudjelovalo više od 70 domaćih i stranih znanstvenika i stručnjaka, koji su prezentirali svoje radove, a preko 200 sudionika aktivno se uključilo u rad Simpozija.

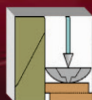
Stoga mi je veliko zadovoljstvo da Vam u ovom broju časopisa mogu predstaviti šest odabranih znanstvenih i stručnih radova, koji su prošli postupak međunarodne recenzije te su prezentirani na Simpoziju.

Nadam se da ćete čitanjem radova odabranih za objavljivanje u ovom broju steći uvid u najnovija dostignuća iz područja gospodarenja otpadom, proširiti znanja i zainteresirati se za ovu problematiku.

Srdačan pozdrav,

Gošća urednica,

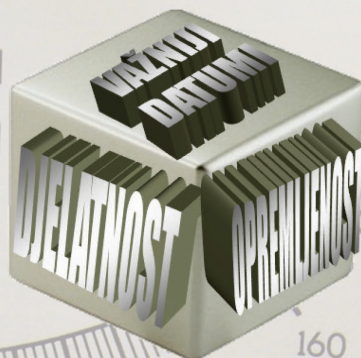
doc.dr.sc. Aleksandra Anić Vučinić



- Oformljen 1974. god. u sastavu tadašnje Više geotehničke škole
- Godine 2006. potpuno obnovljen, moderniziran i proširen
- Član udruge Hrvatski laboratoriji CROLAB
- Akreditiran od HAA prema normi HRN EN ISO/IEC 17025

Sudjeluje u

- Znanstvenim projektima čiji su nositelji djelatnici Geotehničkog fakulteta
- Stručnim i gospodarskim projektima iz područja geoinženjerstva, inženjerstva okoliša i graditeljstva



- Opremljen za provođenje svih standardnih geomehaničkih ispitivanja tla prema zahtjevima nacionalnih i svjetskih normi
- Raspolože s modernom opremom za znanstvena istraživanja iz područja mehanike tla
- Razvija vlastite uređaje za specijalna ispitivanja

## Opća fizikalna svojstva tla

- vlažnost
- gustoća ; vlažna, suha, najmanja, najveća, čvrstih čestica tla
- relativna zbijenost nekoherentnog tla
- poroznost
- zasićenost vodom

## 2. Klasifikacijski testovi

- Atterberg-ove granice koherentnog tla: tečenja, plastičnosti, stezanja
- granulometrijski sastav: metoda sijanja, metoda areometriiranja

## 3. Čvrstoća tla

- aksijalna čvrstoća sa slobodnim bočnim širenjem
- posmična čvrstoća; izravni posmik: UU, CD, reversni, po metodi Krey-Tiedemann
- troosni posmik: UU, CIU, CID
- nedrenirana čvrstoća: krilnom sondom, konusnim penetrometrom

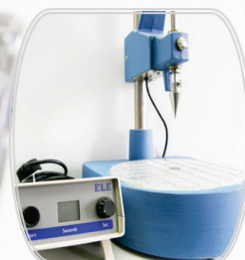
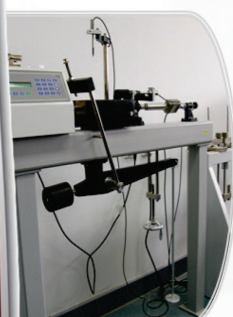
## 4. Deformabilnost tla

ispitivanja u:

- standardnom edometarskom uređaju
- hidrauličkom edometarskom uređaju s mjerenjem pornog tlaka
- hidrauličkom edometarskom uređaju s ćelijom promjera 50 cm
- troosnom uređaju s dirigitiranim odnosima vertikalnih i horizontalnih deformacija ili opterećenja

## 5. Posebna svojstva tla

- koeficijent hidrauličke vodljivosti (vodopropusnost) u ćelijama tipa FH i CH
- optimalna vlažnost prema standardnoj ili modificiranoj energiji zbijanja
- sadržaj organskih i gorivih tvari
- sadržaj kalcij-karbonata
- kut trenja suhog, rahlo nasipanog tla
- pH vrijednost



**SADRŽAJ - CONTENT****ZNANSTVENI RADOVI / SCIENTIFIC PAPERS**

- Aleksandra Anić Vučinić, Dinko Vujević, Vitomir Premur, Ivana Melnjak,  
Dario Canjuga**  
**ZBRINJAVANJE NEMETALNE KOMPONENTE TISKANIH PLOČICA** 67  
**DISPOSAL OF NON-METALIC COMPONENTS OF PRINTED CIRCUIT BOARDS**

- Anita Štrkalj, Zoran Glavaš, Krešimir Maldini**  
**STATIČKO I DINAMIČKO UKLANJANJE BAKROVIH (II) IONA POMOĆU** 77  
**LJEVAONIČKOG OTPADA**  
**STATIC AND DYNAMIC REMOVAL OF COPPER (II) IONS BY FOUNDRY WASTE**

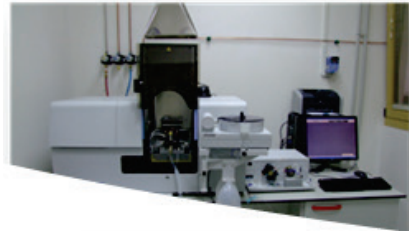
- Nikola Bilandžija**  
**PERSPEKTIVA I POTENCIJAL KORIŠTENJA KULTURE MISCANTHUS X** 81  
**GIGANTEUS U REPUBLICI HRVATSKOJ**  
**PERSPECTIVE AND POTENTIAL USE OF MISCANTHUS X GIGANTEUS CULTURE IN**  
**CROATIA**

- Merica Pletikosić**  
**DOPRINOS KORIŠTENJA KOMINE U SMANJENJU EMISIJE STAKLENIČKIH** 89  
**PLINOVA**  
**CONTRIBUTION TO THE USAGE OF POMACE IN GREENHOUSE GASES REDUCTION**

**STRUČNI RADOVI / TECHNICAL PAPERS**

- Andreja Hublin, Mirjana Čurlin**  
**PRIMJENA INTEGRIRANIH TEHNOLOGIJA ZA SMANJENJE OTPADA, UŠTEDU** 95  
**ENERGIJE I SMANJENJE EMISIJE STAKLENIČKIH PLINOVA U**  
**POLJOPRIVREDNO - PREHRAMBENOM SEKTORU**  
**APPLICATION OF INTEGRATED TECHNOLOGIES FOR WASTE MINIMIZATION,**  
**ENERGY SAVING AND GREENHOUSE GASES EMISSION REDUCTION IN AGRO-FOOD**  
**SECTOR**

- Stjepan Strelec, Kristijan Grabar, Mario Gazdek, Miljenko Špiranec, Davor Stanko,  
Jasmin Jug**  
**GEOFIZIČKO – GEOTEHNIČKO ISTRAŽIVANJE ODLAGALIŠTA OTPADA** 103  
**GEOPHYSICAL – GEOTECHNICAL LANDFILL SITE INVESTIGATION**



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
 GEOTEHNIČKI FAKULTET  
 Hallerova aleja 7, 42 000 VARAŽDIN  
 Tel.: 042 / 408 - 900  
 Fax: 042 / 313 - 587  
 M.B. 03042316



GEOTEHNIČKI FAKULTET  
 Zavod za hidrotehniku  
 Laboratorij za geokemiju okoliša  
 Tel.: 042 / 408 - 937  
 Fax: 042 / 313 - 587  
 E-mail: lgo@gfv.hr



## LABORATORIJ ZA GEOKEMIJU OKOLIŠA

- osnovan je 2006. godine sa znanstvenom, stručnom i obrazovnom svrhom
- opremljen je instrumentima i pratećom opremom za prikupljanje uzoraka tala, sedimenata, prirodnih i otpadnih voda
- vrši terenske i laboratorijske analize prikupljenih uzoraka
- u suradnji s Varaždinskom županijom obavlja usluge agrokemijskih analiza tla

Zavod za hidrotehniku



## LABORATORIJ ZA GEOKEMIJU OKOLIŠA

Tel.: 042 / 408 - 937  
 Fax: 042 / 313 - 587  
 Mob: 091 / 254 - 8745  
 E-mail: lgo@gfv.hr

## LABORATORIJ ZA GEOKEMIJU OKOLIŠA

Laboratorij je u sklopu Zavoda za hidrotehniku Geotehničkog fakulteta. Sudjeluje u znanstvenim i stručnim projektima te u nastavi. Smješten je na 100 m<sup>2</sup> prostora i opremljen modernom i sofisticiranom opremom za provedbu geokemijskih terenskih i laboratorijskih ispitivanja.

### Pokazatelji koje mjerimo u u uzorcima voda, eluata tala i sedimenata:

- ~ atomskom apsorpcijskom spektrometrijom mjerimo: Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Se, Si, Sr, Ti, V, Zn
- ~ amonijak, nitriti, nitriti, ukupni N
- ~ bromidi, fenoli, fluoridi, fosfor, jodidi, kloridi, KPK
- ~ silikati, sulfidi, sulfati, sulfiti
- ~ suspendirana tvar, mutnoća
- ~ ukupna tvrdoća, karbonatna tvrdoća, nekarbonatna tvrdoća, kalcijeva tvrdoća, magnezijeva tvrdoća
- ~ slobodni CO<sub>2</sub>, koncentracija otopljenog kisika i zasićenost kisikom
- ~ električna vodljivost, salinitet, ukupna otopljena tvar
- ~ trasiranje podzemnih tokova - koncentracija natrijevog fluoresceina
- ~ ukupni organski ugljik i ukupni dušik - TOC/TN
- ~ razaranje tla zlatotopkom
- ~ ekstrakcija izmjenjivih kationa iz tla amonijevim acetatom i kalijevim kloridom
- ~ sva ispitivanja radimo u skladu s važećim hrvatskim i europskim normama

Provođenje agrokemijskih analiza tla u svrhu racionalizacije gnojivbe, modernizacije poljoprivredne proizvodnje, povećanja prinosa i zaštite prirodnih resursa.

Ispitivanje svojstava prirodnih i otpadnih voda prema važećim pravilnicima.

Ispitivanje sastava eluata s odlagališta otpada.

Određivanje pH, pKCl, ukupnog CaCO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, fosfora i kalija, humusa, teških metala i drugih kemijskih svojstava tla.

Kontakt: izv. prof. dr. sc. Sanja Kapelj, voditeljica laboratorija  
 Mob: 091 / 254 - 8745  
 E-mail: sanja.kapelj@zg.t-com.hr

doc. dr. sc. Anita Ptiček Siročić, zamjenica voditeljice laboratorija  
 Tel: 042 / 408 - 957 E-mail: anitaps@gfv.hr

Laboratorij je u postupku akreditacije prema  
 HRN ISO 17025:2007

# ZBRINJAVANJE NEMETALNE KOMPONENTE TISKANIH PLOČICA

## DISPOSAL OF NON-METALIC COMPONENTS OF PRINTED CIRCUIT BOARDS

Aleksandra Anić Vučinić<sup>1</sup>, Dinko Vujević<sup>1</sup>, Vitomir Premur<sup>1</sup>, Ivana Melnjak<sup>1</sup>, Dario Canjuga<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Geotehnički fakultet, Hallerova aleja 7, HR-42000 Varaždin, HRVATSKA, aav@gfv.hr, dinko.vujevic@gfv.hr, vitomir.premur@gfv.hr, ivana.melnjak@gfv.hr; dario.canjuga282@gmail.com

**Sažetak:** Tiskane pločice (TP) predstavljaju 3 do 5% mase EE otpada, ali su ujedno njegov najsloženiji dio, s najvrijednijim ali i najopasnijim komponentama. Tehnologija recikliranja TP-a s ciljem iskorištavanja vrijednih metala je usvojena, no zbog složenosti procesa, ograničeno se primjenjuje. Približno 70% mase TP-a predstavlja nemetalna komponenta (NMF) odnosno plastika, keramika, staklo i slično bez tržišne vrijednosti. Procjenjuje se da u RH godišnje nastane između 350 i 600 t NMF-e. Zbog sastava i sadržaja štetnih spojeva i elemenata opasni je otpad, koji se u nerazvijenim zemljama uglavnom odlaže, dok ga razvijene spaljuju uz znatne troškove.

Rad se bavi ispitivanjem postupka, koji koriste NMF kao sirovinu u proizvodnji betona. Uz kratki pregled zbrinjavanja TP-a i NMF-e, u radu se daje i pregled dosadašnjih svjetskih iskustva u zbrinjavanju NMF inkapsuliranjem u beton ili cement. U radu su prikazani i dobiveni rezultati istraživanja - laboratorijska ispitivanja čvrstoće betona s NMF-om kao punilom. U ispitivanjima se 5% mineralnog agregata supstituiralo NMF-om različite granulacije te se ispitala tlačna čvrstoća kocki starih 7 odnosno 28 dana. Temeljem dobivenih rezultata dane su smjernice za nastavak ispitivanja s ciljem korištenja NMF-a kao repromaterijala.

Učinkovitost inkapsuliranja štetnih tvari određena je ispitivanjem eluata u standardnim uvjetima.

**Ključne riječi:** tiskane pločice, nemetalna komponenta, beton

**Abstract:** Printed circuit boards (PCB) represent 3 to 5% by weight of WEEE and are also its most complex part with the most valuable and the most dangerous components at the same time. Recycling technology of PCBs is adopted in order to exploit valuable materials, but due to the process complexity, technology is limited in application. Approximately 70% by weight of PCBs is non-metal fraction (NMF) which includes plastic, ceramics, glass and similar materials without market value. It is estimated that in Republic of Croatia arises between 350 and 600 tons of NMF on annual basis. Due to its composition and content of hazardous components NMF is hazardous waste that is mostly disposed in undeveloped countries, while developed countries incinerate it at significant costs.

This paper deals with investigation of procedures which use NMF as raw material in concrete production. With a brief overview on disposal of PCBs and NMF, in this paper also is given overview on current experiences in disposal of NMF by encapsulation in concrete or cement. The paper presents the results of laboratory studies on strength of concrete with NMF as filler. In the studies 5% of mineral aggregate was substituted with NMF of different granulation and was tested on compressive strength of cubes aged 7 and 28 days. Based on the obtained results, guidance for continuation of studies with the aim of using NMF as raw material is given.

Encapsulation efficiency of the harmful substances was determined by testing the leachate in the standard conditions.

**Keywords:** printed circuit boards, non-metal fraction, concrete

---

Zaprimljeno/Received: 30.10.2014 / Prihvaćeno/Accepted: 04.11.2014

---

Znanstveni rad / Scientific paper

### 1. UVOD

Procjenjuje se da diljem svijeta godišnje nastaje od 20 do 50 milijuna tona EE otpada, što predstavlja od 1 do 2% mase komunalnog otpada s od 2 do 3 puta bržim trendom rasta (Luda, 2011). U Europi nastaje od 6,5 mil.t do 12 mil.t EE otpada, odnosno cca 8% mase komunalnog otpada s godišnjim trendom rasta od 4% do 5% (Moltó et al., 2011). Na tržište Republike Hrvatske u 2012. godini stavljeno je 39.663,17 t EE opreme, a skupljeno 16.186,83 t EE otpada (Agencija za zaštitu okoliša, 2013). Načini zbrinjavanja EE otpada, kako u svijetu, tako i u Europi nisu na zadovoljavajućoj razini. Najveće količine EE otpada zbrinjavaju se u Kini, Indiji, Istočnoj Africi (Slika 1.) na vrlo niskoj tehnološkoj razini (Slika 2.), uz ogromna zagađenja okoliša (Sthiannopkao et al., 2013) (Slike 1. i 2.).

TP-e su neizbježni dio EE opreme i čine od oko 3% do 6% njene mase (Wang et al., 2012). Služe kao nosač svih pasivnih i aktivnih komponenti te ih povezuju u cjeloviti elektronički sklop s tankim slojem bakrenog vodiča (Slika 3.). Heterogenog su sastava (sadrže metale, organski materijal, staklena vlakna i dr.) što otežava proces recikliranja. Sadržaj vrijednih metala trenutno je glavni motiv njihove obrade. Sadržaj korisne frakcije (uglavnom metalne frakcije, MF) izrazito varira ovisno o autorima i uzorkovanju (Chao et al., 2011; Oguchi et al., 2011; Yadong et al., 2006; Bizzo et al., 2014) i glavni je motiv njihove obrade.

Uz Au i Pd, najveću vrijednost predstavlja Cu koji čini od 16% do 27% mase TP (Goosey et al., 2002; Wang et al., 2012), odnosno koncentracija mu je i do 30 puta veća nego u rudama gore.



Slika 1. Tokovi EE otpada (Gupta, 2012)



Slika 2. Zbrinjavanje EE otpada u nerazvijenim zemljama (Gupta, 2012)

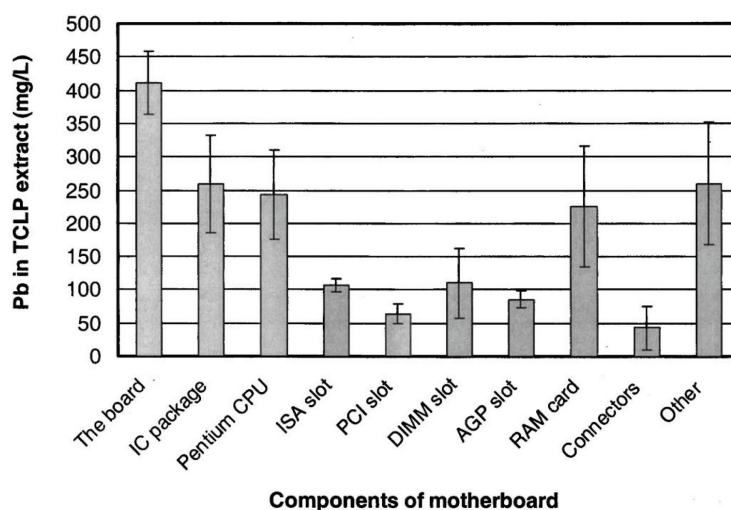


Slika 3. Očišćena i kompletna TP



Tablica 1. Neki podaci o izvorima, odlaganju, uporabi i raspodjeli EE otpada u svijetu za 2005. / 2010. god., (Zoeteman et al., 2010)

Država, regija	God. proizvodnja <u>mil.t</u>	Zbrinjavanje <u>mil.t</u>	Recikliranje <u>mil.t</u>	Izvoz <u>mil.t</u>	Uvoz <u>mil.t</u>
SAD	8,4	5,7	0,42	2,3	-
EU25	8,9	1,4	5,9	1,6	-
Japan	4,0	0,6	2,8	0,59	-
Kina	5,7	4,1	4,2	-	2,6
Indija	0,66	0,95	0,68	-	0,97
Zapadna Afrika	0,07	0,47	0,21	-	0,61



Slika 4. Ličing test. olova (Yadong et al., 2006): The Board-matična ploča, IC package –Integrirani sklop, pentium CPU –procesor, ISA slot- Standardizirani slotovi, PCI slot-slot za periferne komponente, DIMM slot- slot za memotiju, AGP slot- Slot video kartice, RAM card– radna memorije, Connectors-konektori, Other-ostalo

TP obrađuju se predtretmanom, najčešće rastavljanjem, mehaničkom obradom, usitnjavanjem i koncentracijom u el. polju. Na kaju metalne komponente tretiraju se pirometalurškim, hidrometalurškim, ili biotehnoškim procesima.

Nakon standardnih postupaka obrade TP-a, ostaje približno 70% otpadne nemetalne frakcije (NMF) (Guo et al., 2009) koja predstavlja opasni otpad (Ban et al., 2005; Niu et al., 2007; Jovičić et al., 2012; Blažić, 2011) i neophodno ju je adekvatno zbrinuti. Nui et al. (2007), ispitivali su topljivost teških metala sa TP i različitih komponenti i ustanovili da je Pb nositelj ekotoksičnosti TP, neovisno da li se radi o kompletnim ili očišćenim TP. Izluživanjem se može osloboditi i do 50% Pb koje sadrže, a koncentracije u eluatu veće su od 30 do 100 puta od dozvoljenih granica (Slika 4.). Oslobađanje ostalih teških metala izluživanjem zabilježeno je u po okoliš neškodljivim količinama.

U najvećoj mjeri radi se o kompozitnom materijalu vitroplastu, pertinaksu i njima sličnim materijalima koji se sastoje od termostabilnih epoksidnih ili poliesterskih smola i armature od staklenog ili pamučnog pletiva (Tablica 2.).

Iskorištavanje NMF-e uglavnom je samo djelomično riješeno. Najčešće se zbrinjava spaljivanjem ili odlaga-

njem (Wang et al., 2012; Goosey et al., 2002). Spaljivanjem se oslobađaju i vrlo toksični polimerizirani dibenzodioxini i dibenzofurani, dok se njihovim odlaganjem podzemne vode i tlo ugrožavaju teškim metalima i usporivačima gorenja na bazi broma (Wang et al., 2012). Iz navedenih razloga nužno je razvijanje ekonomski opravdanih i za okoliš prihvatljivih procesa recikliranja NMF.

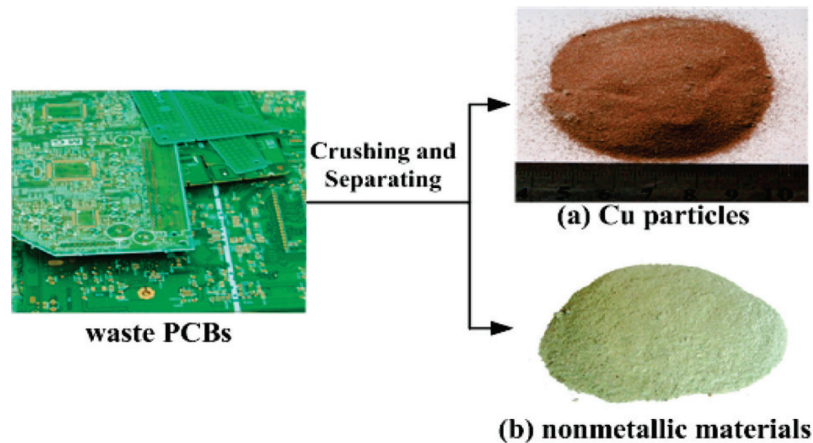
Na očišćenim TP s kojih su odstranjene elektroničke komponente još uvijek se nalazi više od 20% metala. Iako dominiraju Cu, Al Sn, Pb i Ni, značajne su i količine plemenitih metala koje možemo naći u očišćenim TP. Stoga se i očišćene TP podvrgavaju procesima odvajanja metalne frakcije, nakon čega preostane NMF u obliku praha (Slika 5.). Sastav praha NMF nakon obrade prikazan je u Tablici 5.

Tablica 2. Sastav NMF tiskanih pločica (Sohaili et al., 2011)

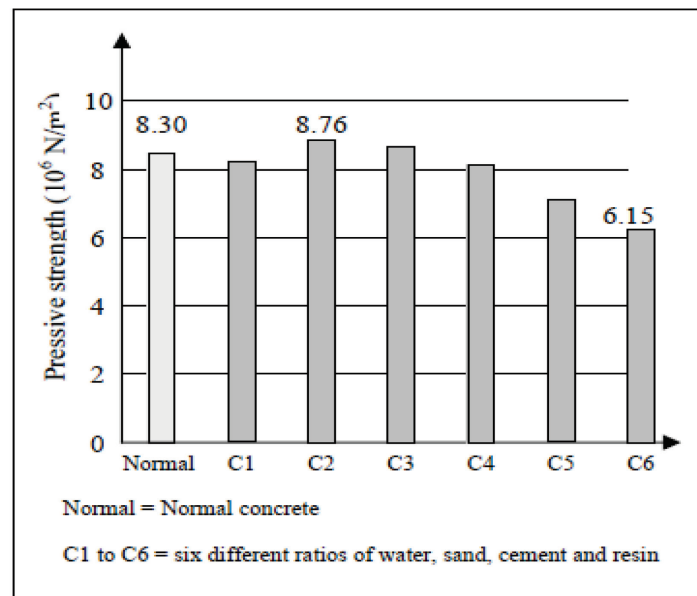
Komponenta	Udio komponente (% mase)
Stakleni prepreg	30-45
Epoksidne smole	35-40
Punilo	5
Razni nemetali	15-30

Tablica 3. Sastav praha NMF nakon obrade (Zheng et al., 2009)

Uzorak	Nemetali	Udio Cu (%)	Udio staklenih vlakana, (%)	Udio smola i ostalog (%)
1	Sitno	1,64	71,50	26,86
2	Srednje	1,05	55,50	43,45
3	Krupno	0,48	46,00	53,52



Slika 5. (a) metalna frakcija, (b) NMF (Guo et al., 2009)



Slika 6. Tlačne čvrstoće betona spravljenog sa NMF-om TP (Canjuga, 2014)

U prošlosti NMF zbrinjavala se odlaganjem ili spaljivanjem. Oba postupka imaju prouzrokuju onečišćenja okoliša, spaljivanjem emisijom polibromiranih dibenzodioxina, i dibenzofurana, dok se odlaganjem onečišćuju podzemne vode teškim metalima i retardantima gorenja na bazi broma (tetrabrombysphenol).

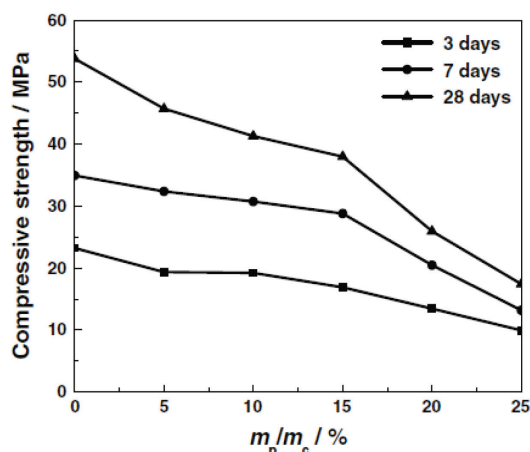
Provedena su brojna ispitivanja mogućnosti uporabe, no uglavnom na znanstvenoj i eksperimentalnoj razini. Ispituje se i mogućnost obrade NMF-a pirolitičkim procesima (Yang et al., 2013), procesima rasplinjavanja, depolimerizacije u superkričnim uvjetima te korištenjem

kao adsorbensa u procesu pročišćavanja otpadnih voda (Anić Vučinić et al., 2012; Mikić, 2012), kao punila u termostabilnim i termoplastičnim masama (Mou et al., 2004), modifikatora za viskoelastične materijale te kao punila u proizvodnji betona (Batayneh et al., 2007).

Ispitivanja utjecaja raznih vrsta otpadnih plastičnih na svojstva svježeg i očvrstnalog betona istraživali su Sidique i dr. (2008). Ustanovili su da se ugradnjom plastičnih masa mogu i poboljšati neka svojstva svježeg te parametri čvrstoće očvrstnalog betona. Niu i Li (2007) ugrađivali su izrezane komade NMF-e TP u betonska

probna tijela te uspjeli dobiti beton vrlo dobrih mehaničkih svojstava, uz gotovo potpuno inkapsuliranje teških metala. Mou et al. (2007) potvrdili su da se umješavanjem NMF-e TP može spraviti beton dobrih mehaničkih svojstava uz adekvatan omjer bitnih sastojaka (Slika 6.).

Wang et al. (2012) izradili su probna tijela u obliku prizmi dimenzija 4x4x16 cm umješavanjem praha od NMF-e TP. Izrađivao je probna tijela s približno 22,5% cementa i variranjem udjela NMF-e u punilu u rasponu od 0% do 4,68%. Ispitivanjima je došao do saznanja da se s povećanjem udjela NMF-e smanjuju zapremnska težina te tlačna i vlačna čvrstoća ispitnih tijela (Slika 7.).



Slika 7. Tlačna čvrstoća betona spravljenog uz dodatak NMF-e TP (Wang et al., 2012)

Anić-Vučinić et al. (2012) ispitili su također tlačnu čvrstoću betona na kockama dimenzija 10x10x10cm uz supstituciju punila NMF-om TP u udjelu od 0%; 5% i 10%, te dobili rezultate koji potvrđuju smanjenje tlačne čvrstoće i zapremnske težine. Ujedno je provedbom postupka izluživanja utvrđeno da se u betonu inkapsulira znatni udio teških metala.

## 2. MATERIJAL I POSTUPAK

U pripremi uzoraka, a radi lakše usporedbe rezultata, korištena su punila, vezivo te dodatak, istovjetni onima koji se koriste u komercijalnoj proizvodnji opločnika. Omjerima sastojaka betona pokušalo se u najvećoj mjeri približiti omjerima koji se koriste u industrijskoj proizvodnji opločnika.

Kao mineralno punilo korišteni su slijedeći agregati:

- Prirodni pijesak klase -4 mm šljunčare Hrastovljan
- Prirodni pijesak klase 8/4 mm šljunčare Hrastovljan

Vezivo:

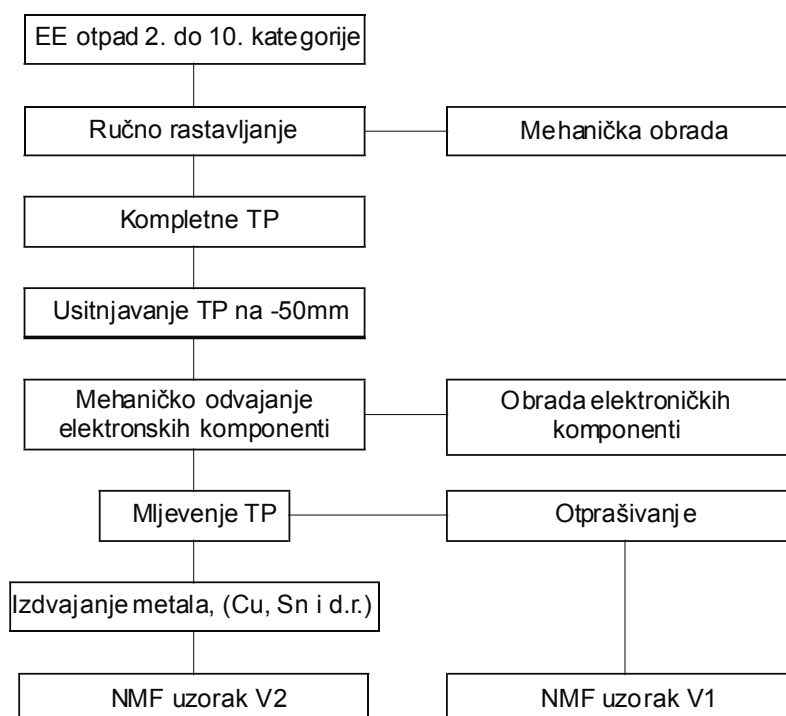
- Cement 42,5 N Nexe – Našicecement d.d.

Dodatak:

- Dodatak za hidrofobnost komercijalnog naziva Wetmix

Uzorci NMF V1 i V2 predstavljaju cjelokupnu proizvodnju jedne šarže obrade TP u pilot postrojenju tvrtke SPECTRA-MEDIA d.o.o. u Bistri (Slika 8.). Uzorak V1 predstavlja sitniju NMF-u izdvojenu otprašivanjem prilikom usitnjavanja, a uzorak V2 usitnjenu NMF-u oslobođenu metalne komponente i nakon odvajanja metala (Slika 9.).

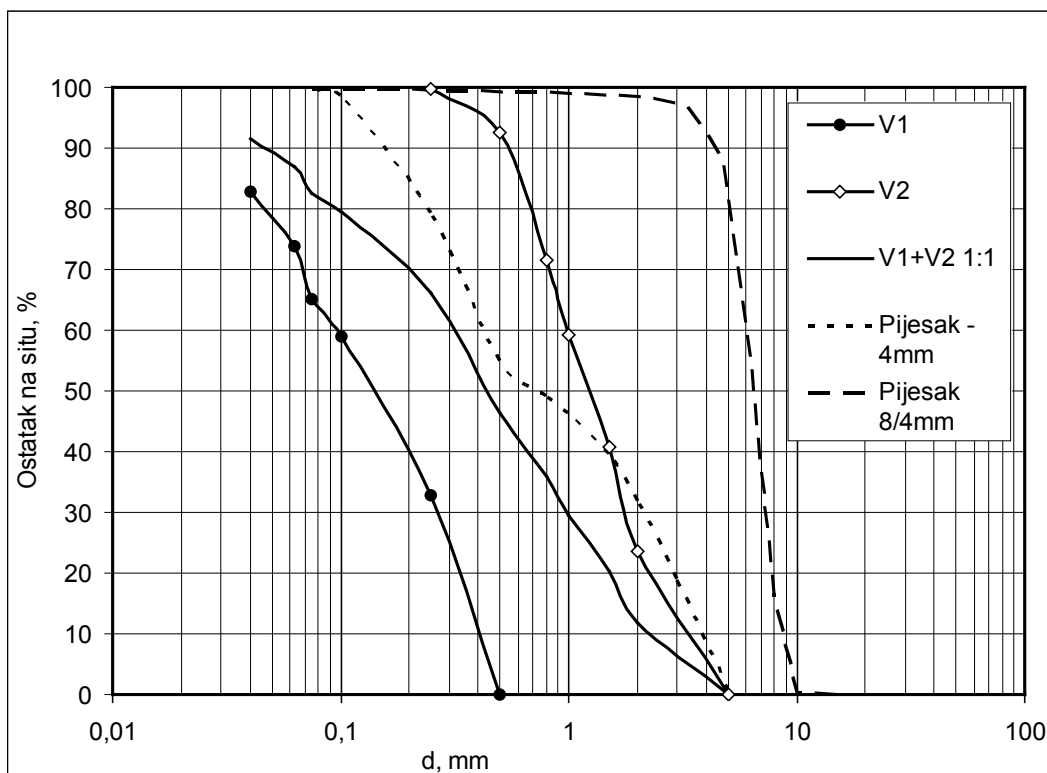
Na uzorcima V1 i V2 određen je gubitak žarenjem na 815°C u trajanju od 2 sata (Tablica 4.). Granulometrijski sastav uzoraka NMF-e i punila (Slika 10.) određen je suhim sijanjem na sitima s pletenom prosječnom površinom, kvadratnih otvora (Canjuga, 2014).



Slika 8. Tehnološka shema dobivanja uzoraka V1 i V2



Slika 9 Uzorci NMF-e V1 i V2



Slika 10. Granulometrijski sastav uzoraka NMF

Tablica 4. Rezultati određivanja sagorivog u uzorcima NMF

Uzorak	*g.ž., %	Sred. g.ž., %
V1	29,31	29,99
	30,67	
V2	83,14	82,98
	82,81	

### 3. POSTUPAK

Utjecaj granulometrijskog sastava na čvrstoću betona spravljenog s usitnjenom NMF-om TP određen je ispitivanjem tlačne čvrstoće kocki brida 10,0 cm. Beton je spravljen prema recepturi kojom se oponaša receptura za izradu opločnika (Tablica 5.) s tim da je 5% mineralnog punila supstituirano NMF-om TP. U uzorku A korištena je sitnija klasa NMF označena sa V1, a u uzorku B, krupnija klasa NMF oznake V2 (Slika 11.). Probna tijela izrađena su i ispitana u Laboratoriju za oplemenjivanje i ispitivanje mineralnih sirovina Geotehničkog fakulteta u Varaždinu.

#### Izrada probnih tijela:

Probna tijela izrađena su u skladu s EN 12390-2:2009: Ispitivanje očvrstnuloa betona – 2.dio: Izrada i

njega ispitnih uzoraka za ispitivanje čvrstoća. U skladu s točkom 5. Norme sabijanje je obavljeno na vibrostolu frekvencije 50 Hz i amplitude 0,3 mm u trajanju od 60 s. Uzorci su njegovani na zraku zasićenom vodenom parom pri temperaturi od 20°C.

Od recepture koja se primjenjuje za za industrijsku proizvodnju pločnika odstupilo se jedino u odnosu vode i cementa (vodocementni faktor w/c). Zbog laboratorijskih uvjeta nije se mogla postići ugradiva smjesa uz vodocementni faktor 0,35 te je u laboratorijskim uvjetima korišten vodocementni faktor w/c =0,6.

Načinjena su probna tijela bez NMF-e da bi se dobio referentni uzorak, tijela u kojima se 5% mineralnog punila zamjenilo sa sitnijom NMF-om (V1), tijela s 5% NMF-e u punilu i probna tijela u kojima se 5% punila sastojalo od mješavine NMF V1 i V2 u odnosu 1:1.

Tablica 5. Receptura za laboratorijsku pripremu ispitnih uzoraka

Udio NMF u punilu, %	0		5	
	%	g	%	g
Komponenta				
NMF	0,0	0,0	4,3	102,0
-4 – miješano	39,0	936,0	37,1	889,2
8/4 – miješano –	46,0	1104,0	43,7	1048,8
Cement 42,5 N Nexe	15,0	360,0	15,0	360,0
UKUPNO ČVRSTO	100,0	2400,0	100,0	2400,0
W/C, voda	0,6	216,0	0,6	216,0
Wetmix – (1% cementa)		3,6		3,6
UKUPNA MASA		2619,6		2619,6



Slika 11. Sirovine korištene za izradu probnih tijela



*Slika 12. Miješanje betonske smjese*



*Slika 13. Ispitivanje tlačne čvrstoće*

#### **Ispitivanje tlačne čvrstoće**

Tlačna čvrstoća probnih tijela određena je nakon 7 odnosno 28 dana stvrdnjavanja u skladu s normom EN 12390-3:2009: Ispitivanje očvrstnuloa betona – 3.dio: Tlačna čvrstoća ispitnih uzoraka. Obavljeno je hidraulič-

kom prešom ZRMK Ljubljana, mjernog područja 400 kN odnosno 150 kN, podatka očitavanja 0,5 kN (Slika 14.). Tlačna čvrstoća označava se kao  $f_{ck,cube}$  i za kocke brida 100 mm iznosi 90% čvrstoće kocki brida 200 mm odnosno 120% čvrstoće valjka,  $f_{ck,cyl}$ , baze 150 mm i visine 300 mm.

#### 4. REZULTATI S DISKUSIJOM

Rezultati ispitivanja tlačne čvrstoće kocki prikazani su dijagramom na Slici 14. Referentni uzorak dostiže čvrstoću  $f_{ck,cube}$  od 27,04 kN/m<sup>2</sup> odnosno 36,12 kN/m<sup>2</sup> nakon 7 odnosno 28 dana.

Vidimo da uzorci s 5% NMF koja se sastoji od mješavine uzorka V1 i V2 dostiže najmanju čvrstoću odnosno 11,97 kN/m<sup>2</sup> nakon 7 dana odnosno 15,53 kN/m<sup>2</sup> nakon 28 dana. Konačna čvrstoća iznosi 44,27% odnosno 44,30% čvrstoće referentnog uzorka.

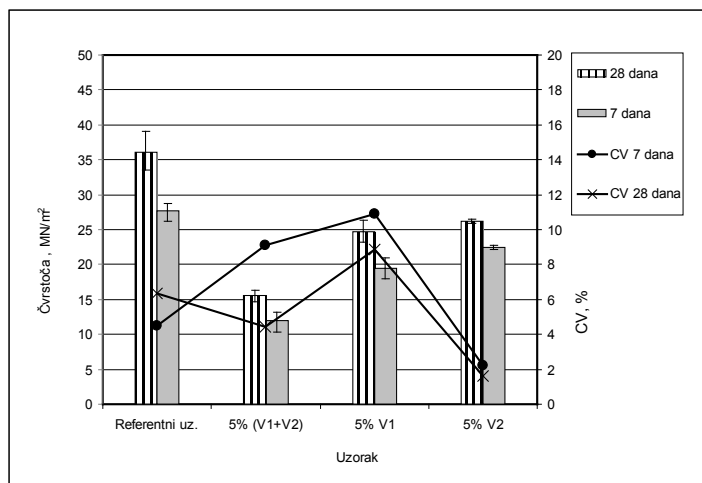
Kocke spravljene s 5% NMF koja se sastoji samo od uzorka V1 ili V2 pokazuju veće čvrstoće nego prethodno opisani uzorci. Uzorak sa sitnijom NMF-om (V1) nakon 7 dana doseže čvrstoću od 19,50 kN/m<sup>2</sup>, a nakon 28 dana 24,75 kN/m<sup>2</sup>. Ukoliko u uzorku zamijenimo 5% punila krupnijom NMF-om (V2) čvrstoće kocki iznose 22,45 odnosno 26,20 kN/m<sup>2</sup>. Čvrstoće kocki, ukoliko se u betonsku smjesu ugrađuje samo sitnija NMF odnosno krupnija NMF nakon 28 dana dosežu 68,52 odnosno 72,53% čvrstoće referentnog uzorka.

Na osnovu dobivenih rezultata može se zaključiti, bez obzira da li u beton umješavamo NMF-u TP ili ne, čvrstoća betona raste s vremenom stvrdnjavanja. Nakon 7 dana probna tijela dosežu 76 do 85% čvrstoće kocki starih 28 dana. Iz rezultata proizlazi da širina klase NMF-e negativno utječe na čvrstoće betoa. Za očekivati je bilo da

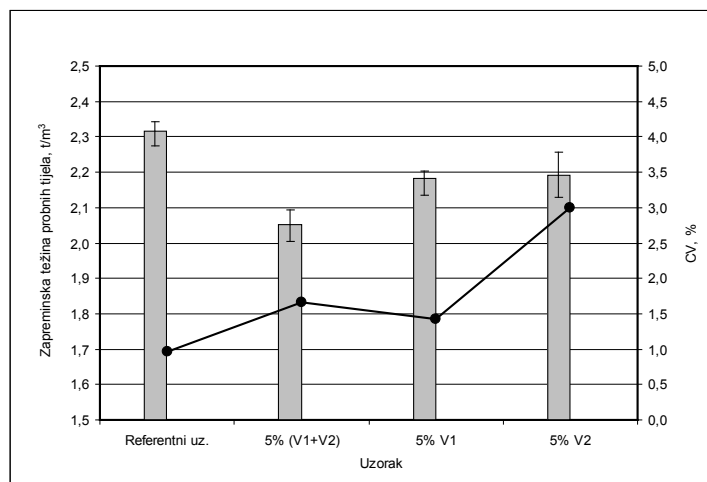
će probna tijela sa sitnijom klasom NMF-e, uzorak V1, zbog najveće specifične površine punila pokazati znatno manju čvrstoću od ostalih probnih tijela. Međutim čvrstoća im je tek nešto manja od čvrstoće s krupnijom NMF-om, ali znatno veća nego s dodatkom mješavine sitnije i krupnije frakcije (V1+V2). Vjerojatno, razlog tomu je sastav punila odnosno veći udio stakla u najsitnijoj frakciji. Na znatno veći udio staklenih vlakana, koja uglavnom povećavaju čvrstoću betona, ukazuju Tablica 3. i rezultati žarenja uzoraka (Tablica 4.). Zapaža se i relativno velika disperzija rezultata mjerenja, odnosno koeficijent varijacije između 1,62 i 10,88%.

Rezultati određivanja zapreminskih težina probnih tijela potvrđuju rezultate drugih autora koji su konstatirali da se dodavanjem plastičnih masa ili NMF-e TP u beton smanjuje njegova zapreminska težina. Očekivano, najveću zapreminsku težinu imaju referentna probna tijela sa 2,315 t/m<sup>3</sup>. Zapreminske težine probnih tijela s 5% NMF-e u punilu iznose između 2,053 t/m<sup>3</sup> i 2,190 t/m<sup>3</sup>. Promatranjem rezultata uviđa se da se može povući korelacija između zapreminskih težina i čvrstoća probnih tijela (Slika 15.).

Ujedno vidi se da su mjerenja zapreminskih težina vrlo pouzdana jer je disperzija izmjerenih vrijednosti vrlo mala, na što ukazuje i koeficijent varijacije CV, koji je manji od 3%.



Slika 14. Tlačne čvrstoće probnih tijela



Slika 15. Zapreminske težine probnih tijela

## 5. ZAKLJUČAK

Ispitivanjima je potvrđena mogućnost ugradnje NMF-e u beton. Očito granulometrijski sastav NMF-e kojom se supstituira dio mineralnog punila utječe na dosegnute čvrstoće betona, ali na čvrstoću utječe i sastav punila. Prema provedenim ispitivanjima širina klase NMF-e u punilu negativno utječe na čvrstoću betona, ali pozitivno na njegovu zapreminsku težinu. Zapreminske težine s NMF-om u punilu smanjuju zapreminske težine i u izravnoj su korelaciji s čvrstoćama. Beton spravljen prema receptu primijenjenom u ispitivanjima ne može zadovoljiti zahtjeve za izradu betonske galanterije, ali vrlo nterasantno bi bilo provesti ispitivanja uz variranje udjela cementa i NMF-e.

## 6. LITERATURA

Agencija za zaštitu okoliša, (2013): Ivješće o električnom i elektroničkom otpadu za 2012. godinu, Zagreb, Dostupno na: <http://www.azo.hr/Izvjescja25>

Anić Vučinić, A., Vujević, D., Premur V., Lilek, H., Blažić, D., Lenček, S., Mikić, A., Kaniški, M.: Karakterizacija i mogućnosti upravljanja otpadom nastalim u procesu uporabe tiskanih pločica, Zbornik radova, XII. Međunarodni simpozij gospodarenja otpadom Zagreb (2012).

Ban, B. C., Song, J. Y., Lim, J. Y., Wang, S. K., An, K. G., Kim, D. S.: Studies on the Reuse of Waste Printed Circuit Board as an Additive for Cement Mortar, *Journal of Environmental Science and Health* 40 (2005) 645-656

Batayneh, M., Marie, I., Asi, I.: Use of selected waste materials in concrete mixes, *Waste Management* 27 (2007) 1870-1876

Bizzo, W. A., Figueiredo, R. A., Andrade, V. F.: Characterization of Printed Circuit Boards for Metal and Energy Recovery after Milling and Mechanical Separation, *Materials* 7 (2014) 4555-4566

Blažić, D.: Iskorištavanje vrijednih svojstava otpadne prašine od recikliranja tiskanih pločica, Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet, Varaždin (2011), Diplomski rad.

Canjuga, D.: Optimiranje inkapsulacije EE otpada variranjem udjela cementa, Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet, Varaždin (2014), Završni rad.

Chao, G., Hui, W., Wei, L., Jiangang, F., Xin, Y.: Liberation characteristic and physical separation of printed circuit board (PCB), *Waste Management* 31 (2011) 2161-2166

Goosey, M., Kellner, R.: Scoping Study End of Life Printed Circuit Boards, Shipley Europe Limited (2002), Dostupno na [http://www.cfsd.org.uk/seeba/TD/reports/PCB\\_Study.pdf](http://www.cfsd.org.uk/seeba/TD/reports/PCB_Study.pdf)

Guo, J., Guo, J., Cao, B., Tang, Y., Xu, Z.: Manufacturing process of reproduction plate by nonmetallic materials reclaimed from pulverized printed circuit boards, *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 1019-1025

Guo, J., Guo, J., Xu, X.: Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: A review *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 567-590

Gupta, D.: E-Waste: A Global Problem and related issues, *International Journal of Scientific & Engineering Research* 3 (2012) 2229-5518

Jovičić, N., Kalambura, S.: Zbrinjavanje električnog i elektroničkog otpada u RH - rezultati i izazovi, Znanstvenostručni skup Gospodarenje otpadom Varaždin 2012.

Luda, P.M.: Recycling of Printed Circuit Boards, In: Kumar, S.(Ed): *Integrated Waste Management - Volume II*, Ed., InTech, Rijeka, 2011. (285-298)

Mikić, A.: Primjena koagulacije/flokulacije za pročišćavanje otpadnih voda nastalih u procesu obrade pirolitičkih dimnih plinova, Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet, Varaždin (2012), Diplomski rad.

Moltó, J., Egea, S., Conesa, J.A., Font, R.: Thermal decomposition of electronic wastes: Mobile phone case and other parts; *Waste Management* 31 (2011) 2546-2552

Mou, P., Wa, L., Xiang, D., Gao, J., Duan, G.: A Physical Process for Recycling and Reusing Waste Printed Circuit Boards, *IEEE International Symposium* (2004) 237-242.

Mou, P., Xiang, D., Duan, G.: Products Made from Nonmetallic Materials Reclaimed from Waste Printed Circuit Boards, *Tsinghua Science and Technology*, 12 (2007) 276-283.

Niu, X., Li, Y.: Treatment of waste printed wire boards in electronic waste for safe disposal, *Journal of Hazardous Material* 145 (2007) 410-416

Oguchi, M., Murakami, S., Sakanakura, H., Kida, A., Kameya T.: A preliminary categorization of end-of-life electrical and electronic equipment as secondary metal resources, *Waste Management* 31 (2011) 2150-2160

Siddique, R., Khatib, J., Kaur, I.: Use of recycled plastic in concrete: A review, *Waste Management* 28 (2008) 1835-1852

Sohaili, J., Muniyandi, S. K., Mohamad, S.S.: A Review on Potential Reuse of Recovered Nonmetallic Printed Circuit Board Waste, *Journal of Engineering and Applied Sciences* 2 (2011) 946-951

Sthiannopkao, S., Wong, M.H.: Handling e-waste in developed and developing countries, Initiatives, practices, and consequences, 463-464 (2013) 1147-1153

Wang, R., Zhang, T., Wang, P.: Waste printed circuit boards nonmetallic powder as admixture in cement mortar, *Materials and Structures* 45 (2012) 1439-1445

Wang, X., Gaustad, G.: Prioritizing material recovery for end-of-life printed circuit boards, *Waste Management*, 32 (2012) 1903-1913

Yadong Li, P.E.; Richardson, J.B.; Walker, A.K.; Yuan, P.-C.: TCLP Heavy Metal Leaching of Personal Computer Components, *Journal Of Environmental Engineering*, (2006) 497 - 504

Yang, X., Sun, L., Xiang, J., Hu, S., Su, S.: Pyrolysis and dehalogenation of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review, *Waste Management* 33 (2013) 462-473

Zheng, Y., Shen, Z., Cai, C., Ma, S., Xing, Y.: The reuse of nonmetals recycled from waste printed circuit boards as reinforcing fillers in the polypropylene composites, *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 600-606

Zoeteman, B.C.J., Krikke, H.R., Venselaar, J.: Handling WEEE waste flows: on the effectiveness of producer responsibility in a globalizing world, *Int J Adv Manuf Technol* 47 (2010) 415-436



# STATIČKO I DINAMIČKO UKLANJANJE BAKROVIH (II) IONA POMOĆU LJEVAONIČKOG OTPADA

## STATIC AND DINAMIC REMOVAL OF COPPER (II) IONS BY FOUNDRY WASTE

Anita Štrkalj<sup>1</sup>, Zoran Glavaš<sup>1</sup>, Krešimir Maldini<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Aleja narodnih heroja 3, HR-44103 Sisak, Hrvatska, strkalj@simet.hr

<sup>2</sup> Hrvatske vode, Glavni vodnogospodarski laboratorij, Ulica grada Vukovara 220, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

**Sažetak:** U ovom radu proučavana je statička i dinamička adsorpcija bakrovih (II) iona iz otpadne vode na ljevaoničkom otpadu. Kao adsorbens je korištena otpadna kalupna mješavina iz ljevaonice željeznog i čeličnog lijeva. Kao otpadna voda korištena je voda iz termoelektrane koja je onečišćena bakrovim (II) ionima. Dobiveni rezultati pokazali su da se ljevaonički otpad može koristiti kao dobar adsorbens za uklanjanje bakrovih iona primjenom statičkog i dinamičkog procesa adsorpcije.

**Ključne riječi:** ljevaonički otpad, bakrovi ioni, statička i dinamička adsorpcija

**Abstract:** In this paper, the static and dynamic adsorption of copper (II) ions from wastewater by waste from foundry was studied. Waste molding mixture from iron and steel foundry was used as adsorbent. Water from thermal power plant was used as water contaminated with copper (II) ions. Obtained results show that the foundry waste may be used as a good adsorbent for the removal of copper ions by using static and dynamic adsorption process.

**Keywords:** foundry waste, copper ions, static and dynamic adsorption

---

Zaprimljeno / Received: 10.10.2014 / Prihvaćeno / Accepted: 22.10.2014

---

Znanstveni rad / Scientific paper

## 1. UVOD

Pročišćavanje otpadnih voda interdisciplinarno je područje što ukazuje na kompleksnost problema otpadnih voda, ali i veliku zainteresiranost stručnjaka za njegovo rješavanje. Danas se otpadne vode pročišćavaju na različite načine uz neprestano uvođenje novih metoda (Tušar, 2009).

U novije vrijeme je sve aktualniji postupak pročišćavanja otpadnih voda upotrebom otpadnih industrijskih materijala. Metalurška industrija je jedna od vodećih industrija po proizvodnji otpada. Tijekom metalurških procesa nastaju različite vrste otpada, npr. troska, prašina, mulj, otpadna kalupna mješavina i sl. (Weiner et al., 2003).

Kalupna mješavina upotrebljava se u postupku proizvodnje odljevaka. Postoje dva tipa: svježa i kemijski vezana kalupna mješavina. Svježa kalupna mješavina upotrebljava se više puta u procesu proizvodnje odljevaka, s tim da se između svakog ciklusa osvježava dodatkom novog pijeska, veziva (bentonita), aditiva i vode prema potrebi. Unatoč tome, s povećanjem broja ciklusa upotrebe postepeno se smanjuje njena kvaliteta. Nakon određenog broja ciklusa svježa kalupna mješavina postaje neupotreblija. Za razliku od svježe kalupne mješavine, kemijski vezana mješavina ne može se upotrebljavati više puta u procesu proizvodnje odljevaka jer se potrebna svojstva postižu putem kemijske reakcije koja je nepovratna (Jorstad et al., 2008).

Troškovi odlaganja neupotreblije kalupne mješavine su dosta visoki. Proces regeneracije ljevaoničkog pijeska iz otpadne kalupne mješavine također je povezan sa značajnim troškovima. Zbog toga se istražuju mogućnosti primjene otpadne kalupne mješavine koja ne sadrži opasne tvari u raznim aplikacijama (Kemer, 2005; Šipuš et al., 2012; Štrkalj et al., 2013).

U ovom radu korištena je otpadna kemijski vezana kalupna mješavina kao sredstvo za pročišćavanje otpadnih voda opterećenih bakrovim ionima.

## 2. MATERIJALI I METODE

Otpadna voda korištena u ovom radu predstavlja otpadnu vodu termoelektrane. Određivanje kemijskog sastava otpadne vode provedeno je na Metalurškom fakultetu atomskom adsorpcijskom tehnikom (Analytik Jena, ZEE nit 650). Kemijski sastav otpadne vode prikazan je u Tablici 1.

Budući da se tijekom rada termoelektrane proizvodni proces odvijao bez teškoća, elementi koji su prisutni u otpadnoj vodi su u dozvoljenim granicama. Iz tog razloga je u otpadnu vodu namjerno dodana otopina bakrovih iona kako bi se simulirali uvjeti poremećaja na postrojenju pri čemu bi eventualno nastala otpadna voda s povišenim udjelom bakrovih iona.

Kao sredstvo za pročišćavanje otpadne vode korišten je otpad iz ljevaonica - kemijski vezana otpadna kalupna mješavina. Radi se o mješavini koja se sastoji od kvarcnog pijeska i natrijevog silikata kao veziva, a kao katalizator je upotrijebljen CO<sub>2</sub> (Tablica 2.).

Uklanjanje bakrovih iona iz otpadne vode praćeno je statičkim i dinamičkim postupkom. Dinamički postupak proveden je u staklenoj koloni promjera 15 mm. Kolona je do visine od 40 mm (9,0 g) napunjena otpadnom kalupnom mješavinom te je kroz nju propuštana voda opterećena bakrovim ionima (100 mg/L) protokom od 1 mL/min. U određenim vremenskim intervalima uzimani su uzorci efluenta u kojima je atomskom apsorpcijskom spektrometrijom određivana koncentracija bakar (II) iona.

Statički postupak proveden je tzv. batch metodom. U plastične posudice odvagano je 9,0 g otpadne kalupne mješavine i stavljeno u kontakt s 30 mL otpadne vode opterećene bakrovim ionima. U određenim vremenskim intervalima provedena je filtracija preko filter papira

(Whatman, plava vrpca) te se u filtratima spektrometrijski određivala koncentracija bakrovih iona.

### 3. REZULTATI I RASPRAVA

Dinamičkom metodom adsorpcije određena je točka proboja i točka zasićenja sustava otpadna kalupna mješavina/Cu(II) ioni. Iz literature je poznato da točka proboja nastaje u onom trenutku kada se u efluentu pojave Cu (II) ioni. Kada se koncentracija Cu (II) iona izjednači u influentu i efluentu postignuta je točka zasićenja (Trgo et al., 2007). Dobiveni rezultati prikazani su na Slici 1.

Na Slici 1. može se vidjeti da je točka proboja nastupila nakon 30 minuta. Točka zasićenja postignuta je nakon što je ispitivani uzorak s otpadnom vodom bio u kontaktu 270 minuta.

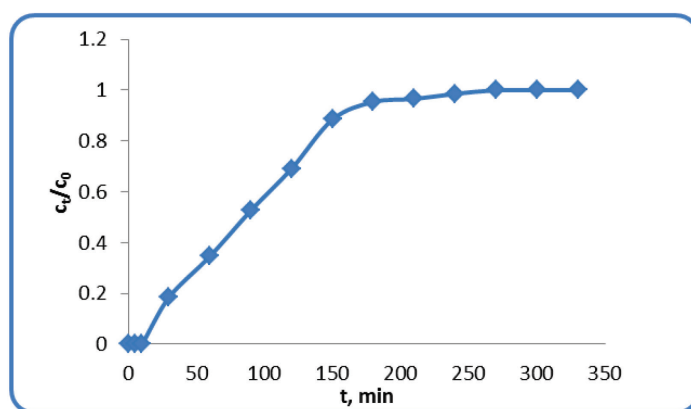
Vrlo slični podaci dobiveni su i za statički adsorpcijski proces (Slika 2.).

**Tablica 1. Kemijski sastav otpadne vode**

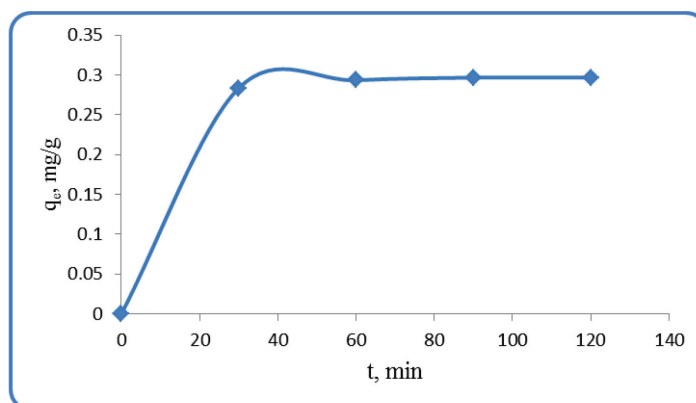
Element	Cu	Ni	Zn
Koncentracija, mg/L	0,00338	0,00247	0,0205

**Tablica 2. Kemijski sastav otpadne svježe kalupne mješavine**

Komponenta	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	Ca	Mg	Ni	Cr	C	Mn
Udio, %	91,0	2,1	9,6	0,4	0,04	0,05	0,03	0,76	0,02



**Slika 1. Krivulja proboja za otpadnu kalupnu mješavinu ( $c_0$ - početna koncentracija bakrovih iona (mg/l),  $c_t$ - konačna koncentracija bakrovih iona (mg/l))**



**Slika 2. Kinetika statičkog adsorpcijskog procesa za sustav otpadna kalupna mješavina/Cu(II) ioni ( $q_e$ -kapacitet adsorpcije (mg/g),  $t$ -vrijeme (min))**

Na Slici 2. može se vidjeti da se adsorpcijski proces odvijao vrlo brzo. Ravnoteža je postignuta već za 30 minuta. Brza adsorpcija ukazuje na prisutnost velikog broja slobodnih mjesta na adsorbensu. Nakon 30 minuta sva mjesta su zauzeta te daljnja adsorpcija nije bila moguća (Tirgar et al., 2011). Na ovu činjenicu ukazuje i kapacitet adsorpcije od 0,28 mg/g. Početni parametri (volumen otpadne vode i masa adsorbensa) u statičkom pokusu postavljeni su tako da budu što sličniji dinamičkom pokusu (masa u koloni = 9,0 g, volumen otopine u točki proboja = 30 ml). Pretpostavlja se da bi se varijacijom spomenutih početnih parametara mogao postići još veći kapacitet adsorpcije.

Tijekom ovih ispitivanja izračunat je i % uklanjanja bakrovih iona pomoću otpadne kalupne mješavine (jednadžba 1). Određivanje % uklanjanja provedeno je radi određivanja uspješnosti adsorpcijskog procesa ispitivanog sustava.

$$\% \text{ uklanjanja} = [(c_0 - c) / c_0] \cdot 100 \quad (1)$$

gdje je:  $c_0$  - početna koncentracija bakrovih iona (mg/l),  $c$  - konačna koncentracija bakrovih iona (mg/l).

Visok postotak uklanjanja od 81,49 % za dinamičku adsorpciju i 85 % za statičku adsorpciju ukazuju na relativno visoku adsorpcijsku moć kemijski vezane otpadne kalupne mješavine. Poznato je da se samopročišćavanje voda u prirodi odvija kroz nekoliko slojeva zemljine površine uključujući i pijesak (Tirgar et al., 2011). Ovaj postupak nastojao se djelomično simulirati i u laboratorijskim uvjetima. S obzirom na kemijski sastav (kvarcni pijesak - 91 %  $\text{SiO}_2$ ) bilo je i za očekivati da će adsorpcija na korištenoj vrsti otpadne kalupne mješavine biti uspješna. Odnosno, može se reći da je visoki % uklanjanja bakrovih iona na otpadnoj kalupnoj mješavini u skladu s njezinim kemijskim sastavom.

Osim toga, prema podacima za točku proboja, ravnotežno vrijeme i % uklanjanja vidljivo je da se oba procesa (statički i dinamički) mogu podjednako koristiti za uklanjanje bakrovih iona korištenom vrstom kemijski vezane otpadne kalupne mješavine.

#### 4. ZAKLJUČAK

- Kemijski vezana otpadna kalupna mješavina može se koristiti za pročišćavanje otpadne vode opterećene bakrovim ionima.
- Adsorpcija u ispitivanom sustavu otpadna kalupna mješavina /Cu (II) ioni jednako je uspješna i kao statički i kao dinamički proces.
- Postotak uklanjanja Cu (II) iona na kemijski vezanoj otpadnoj kalupnoj mješavini izrazito je visok (81,49 odnosno 85 %) što ukazuje na dobra adsorpcijska svojstva spomenutog adsorbensa.

#### 5. LITERATURA

Jorstad, J., Krusiak, M. B., Serra, J. O., Fay, V. L., *Aggregates and Binders for Expendable Molds*, chapter in *ASM Handbook*, Volume 15, Casting, ASM International, Materials Park, Ohio, 2008., 528 - 548.

Kemer, F. N.: *Nalkov priručnik za vode*, Jugoslavenska inženjerska akademija, Savez inženjera i tehničara Srbije, Građevinska knjiga, Beograd, 2005.

Šipuš, I., Štrkalj, A., Glavaš, Z.: *Removal of Cr (VI) ions from aqueous solution using foundry waste material: Kinetic and equilibrium studies*, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 51(2012)4 413-418.

Štrkalj, A., Glavaš, Z., Brnardić, I.: *Application of Foundry Waste for Adsorption of Hexavalent Chromium*, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* 27 (2013)1 15-19.

Tirgar, A., Golbabaie, F., Hamed, J., Nourijelyani, K.: *Removal of airborne hexavalent chromium using alginate as a biosorbent*, *International Journal of Environmental Science Technology* 8(2011)2 237-244.

Trgo, M., Vukojević Medvidović, N., Perić, J.: *Ispitivanje utjecaja procesnih parametara na vezanje olova na prirodnom zeolitu postupkom u koloni*, 12. Savjetovanje o materijalima, tribologijama, trenju i trošenju MATRIB 2007, ur. K. Grilec, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Vela Luka, 2007., 248-255.

Tušar, B., *Pročišćavanje otpadnih voda*, Kigen d.o.o., Zagreb 2009.

Weiner, R. E., Matthews, R. A., *Environmental Engineering*, Einemann, Amsterdam, 2003.



**EE otpad**  
**0800 444 110**

[www.eeotpad.com](http://www.eeotpad.com)

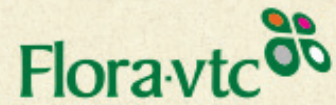
## Besplatni odvoz električnog i elektroničkog otpada

**za besplatni odvoz električnog i elektroničkog otpada**

nazovite  
**0800 444 110**



JEDINSTVENI HRVATSKI SUSTAV SKUPLJANJA I ZBRINJAVANJA ELEKTRIČNOG I ELEKTRONIČKOG OTPADA



JEDINI NACIONALNI KONCESIONAR  
ZA SKUPLJANJE SVIH VRSTA EE OTPADA  
NA ČITAVOM PODRUČJU REPUBLIKE HRVATSKE



# PERSPEKTIVA I POTENCIJAL KORIŠTENJA KULTURE MISCANTHUS X GIGANTEUS U REPUBLICI HRVATSKOJ

## PERSPECTIVE AND POTENTIAL USE OF MISCANTHUS X GIGANTEUS CULTURE IN CROATIA

Nikola Bilandžija <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, Svetošimunska cesta 25, HR-10000 Zagreb, nbilanzija@agr.hr

**Sažetak:** Najosnovnije ljudske potrebe, kao i sve gospodarske i izvan gospodarske djelatnosti i aktivnosti, zahtijevaju potrošnju energije. Temeljem energetske scenarija (smanjenje zaliha neodrživih izvora energije, konstantno povećanje cijena fosilnih goriva) i energetske težnje (sigurna, održiva i kontinuirana opskrba energijom) u narednih desetak godina očekuje se povećani rast proizvodnje i potrošnje obnovljivih izvora energije na globalnoj razini. Obnovljivi izvori energije predstavljaju energetske resurse koji se koriste za proizvodnju električne i/ili toplinske energije, a čije rezerve se konstantno ili ciklički obnavljaju. Pod klasifikacijom obnovljivih izvora energije ubraja se i biomasa dobivena uzgojem kultura za proizvodnju energije. Cilj uzgoja kultura za proizvodnju energije je proizvodnja što veće količine biomase po jedinici površine s ciljem njene pretvorbe u energiju, a jedna od takvih kultura je vrsta *Miscanthus x giganteus*. Glavne karakteristike trave *Miscanthus x giganteus* su: izuzetna prilagodljivost uzgoju u različitim klimatsko-pedološkim uvjetima (od razine mora do 3000 m nadmorske visine), mogućnost uzgoja na tlima lošije kvalitete, prirodan je sterilni hibrid (ne postoji mogućnost nekontroliranog širenja), visoki prinosi suhe tvari po jedinici površine (prosječno 15-20 t/ha), izuzetna otpornost na bolesti i štetočinke (tretiranje pesticidima nije potrebno), mali zahtjevi za gojidbom te visoka energetska vrijednost (17,05 do 19,21 MJ/kg). Agronomski fakultet u Zagrebu započeo je 2011. godine istraživanje kulture *Miscanthus x giganteus*.

**Glavne riječi:** obnovljivi izvori energije, biomasa, kulture za proizvodnju energije, *Miscanthus x giganteus*

**Abstract:** The basic human needs, as well as all economic and non economic activities require energy consumption. Based on the energy scenarios (reduction of unsustainable energy reserve resources, constant increase of fossil fuel prices) and energy aspirations (safe, sustainable and continuous energy supply), the increased production and consumption of renewable energy on the global scale in the next ten years is expected. Renewable energy sources represent energy resources whose reserves are continuously or cyclically renewed and are used for the production of electrical and / or heat energy. Biomass that is obtained by cultivation of crops for energy production is also classified as renewable energy resources. The aim of cultivation of crops for energy production is production of highest quantity of biomass per unit of area and one of such crops is *Miscanthus x giganteus*. The main characteristics of grass *Miscanthus x giganteus* are: exceptional adaptability of cultivation to different climatic and soil conditions (from sea level up to 3000 m above sea level), the possibility of cultivation on low quality soils, it is natural sterile hybrid (there is no possibility of uncontrolled spread), high yields of dry matter per unit of area (average 15-20 t / ha), exceptional resistance to diseases and pests (pesticides treatment is not necessary), low fertilization demands and high energy value (17.05 to 19.21 MJ/kg). Faculty of Agriculture in Zagreb has started research on *Miscanthus x giganteus* in 2011.

**Keywords:** "green" energy, CO<sub>2</sub>-neutral fuel, biomass, *Miscanthus x giganteus*

Zaprimljeno / Received: 30.09.2014 / Prihvaćeno / Accepted: 22.10.2014

Znanstveni rad / Scientific paper

### 1. UVOD

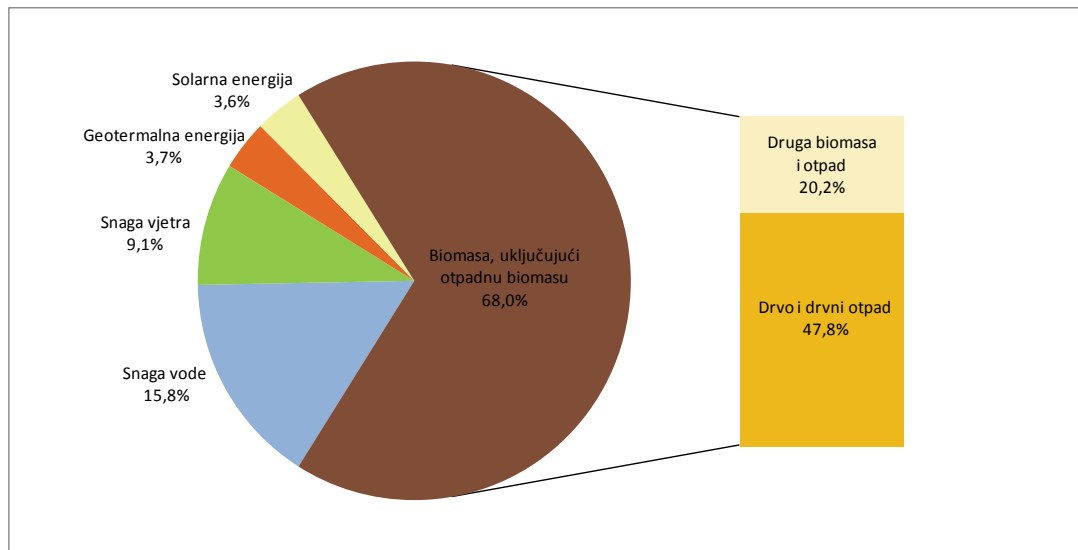
Temeljem energetske scenarija (smanjenje zaliha neodrživih izvora energije, konstantno povećanje cijena fosilnih goriva) i energetske težnje (sigurna, održiva i kontinuirana opskrba energijom) u narednih desetak godina očekuje se povećani rast proizvodnje i potrošnje obnovljivih izvora energije na globalnoj razini (Tomić et al., 2008; Van Dam et al., 2007; Višković, 2009). Nadalje, intenzivno i nekontrolirano korištenje fosilnih izvora energije dovelo je do ozbiljnih ekoloških posljedica s kojima se danas suočavamo (Nacionalni energetske program, 1998), pri čemu je izgaranje fosilnih energenata definirano kao jedno od najznačajnijih izvora onečišćenja okoliša. Stoga, proizvodnja i korištenje obnovljivih izvo-

ra energije nameću se kao jedno od mogućih rješenja za ublažavanje prethodno navedenih problema.

Obnovljivi izvori energije predstavljaju energetske resurse koji se koriste za proizvodnju električne i/ili toplinske energije, a čije rezerve se konstantno ili ciklički obnavljaju. Sam naziv obnovljivi, potiče od činjenice da se određena količina energije troši u iznosu koji ne premašuje brzinu kojom se ona nanovo stvara u prirodi. Obnovljive ili tzv. neiscrpe izvore energije na Zemlji dijelimo na energiju vjetra, geotermalnu energiju, energiju položaja vode, energiju sunčevog zračenja te energiju biomase, a potiču od tri primarna izvora: raspadanja izotopa u dubini Zemlje, gravitacijskog djelovanja planeta i termonuklearnih pretvorbi na Suncu (Donlagić, 2005; Šljivac et al., 2009). Početkom 2014. godine Europska komisija proširila

ruje Energetsku strategiju za Europu do 2020. godine te definira ciljeve i scenarije do 2030. godine propisivanjem Okvira za klimatske i energetske politike (European Commission (EC), 2014). Navedenim Okvirom predlaže se smanjenje emisija stakleničkih plinova za 40%, povećanje udjela obnovljivih izvora energije od najmanje 27% uz kontinuirano poboljšanje energetske učinkovitosti te

osiguranje konkurentne, pristupačne i sigurne energije. Temeljem posljednjih dostupnih podataka iz 2013. godine (Slika 1.) vidljivo je da je u Europskoj uniji tijekom 2011. godine najveći udio potrošene „zelene“ energije proizašao iz biomase (68%) dok se ostali izvori obnovljive energije kreću u razmjeru od 3,6% (solarna energija) do 15,8% (energija vode) (AEBIOM, 2013).



Slika 1. Potrošnja obnovljivih izvora energije u Europskoj uniji 2011. godine

## 2. BIOMASA KAO OBNOVLJIVI IZVOR ENERGIJE

Trenutno biomasa predstavlja četvrti najveći izvor energije nakon nafte, plina i ugljena te se od nje proizvodi oko 14 % ukupne potrebe za energijom godišnje s tendencijom rasta u razvijenim zemljama (Garcia et al., 2012). Pod pojmom biomase podrazumijevaju se sve biorazgradive tvari biljnog i životinjskog porijekla, dobivene od ostataka poljoprivredne i šumske industrije. Biomasa, kao i njezini produkti, su dovoljno slični krutim i nakon prerade tekućim fosilnim gorivima te je moguća njihova izravna zamjena (Krička et al., 2007). Prerađena ili doradena biomasa predstavlja biogoriva u krutom (npr. sječka, peleti, briketi, bale), tekućem (npr. biodizel, bioetanol, biometanol, ETBE) i plinovitom stanju (npr. bioplina, deponijski plin, plin iz rasplinjavanja biomase).

Osim podjele biogoriva obzirom na oblik krajnjeg korištenja (kruta, tekuća i plinovita), ona se također mogu podijeliti i obzirom na vrstu korištene biomase za proizvodnju istih (prva, druga i treća generacija goriva). Naime, za proizvodnju prve generacije koriste se sirovine istovjetne onima kojima je primarna namjena hrana za ljude, dok navedeno nije slučaj kod druge i treće generacije goriva (Bilandžija et al., 2014). Biomasa se može transformirati u korisne oblike energije koristeći nekoliko različitih procesa. Izbor procesa pretvorbe ovisi o tipu, svojstvu i količini raspoložive biomase, željenom krajnjem obliku energije, standardima okoliša te ekonomskim uvjetima (McKendry, 2002; Saxena et al., 2009). Poljoprivredna lignocelulozna biomasa ima znatan energetski potencijal jer predstavlja ostatke primarne poljoprivredne

proizvodnje, odnosno nusproizvode nakon prerade/dorade poljoprivrednih sirovina u prehrambenoj industriji (Krička et al., 2014).

S ekološkog aspekta, važna je činjenica da je moguće postići 93%-tno smanjenje neto CO<sub>2</sub> emisija po jedinici ogrjevne vrijednosti, zamjenom ugljena s biomasom, kao i 84%-tno smanjenje, zamjenom prirodnog plina s biomasom (Eldabbagh et al., 2005).

Prema (Bilandžija et al., 2014) poljoprivrednu biomasu možemo podijeliti na:

- Biomasa ratarske proizvodnje (sijeno, slama, stabljike, kukuruzovina, oklasak, ljuške ratarskih kultura),
- Biomasa voćarsko vinogradarske proizvodnje (orezani ostatci trajnih nasada),
- Biomasa iz prerade i dorade poljoprivrednih sirovina u prehrambenoj industriji (komina grožđa, komina masline, komina uljarica, koštice voća, ljuške jezgričavog voća),
- Biomasa iz povrčarstva i ukrasne hortikulture (otpad iz vrtova i parkova),
- Biomasa stočarske proizvodnje (gnoj, gnojnica, klaonički otpad, otpad u ribarstvu, mesno – koštano brašno),
- Biomasa kultura za proizvodnju energije na zasebno oformljenim nasadima (*Miscanthus sp.*, *Arundo donax*, *Sudannian grass*, *Reed canary grass*).

## 2.1. Kulture za proizvodnju energije

Ostaci usjeva ratarske proizvodnje definirani su kao vrijedan izvor energije za proizvodnju biogoriva druge generacije (Graham et al., 2007; Somerville, 2006). Obzirom da navedeni ostaci predstavljaju dragocjenu sirovinu bitnu za očuvanje kvalitete tla, njihovo nesmotreno uklanjanje može ozbiljno ugroziti kvalitetu tla (Wilhelm et al., 2004). Štetni utjecaji uklanjanja ostataka na kvalitetu tla moraju biti objektivno i kritički preispitani prije njihovog iskorištenja u energetske svrhe. Prema naptucima Europske komisije, maksimalno 30% od potencijalno dostupne biomase može se koristiti u energetske svrhe. Stoga, glavnina lignocelulozne biomase mora biti proizvedena na zasebno oformljenim plantažama sadnjom kultura za proizvodnju energije (Lal, 2007; Tomić et al., 2011).

Kulture za proizvodnju energije (energetske kulture) su one koje su uzgojene isključivo za svrhu proizvodnje biomase. Cilj uzgoja energetske kulture je proizvodnja, što je moguće veće količine biomase po jedinici površine s ciljem njene pretvorbe u energiju. Energetske kulture mogu biti jednogodišnje ili višegodišnje biljke (Đonlagić, 2005). Za razliku od jednogodišnjih, višegodišnje energetske kulture nemaju veće zahtjeve tijekom uzgoja i to prvenstveno u smislu agrotehnike i kvalitete poljoprivrednog tla. Mogućnost uzgoja na tlima lošije kvalitete je izuzetno bitno svojstvo kako bi se izbjegla kolizija u

proizvodnji energije i hrane. Jedna od takvih višegodišnjih kultura je i rizomatska trava *Miscanthus x giganteus*.

## 3. MISCANTHUS X GIGANTEUS

### 3.1. Osnovne značajke kulture

*Miscanthus x giganteus* karakterizira višegodišnji rast (15 - 20 godina i više), visoka produkcija biomasa (15 – 20 t/ha od treće godine uzgoja; Slika 2.) te mogućnost žetve suhe biomase (vlaga < 16%).

Nadalje, važno je napomenuti visoki stupanj otpornosti na bolesti i štetočinke (tretiranje pesticidima se ne provodi) te mogućnost racionalnog korištenja hranjivih tvari (poglavito dušika) iz tla uslijed izražene sposobnosti translokacije minerala i hranjiva iz nadzemnih organa u rizome na kraju vegetacije te re-translokacije iz rizoma u nadzemne organe početkom nove vegetacijske sezone (Clair et al., 2008; CRES, 2006; Davis et al., 2010; Leto et al., 2013; Tilman et al., 2006).

Uz navedeno, na ekološki aspekt navedene kulture dodatno utječe i činjenica da se tretiranje herbicidima, kao i većina ostalih agrotehničkih zahvata provodi samo u prvoj i eventualno drugoj godini od zasnivanja usjeva (Caslin et al., 2010).

Nadalje, *Miscanthus x giganteus* je sterilna vrsta, dakle ne postoji mogućnost njegovog ne kontroliranog širenja.



Slika 2. Trogodišnji nasad trave *Miscanthus x giganteus*

## 3.2. Iskorištenje biomase kulture

### 3.2.1. Energetska mogućnost korištenja

*Miscanthus x giganteus* se trenutno najviše koristi za suspaljivanje s ugljenom i/ili samostalnim izravnim spaljivanjem za proizvodnju toplinske i/ili električne energije. Upotrebom različitih tehnologija zbijanja, proizvedena biomasa se doraduje u čvrsta biogoriva (briketi, pelete – Slike 3. i 4.) te se nakon procesa briketiranja/peletiranja može učinkovitije koristiti za proizvodnju „zelene“ energije. Kako bi se izbjegli dodatni troškovi sabijanja *Miscanthus x giganteus* se može koristiti i u tzv. „rinfuznom stanju“, odnosno u formi bale ili sječke (Slike 5. i 6.).

Međutim, u tom slučaju energetske iskorištenje gubi se efikasnost tijekom procesa izgaranja u odnosu na peletirani i briketirani oblik. *Miscanthus x giganteus* se može koristiti i u kombinaciji s drugim sirovinama tijekom anaerobne fermentacije u proizvodnji bioplina, ali i za proizvodnju tekućih biogoriva i to prvenstveno bioetanol druge generacije (zahvaljujući visokom prinosu i visokom sadržaju celuloze i hemiceluloze). Previđa se da bi u budućnosti energetske usjevi, kroz proizvodnju bioetanol, mogli u potpunosti zamijeniti potrošnju fosilnih izvora energije (Bilandžija, 2012). Previđa se proizvodnja bioetanol od 7000 do 7393 litara/ha/godišnje, uz 35 do 75%-tno smanjenje emisije stakleničkih plinova (Lemus et al., 2009). Međutim, zbog relativno visokih troškova

faze predtretmana u proizvodnji bioetanola druge generacije, danas je njegovo korištenje u krutom obliku još uvijek ekonomski najprihvatljivija opcija (Bilandžija, 2012). Energetskim iskorištenjem kulture *Miscanthus x giganteus* omogućuje se značajno očuvanje fosilnih izvora energije, primjerice 20 t biomase *Miscanthus x giganteus* predstavlja ekvivalent 12 t kamenog ugljena (Lewandowski et al., 1995) dok je 30 t navedene biomase ekvivalent 12 000 litara loživog ulja (El - Bassam et al., 1996). Slijedom svega navedenog, može se sa sigurnošću reći da proizvodnja „zelene“ energije ima potencijal pozitivnog doprinosa pitanjima vezanim uz zaštitu okoliša kako iz poljoprivrednog sektora tako i na globalnoj razini (Krička et al., 2007).

### 3.2.2. Neenergetska mogućnost korištenja

Trava *Miscanthus x giganteus* se također može koristiti u neenergetske svrhe i to za proizvodnju papira, gra-

đevinskog materijala, malča, plastike te kao prostirka za sve domaće životinje (Bilandžija et al., 2012) (Slika 7.).

Nadalje, može se koristiti i za poboljšavanje strukture tla, smanjenje erozije ali i za proces fitoakumulacije.

Fitoakumulacija je način sanacije onečišćenog tla pomoću nižih ili viših biljaka. Primjenom te tehnologije najbolji rezultati ostvareni su upravo uklanjanjem teških metala i eksploziva iz tla. Riječ je o biljkama koje su sposobne akumulirati onečišćujuće tvari korijenovim sustavom i translocirati ih i/ili akumulirati ih do nadzemnih dijelova. Nakon što biljke vežu teške metale, uklanjaju se s površine i spremaju u odlagalište otpada ili spalionice smeća i tvornice cementa ili željeza, gdje se spaljuju. Postupak se ponavlja nekoliko puta, u skladu sa stupnjem onečišćenja, kako bi se tlo što bolje očistilo i postalo pogodno za druge svrhe.

Različite biljne vrste mogu usvajati i koncentrirati različite teške metale, pa čak i radioaktivne elemente (Brooks, 1994).



Slika 3. *Miscanthus x giganteus* u formi briketa



Slika 4. *Miscanthus x giganteus* u formi peleta

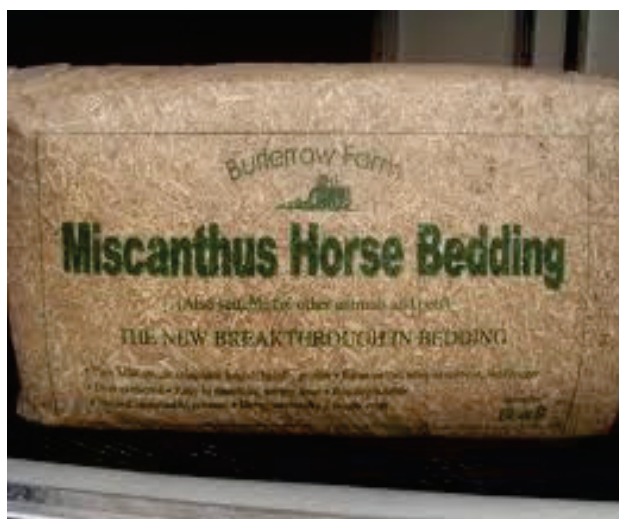


Slika 5. *Miscanthus x giganteus* u formi bale



Slika 6. *Miscanthus x giganteus* u formi sječke





Slika 7. Prostirka za domaće životinje od trave *Miscanthus x giganteus*  
([www.animalschoice.ie](http://www.animalschoice.ie), 2012; [www.prjengineering.co.uk](http://www.prjengineering.co.uk), 2012)

Tablica 1. Morfološko - gospodarska svojstva kulture *Miscanthus x giganteus* uzgojene na području Republike Hrvatske

Lokacija / Parametar	Prinos ST (t/ha)	Visina biljke (m)	Broj izboja po biljci
Medvednica	16,84	2,28	30,86
Donja Bistra	20,08	3,38	31,00
[28,39]	7,30 – 15,50	1,41	24,30

Tablica 2. Neka energetska svojstva kulture *Miscanthus x giganteus* uzgojene na području Republike Hrvatske

Parametar / lokacija	Medvednica	D. Bistra	(Garcia et al., 2012)
Pepeo (%)	4,72	4,82	9,60
Fiksirani ugljik (%)	9,80	12,46	11,40
Hlapive tvari (%)	79,92	76,72	79,00
Gornja ogrjevna vrijednost (MJ kg <sup>-1</sup> )	18,00	18,00	18,07
C (%)	48,72	48,55	47,09
N (%)	0,65	0,31	0,10
H (%)	4,30	4,24	6,30
O (%)	45,52	46,44	46,42
S (%)	0,08	0,08	0,10

#### 4. POTENCIJAL VRSTE *MISCANTHUS X GIGANTEUS* U NIZINSKIM I BRDSKO - PLANINSKIM UVJETIMA REPUBLIKE HRVATSKE

Pokusna polja trave *Miscanthus x giganteus* na 2000 m<sup>2</sup> postavljena su na 2 lokacije: Centar za travnjaštvo Agronomskog fakulteta na Medvednici (N 45° 55' 37,2", E 15° 58' 24,4", n.v. 650 m) i Donja Bistra (N 45° 55' 06,2", E 15° 50' 32,5", n.v. 144 m).

*Miscanthus x giganteus* je posađen u razdoblju od kraja travnja do početka svibnja 2011. godine. Za sadnju su korištene reznice rizoma dužine oko 15 cm podrijetlom iz Austrije. Razmak između redova bio 1 m, kao i razmak unutar redova (10.000 biljaka/ha).

##### 4.1. Morfološko - gospodarska svojstva

Obzirom da je *Miscanthus x giganteus* nova kultura u Republici Hrvatskoj, autori (Leto et al., 2014) su na kraju vegetacijske sezone 2. godine uzgoja (studeni 2012.) utvrdili visinu biljke, broj izboja po biljci te prinos suhe tvari.

Rezultati navedenih mjerenja su prikazani u Tablici 1.

Ukoliko se prikazani rezultati usporede s istraživanjima koje su proveli (Schwarz, 1993; Christian et al., 2008) može se vidjeti visoki potencijal uzgoja kulture *Miscanthus x giganteus* na područjima istraživanja u Republici Hrvatskoj.

## 4.2. Energetske karakteristike

Kemijski sastav ali i građa stanične stjenke biomase, istraživanih u svrhu energetske iskoristivosti, primarni su pokazatelji kvalitativne vrijednosti iste. Pri tome, pod kemijskim sastavom, ubrajaju se ogrjevne vrijednosti (gornja i donja), gorive (ugljika, vodika, kisika, sumpora, hlapljivih tvari) i negorive (voda, dušik, pepeo, fiksirani ugljik, koks) tvari, te makro i mikro elementi biomase, dok se pod građom stanične stjenke valorizira lignocelulozni sastav (lignin, celuloza i hemiceluloza). Autori (Bilandžija et al., 2013) su u svojem istraživanju pratili neka od spomenutih parametara na biomasi trave *Miscanthus x giganteus* uzgojene na području Republike Hrvatske (Tablica 2.). Usporedbom s istraživanjima koja su proveli autori (Garcia et al., 2012) vidljiva je podudarnost ili određeno, očekivano odstupanje između analiziranih podataka.

## 5. ZAKLJUČAK

Početkom 2014. godine Europska komisija proširuje Energetsku strategiju za Europu do 2020. godine te definira ciljeve i scenarije do 2030. godine, propisivanjem Okvira za klimatske i energetske politike. S težnjom ostvarenja propisanih ciljeva (među ostalim, smanjenje emisija stakleničkih plinova za 40% i povećanje udjela OIE od najmanje 27%) biomasa, kao sastavni dio obnovljivih izvora energije, imati će važnu ulogu u ispunjenju istih. Kao jedan od potencijalno značajnih izvora biomase nameću se kulture za proizvodnju energije. Kultura *Miscanthus x giganteus* dokazala se kao zahvalna vrsta, kojom se uz relativno mala financijska ulaganja postižu značajni prinosi suhe tvari (biomase) po jedinici površine. Istraživanja trave *Miscanthus x giganteus* uzgojene na području Republike Hrvatske (Donja Bistra i Sljeme) potvrđuju njegov potencijal za proizvodnju značajnih količina kvalitetne biomase. Međutim, obzirom da na produkciju i kemijski sastav biomase utječe čitav niz agroekoloških i agrotehničkih čimbenika, svaki lokalitet uzgoja zahtjeva individualan pristup.

## 6. LITERATURA

- AEBIOM: European biomass association, European bioenergy outlook, 2013.
- Bilandžija N., Jurišić V., Leto J., Matin A., Voća N.: Energetske karakteristike trave *Miscanthus x giganteus* kao CO<sub>2</sub>-neutralnog goriva; Zbornik radova 48. hrvatskog i 8. međunarodnog simpozija agronoma (2013) 55 – 59.
- Bilandžija N., Krička T., Voća N., Jurišić V., Matin A., Leto J., Kuže J.: Biomasa trave *Miscanthus x giganteus* kao CO<sub>2</sub> neutralni energent u procesu suspaljivanja; Zbornik radova - Zaštita okoliša i održivo gospodarstvo resursima, (2014) 177 - 187
- Bilandžija N., Voća N.: Klasifikacija i osnovne značajke biogoriva; Gospodarski list, 7, (2014) 51-52.
- Bilandžija N.: Proizvodnja biogoriva iz energetske kulture *Miscanthus x giganteus*; Gospodarski list 10 (2012), 21.
- Bilandžija N.; Leto J.; Jurišić V.; Matin A.: Uzgoj i korištenje trave *Miscanthus x giganteus* kao prostirke za domaće životinje; XIX Međunarodno savjetovanje Krmi-va 2012.- Zbornik sažetaka 51 (2012) 139.
- Brooks R.R.: Plants and Chemical Elements: Biochemistry, Uptake, Tolerance and Toxicity. (ed. Gargo M E). – VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany, (1994) 88-105.
- Caslin B., Finnan J., McCracken, A. (2010). *Miscanthus* best practice guidelines. Belfast, Ireland.
- Clair S.S., Hillier J., Smith P.: Estimating the pre-harvest greenhouse gas costs of energy crop production; Biomass and Bioenergy 32 (2008) 442 – 452.
- CRES: Final Report – European Miscanthus Network AIR-CT-92-0294. Greece, (2006).
- Davis S., Parton W., Dohleman F., Smith C., Grosso S., Kent A., DeLucia E.: Comparative biogeochemical cycles of bioenergy crops reveal nitrogen-fixation and low greenhouse gas emissions in a *Miscanthus x giganteus* agro-ecosystem; Ecosystems 13 (2010) 144 – 156.
- Đonlagić M., Energija i okolina. Printcom – Tuzla, Bosna i Hercegovina, 2005.
- El - Bassam, N.: Performance of C4 plant species as energy sources and their possible impact on environment and climate. In: Chartier, P., Ferrero, G.L., Henius, U.M., Hultberg, S., Sachau, J. and Wiinblad, M. (eds), Biomass for Energy and the Environment (1996).
- Eldabbagh F., Ramesh A., Hawari J., Hutny W., Kozinski J.A.: Particle-metal interactions during combustion of pulp and paper biomass in a fluidized bed combustor; Combustion and Flame 142 (2005) 249-257.
- Europska komisija - 2030 framework for climate and energy policies, Brussels, Belgium: European Commission (EC), 2014.
- Garcia R., Pizarro C., Lavín A.G., Bueno J.L.: Characterization of Spanish biomass wastes for energy use; Bioresour Technol. 103 (2012) 249-258.
- Graham R.L., Nelson R., Sheehan J., Perlack R.D., Wright L.L.: Current and potential U.S. corn stover supplies; Agronomy Journal 99 (2007) 1 – 11.
- Krička T., Kiš D., Jurišić V., Bilandžija N., Matin A., Voća N.: Ostaci poljoprivredne proizvodnje kao visokovrijedni "zeleni" energent u istočnoj Hrvatskoj; Poljoprivreda i šumarstvo kao proizvođači obnovljivih izvora

- energije, Hrvatska Akademija znanosti i umjetnosti, Zagreb, (2014)
- Krička T., Voća N., Tomić, F., Janušić V.: Experience in production and utilization of renewable energy sources in EU and Croatia; Zbornik radova, The 5th International Conference "Integrated systems for agri-food production, Sibiu, (2007) 203-210.
- Lal R.: Carbon sequestration; Philosophical Transaction of the Royal Society Biological Sciences 363 (2007) 815 - 830.
- Lemus R., Parrish D.J.: Herbaceous crops with potential for biofuel production in the USA; Persp. Agr. Veter. Sci. Nutr. Nat. Res. 4 (2009) 1–23.
- Leto J.; Bilandžija N.: Rodnost energetske trave *Miscanthus x giganteus* u 1. godini na različitim lokacijama; Zbornik radova, 48. hrvatskog i 8. međunarodnog simpozija agronoma (2013) 55 – 59.
- Leto, J.; Bilandžija, N.; Stojanović, L.; Sever, M.: Proizvodnost i morfološka svojstva energetske trave *Miscanthus x giganteus* Greef et Deu. u drugoj godini uzgoja; Zbornik radova, 48. hrvatskog i 8. međunarodnog simpozija agronoma (2014) 397 – 401.
- Lewandowski I., Kicherer A., Vonier P.: CO<sub>2</sub> - balance for the cultivation and combustion of *Miscanthus*; Biomass and Bioenergy 8 (1995) 81 - 90.
- McKendry P.: Energy production from biomass (part 1): overview of biomass; Bioresource Technology 83 (2002) 37–46.
- NEP - Nacionalni energetska program, Energetski institut „Hrvoje Požar“, Zagreb, 1998.
- Saxena D.K., Adhikari H.B.: Goyal Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review Review Article; Renewable and Sustainable Energy Reviews 13 (2009) 167-178.
- Schwarz, H.: Untersuchungen zu einer bedarfsgerechten Nährstoffversorgung und Optimierung weiterer steuerbarer Produktionsfaktoren bei *Miscanthus sinensis 'Giganteus'*. Dissertation der Universität für Bodenkultur, Wien, Austria, (1993).
- Somerville C.: The billion ton biofuel vision; Science 312 (2006) 1277.
- Šljivac D., Šimić Z.: Obnovljivi izvori energije. Energija iz biomase, Osijek, 2009.
- Tilman D., Hill J., Lehman C.: Carbon-negative biofuels from low-input high-diversity grassland biomass; Science 314 (2006) 1598 – 1606.
- Tomić F., Krička T., Matić S., Šimunić I., Voća N., Petošić D.: Potentials for biofuel production in Croatia, with respect to the provisions set out by the European Union; Journal of environmental protection and ecology 12 (2011) 1121-1131.
- Tomić, F., Krička, T., Matić S.: Available agricultural surfaces and potentials for biofuels production in Croatia; Sumarski list 7 – 8 (2008) 323 -330.
- Van Dam J., Faaij A.P.C., Lewandowski I., Fischer G.: Biomass production potentials in Central and Eastern Europe under different scenarios; Biomass and Bioenergy 31 (2007) 345-366.
- Višković A., Svijetlo ili mrak: Energetska sigurnost – političko pitanje. Lider press d.d. Zagreb, 2009.
- Wilhelm W.V., Johnson J.M.F., Hatfield J.L., Vorhees W.B., Linden D.R.: Crop and soil productivity respon-
- se to crop residue management: a literature review; Agronomy Journal 96 (2004) 1 – 17.  
www.animalschoice.ie [07. veljače 2012.]  
www.prjengineering.co.uk [07. veljače 2012.]  
www.sciencedirect.com Christian D.G., Riche A.B., Yates N.E.: Growth, yield and mineral content of *Miscanthus x giganteus* grown as a biofuel for 14 successive harvests; Industrial crops and products 28 (2008)320–327. [07. rujna 2014.]

# Tehnix<sup>®</sup> EKO INDUSTRIJA

20 GODINA USPJEŠNOG RAZVOJA U ZAŠTITI OKOLIŠA

POSJEDUJEMO:

44 PATENTA

300 PROIZVODA

1000 PRODUKTA

Tehnix<sup>®</sup>

RAZVIJAMO,  
PROJEKTIRAMO,  
PROIZVODIMO,  
SERVISIRAMO  
I TRAJNO  
ODRŽAVAMO  
STROJEVE I  
POSTROJENJA  
ZA ZAŠTITU  
OKOLIŠA



*Ja sam  
prijatelj Tehnixa*

• ZNANJE • ISKUSTVO • TEHNOLOGIJA •

TVORNICI  
KOMPANIJE  
TEHNIX:

HRVATSKA 6

SRBIJA 1

RUMUNJSKA 1

MAĐARSKA 1

MAKEDONIJA 1

VODEĆA  
KOMPANIJA U  
EKOINDUSTRIJI

## PRIMARNA SELEKCIJA OTPADA PRINCIP ODVOJENOG PRIKUPLJANJA OTPADA

PRIMARNA SELEKCIJA JE PRIJELAZNA FAZA ZA MBO-T TEHNOLOGIJU



IZDVAJAMO: PAPIR - METAL - STAKLO - PLASTIKA - TEKSTIL - ORGANSKI OTPAD



SA PRIMARNOM SELEKCIJOM ZAUZIMAMO PUNO PROSTORA ZBOG VIŠE KANTI I KONTEJNERA  
VELIKI SU TROŠKOVI SAKUPLJANJA I RECIKLIRANJA PRIMARNO SELEKTIRANOG KOMUNALNOG OTPADA



IZGRADNJA SORTIRNICA

DOPREMA, SORTIRANJE I BALIRANJE PRIMARNO SELEKTIRANOG OTPADA max. 20%

ZAKONOM O OTPADU RH I DIREKTIVOM EUROPSKE UNIJE  
NIJE DOZVOLJENO ODLAGANJE KOMUNALNOG OTPADA NA DEPONIJE



DEPONIJE SU VELIKI IZVOR  
ŠTETNIH EMISIJA I CO.

SKUPA SANACIJA POSTOJEĆIH  
ILI NOVIH DEPONIJA SMEĆA

PROMAŠENA TEHNOLOGIJA  
GOSPODARENJA OTPADOM

NITKO NEĆE SMEĆE  
U SVOM PROSTORU

NEMA NOVIH PROSTORA  
ZA SKUPA ODLAGALIŠTA

PROČIŠĆAVANJE VODA  
NEMOGUĆE SA DEPONIJA

**ODLAGALIŠTA OTPADA SU NAJVEĆI ZAGAĐIVAČI ZEMLJE VODE I ZRAKA**

DIREKTIVA EUROPSKE UNIJE ZA OTPADU  
IZBJEGAVATI - PONOVNO UPOTRIJEBITI - RECIKLIRATI - ISKORISTITI - UKLONITI

## MBO-T TRAJNO ODRŽIVI NAČIN GOSPODARENJA KOMUNALNIM OTPADOM

TVORNICI ZA PRERADU KOMUNALNOG OTPADA

### BEZ ODLAGANJA NA DEPONIJE

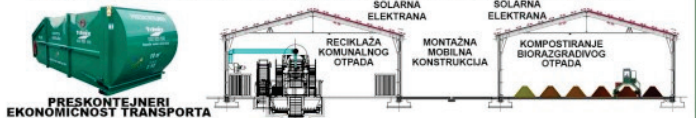
KOMPOST 30% - NOVE SIROVINE 30% - RDF GORIVO 40% = 100%

SAMO JEDNA POSUDA ILI VREĆA



KOMUNALNO VOZILO

MBO - T TEHNOLOGIJA - ODLOŽI, ODVEZI, POTPUNO RECIKLIRAJ



PRESKONTEJNERI  
EKONOMICNOST TRANSPORTA

EKO TVORNICI ZA OBRADU MIJEŠANOG I PREDSORTIRANOG KOMUNALNOG OTPADA



MEHANIČKA RECIKLAŽA SIROVINE ZA INDUSTRIJU BILOŠKA OBRADA KOMPOST TERMIČKA OBRADA RDF-a

MBO-T OSLOBODA MILIJUNE HEKTARA SMETIŠTA I MILIJARDE € UŠTEDE

**M** MEHANIČKA RECIKLAŽA KOMUNALNOG OTPADA PREMA UPORABNIM VRIJEDNOSTIMA  
SORTIRAMO: PLASTIKU - KARTON - PAPIR - PET - MET - TEKSTIL - STAKLO - METAL ≈30%

**B** BILOŠKA OBRADA BIO-RAZGRADIVOG MATERIJALA IZ KOMUNALNOG OTPADA  
PROIZVODNJA KOMPOSTA U NATKRIVENOM PROSTORU I KONTROLIRANIM UVJETIMA ≈30%

**O** OBRADA KOMUNALNOG OTPADA PREMA UPORABNIM VRIJEDNOSTIMA BEZ DEPONIRANJA  
BEZ NEGATIVNOG UTJECAJA NA OKOLIŠ. ZAŠTITA ZEMLJE - VODE - ZRAKA

**T** TERMIČKA O. RDF-BALIRANJE OSTATKA SITNOG OSUŠENOG GORIVOG OTPADA  
KORISTI SE KAO GORIVO U CEMENTARAMA ILI PROIZVODNJI EL. ENERGIJE ≈40%  
100%

GOSPODARENJE OTPADOM U MBO-T JE DRUŠTVENO ODGOVORNO I ODRŽIVO

**KOMUNALNI OTPAD JE SIROVINA I ENERGIJA**

# DOPRINOS KORIŠTENJA KOMINE U SMANJENJU EMISIJE STAKLENIČKIH PLINOVA

## CONTRIBUTION TO THE USAGE OF POMACE IN GREENHOUSE GASES REDUCTION

Merica Pletikosić<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CEMEX Hrvatska d.d., F.Tuđmana 45, HR-21212 Kaštel Sućurac, HRVATSKA, merica.pletikosic@cemex.com

**Sažetak:** Ugljični dioksid (CO<sub>2</sub>) je glavni staklenički plin koji pokreće globalne klimatske promjene te je jedini staklenički plin kojeg industrija cementa emitira u značajnoj količini. Smanjenje se, prema mjerama koje je definirao Kyoto protokol za cementnu industriju, postiže supstitucijom fosilnog goriva (koji je najveći emiter CO<sub>2</sub>) sa zamjenskim gorivima proizvedenim iz otpada, koje u sebi sadrži što veći udio biomase. Razlog uvođenja zamjenskih goriva u tvrtki CEMEX Hrvatska d.d. je ispunjavanje zakonskih obveza Kyoto protokola vezano za smanjenje emisije ugljičnog dioksida. Cilj ovog rada je utvrditi utjecaj korištenja komine kao zamjenskog goriva u procesu proizvodnje cementa kroz emisije ugljičnog dioksida, sumpornog dioksida, dušičnih oksida, dioksina, furana i teških metala, kao i usporedbu kalorijske vrijednosti promatranih goriva, u procesu proizvodnje cementa tvrtke CEMEX Hrvatska d.d. Na uzorku entiteta od 120 dnevnih prosječnih mjerenja emisije ugljičnog dioksida, sumpornog dioksida, dušičnih oksida (60 dana mjerenja u kojima je korišteno isključivo samo fosilno gorivo (petrol-koks) - 30 dana iz 2013 i 30 dana iz 2014 godine) i povremenih mjerenja dioksina, furana i teških metala, te 60 dana u kojima je korištena definirana količina komine kao zamjensko gorivo (30 dana iz 2013 i 30 dana iz 2014), utvrđena je statistički značajna razlika u definiranim klasterima. Univarijantna analiza varijance (ANOVA) ukazuje na statistički značajnu razliku između klastera mjerenja kada se koristila komina i kada nije, u emisijama CO<sub>2</sub>, dok vrijednosti emisija ostalih promatranih pokazatelja također ukazuju na smanjene vrijednosti emisija, ali ne i statističku značajnost.

**Ključne riječi:** cementna industrija, zamjenska goriva, Kyoto protocol, staklenički plinovi

**Abstract:** Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) is a main greenhouse gas that initiates global climate changes and it is the only greenhouse gas that is emitted by the cement industry in a significant level. The decrease, defined by the measures of the Kyoto protocol for the cement industry, is achieved by the substitution of the fossil fuels (which are the largest CO<sub>2</sub> emitter) with the substitution fuels made from waste, largely consisting of biomass. The reason for the introduction of alternative fuels in the CEMEX Croatia Ltd. company is compliance with the legal obligations of the Kyoto protocol, related to the decrease of the carbon dioxide emission. The aim of this work was to determine the influence of the usage of olive pomace as a substitution fuel in the process of cement production, through the emissions of carbon dioxide, sulphur dioxide, nitrogen oxides, dioxins, furan and heavy metals, as well as the comparison of the calorific value of the observed fuels, in the process of cement production in CEMEX Croatia Ltd. company. A statistically significant difference of the defined clusters was determined by using the sample of entities consisting of 120 daily average measures of carbon dioxide, sulphur dioxide, nitrogen oxides (60 days of measuring during which only fossil fuel (petroleum coke) was used – 30 days in year 2013 and 30 days in year 2014) and occasional measuring of dioxins, furan and heavy metals, as well as 60 days in which a defined amount of pomace was used as a substitution fuel (30 days in year 2013 and 30 days in year 2014). The univariate variance analysis (ANOVA) indicated the statistically significant difference between the clusters of measuring that used pomace and those that had not use it in the CO<sub>2</sub> emissions, while the values of the emissions of the remaining observed indicator also indicated the decreased values of the emissions, but no statistical significance.

**Keywords:** cement industry, alternative fuels, Kyoto protocol, greenhouse gases

Zaprimljeno / Received: 30.09.2014 / Prihvaćeno / Accepted: 21.10.2014

Znanstveni rad / Scientific paper

## 1. UVOD

Prilagodba klimatskim promjenama je kompleksan multigeneracijski izazov jer smanjenje emisije stakleničkih plinova zadire u srž gospodarstva (Cifrić, 2009). Uspjeh modernog ekonomskog rasta nastao je iz energije fosilnih goriva, a ipak fosilna goriva danas su u središtu krize klimatskih promjena kao najveći emiter ugljičnog dioksida koji mijenja planet (Best Available Techniques for the Cement Industry, 2010). Pred gospodarstvom su dva cilja koja se sastoje od ublažavanja i prilagodbe klimatskim promjenama. Ublažavanje podrazumijeva sma-

njenje emisije stakleničkih plinova zbog pokušaja ograničenja porasta prosječne globalne temperature za više od 2 stupnja (Publication of CO<sub>2</sub> price forecast, 2011). Prilagodba uključuje nove pristupe i pripremu za nov način života, više sigurnosti i spremnosti u borbi s posljedicama klimatskih promjena, posebice u područjima gdje se već danas bilježe značajne promjene (CEMBUREAU, 2009).

Oba postavljena cilja, ublažavanje i prolagodba, zahtijevaju nove tehnološke pristupe u prijelazu na energetske sustav s niskim udjelom ugljika. Dekarbonizacijom i sektorskim pristupom se od gospodarstva traži oštro smanjenje emisije ugljičnih dioksida, kako bi se osigurao

razvoj, a istovremeno ostalo unutar 2 stupnja ograničenja porasta prosječne globalne temperature (Battelle et al., 2002).

Prema mjerama Europske Unije koje su definirane Kyoto protokolom (Zakon o potvrđivanju Kyotskog protokola uz Okvirnu konvenciju Ujedinjenih naroda o promjeni klime, NN - Međunarodni ugovori 05/07), ublažavanje i prilagodba klimatskim promjenama za cementnu industriju se postiže supstitucijom fosilnog goriva sa zamjenskim gorivima proizvedenim iz otpada, koje u sebi sadrži što veći udio biomase.

### 1.1. Cilj rada, istraživačko pitanje i istraživačke hipoteze

Cilj ovog rada je utvrditi utjecaj korištenja komine kao zamjenskog goriva u procesu proizvodnje cementa kao dio sustava energetske uporabe otpadne biomase kroz emisije ugljičnog dioksida, sumpornog dioksida, dušičnih oksida, dioksina, furana i teških metala, kao i usporedbu kalorijske vrijednosti promatranih goriva, u procesu proizvodnje cementa tvrtke CEMEX Hrvatska d.d. usporedbom definiranih emisija za fosilna goriva s emisijama pri korištenju komine kao zamjenskog goriva (Pletikosić, 2008; Pletikosić, 2014).

Komina se smatra korisnim ostatkom nakon prerade ulja i može se upotrijebiti u različite svrhe: kao dodatak životinjskoj hrani (ishrana domaćih i divljih životinja); kao prirodno organsko gnojivo (komina ima povoljan utjecaj na propusnost i stabilnost tla); kao pogonsko gorivo u tehnološkim procesima (Anatolski, 2008; Ministry of Environment Spain, 2000). Mediteranske zemlje, kao veliki proizvođači maslinovog ulja potvrđuju ekonomsku vrijednost komine, korištenje komine kao goriva *waste to energy* zbog karakteristika i kalorijske vrijednost komine (UNEP, 2001; UNEP, 1995).

Pitanje na koje se želi dati odgovor je: da li se djelomičnom supstitucijom komine kao biomase u odnosu na osnovno fosilno gorivo (petrol-koks) postiže značajnija promjena emisija ugljičnog dioksida, sumpornog dioksida, dušičnih oksida, dioksina, furana i teških metala u procesu proizvodnje cementa na primjeru tvrtke CEMEX Hrvatska d.d. (Refuse Derived Fuel, 2000).

Temeljem postavljenog cilja istraživanja i istraživačkog pitanja definirane su četiri hipoteze:

1. Korištenjem komine kao zamjenskog goriva u odnosu na petrol-koks *dolazi do značajnijeg smanjenja emisije stakleničkog plina CO<sub>2</sub>*.
2. Korištenjem komine kao zamjenskog goriva u odnosu na petrol-koks *ne dolazi do značajnijih promjena u emisiji SO<sub>2</sub>*.
3. Korištenjem komine kao zamjenskog goriva u odnosu na petrol-koks *ne dolazi do značajnijih promjena u emisiji NO<sub>2</sub>*.
4. Korištenjem komine kao zamjenskog goriva u odnosu na petrol-koks *ne dolazi do značajnijih promjena u emisiji dioksina, furana i teških metala*.

## 2. MATERIJAL I METODE

### 2.1. Uzorak entiteta

Na uzorku entiteta od 120 dnevnih prosječnih mjerenja emisije ugljičnog dioksida, sumpornog dioksida, dušičnih oksida (60 dana mjerenja u kojima je korišteno isključivo samo fosilno gorivo (petrol-koks) - 30 dana iz 2013 i 30 dana iz 2014 godine) i povremenih mjerenja dioksina, furana i teških metala te 60 dana u kojima je korištena definirana količina komine kao zamjensko gorivo (30 dana iz 2013 i 30 dana iz 2014). Dnevna količina komine je iznosila 5 tona, što je 1,7% supstitucije fosilnog goriva i 0,8% prosječne energetske supstitucije. Prosječna dnevna potrošnja fosilnog goriva iznosi 296 tona.

### 2.2. Uzorak varijabli

Uzorak varijabli predstavljaju prosječne dnevne vrijednosti emisija ugljičnog dioksida (CO<sub>2</sub>) prema metodologiji Europske komisije za izračun emisija sukladno Kyoto protokolu (Uredba o načinu trgovanja emisijama jedinicama stakleničkih plinova, NN 69/12; Uredba o praćenju emisija stakleničkih plinova, politike i mjera za njihovo smanjenje u Republici Hrvatskoj, NN 87/12; Pravilnik o načinu besplatne dodjele emisijskih jedinica postrojenjima, NN 43/12); sumporovog dioksida (SO<sub>2</sub>) i dušični spojevi izraženi kao NO<sub>2</sub> prema vrijednostima kontinuiranog monitoringa u skladu s Uredbom o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora (NN 117/12, 90/14); povremena mjerenja dioksina, furana i teških metala (Uredba o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora, NN 117/12, 90/14) te grupirajuća kriterijska varijabla *komina/bezkomine*.

### 2.3. Metoda obrade podataka

Metode obrade podataka uključile su izračunavanje deskriptivnih statističkih parametara: aritmetičkih sredina (Mean) i standardnih devijacija (Std. Dev) za svaki definirani klaster i za skupna dnevna mjerenja, kao i povremenih mjerenja dioksina, furana i teških metala.

Univarijantna analiza varijance (ANOVA) korištenja je u utvrđivanju značajnosti emisija CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> i SO<sub>2</sub> u razlikovanju definiranih subuzoraka, pri čemu je izračunata vrijednost F-testa i nivo signifikantnosti p.

Za utvrđivanje razlika između dnevnih prosječnih mjerenja kada je korištena komina kao zamjensko gorivo i dana kada je samo fosilno gorivo korišteno u proizvodnom procesu, primijenjena je kanonička diskriminativna analiza pri čemu je izračunato: struktura diskriminativne funkcije (DF), centroidi grupa, koeficijent kanoničke diskriminacije (CanR) i razina značajnosti p.

Cjelokupna kvantitativna obrada i analiza izvršena je statističkim paketom STATISTICA Ver.10.00. (Petz, 1997).

### 3. REZULTATI I RASPRAVA

U Tablici 1. prikazani su rezultati deskriptivne statistike varijabli CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> i SO<sub>2</sub> za definirane subuzorke kao i za skupna dnevna mjerenja (120 dana).

U danima *kad je korištena komina* kao zamjensko gorivo, aritmetička sredina za CO<sub>2</sub> kvantitativno je određena s prosječnom dnevnom vrijednošću emisija od 850,13 kg/t klinkera, SO<sub>2</sub> ima vrijednost emisija od 13,37 mg/m<sup>3</sup>, a prosječno izmjerene dnevne emisije NO<sub>2</sub> iznose 651,34 mg/m<sup>3</sup>. U danima *kad je korišteno samo fosilno gorivo (petrol-koks)* u proizvodnom procesu aritmetička sredina za CO<sub>2</sub> kvantitativno je određena s prosječnom dnevnom vrijednošću emisija od 905,04 kg/t klinkera, SO<sub>2</sub> ima vrijednost emisija od 13,42 mg/m<sup>3</sup>, a prosječno izmjerene dnevne emisije NO<sub>2</sub> iznose 682,41 mg/m<sup>3</sup>. Analiza distribucijskih parametara pokazuje da varijable SO<sub>2</sub> i NO<sub>2</sub> nemaju značajnih odstupanja od normalne raspodjele, osim varijable CO<sub>2</sub>, što je i očekivano, ali ima normalnu distribuciju unutar definiranih subuzoraka, što znači da su sve varijable pogodne za daljnju multivarijatnu statističku obradu. Testiranje normaliteta distribucije izvršeno je Kolmogorov-Smirnovim testom čija kritična vrijednost iznosi 0,12 (Petz, 1997).

Usporedbom dobivenih prosječnih vrijednosti s deskriptivnim parametrima već objavljenim rezultatima pilot istraživanja (Pletikosić, 2012; Pletikosić, 2014) u emisijama CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> i NO<sub>2</sub> na slučajnom uzorku od 30 mjerenja u 2010 i 2011 godini (15 dana korištenja isključivo petrol-koksa u proizvodnom procesu i 15 dana u kojima je bila zastupljena komina kao zamjensko gorivo) i na uzorku entiteta od 120 dnevnih prosječnih mjerenja emisije ugljičnog dioksida, sumpornog dioksida, dušičnih oksida (60 dana mjerenja u kojima je korišteno isključivo samo petrol-koks - 30 dana iz 2011 i 30 dana iz 2012 godine) i povremenih mjerenja dioksina, furana i teških metala, te 60 dana u kojima je korištena definirana količina komine kao zamjenskog goriva (30 dana iz 2011 i 30 dana iz 2012) dobivene su nešto manje vrijednosti CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> i NO<sub>2</sub> u danima kad je korištena komina kao zamjensko gorivo, dok je u danima kad je korišteno isključivo fosilno gorivo (petrol-koks), vrijednosti CO<sub>2</sub> i SO<sub>2</sub> približno iste, a vrijednost NO<sub>2</sub> je zamjetno manja.

Povremenih mjerenja dioksina, furana i teških metala na glavnom ispustu rotacione peći ne bilježe značajnije promjene i kreću se od 0,000396 - 0,0025 ng/Nm<sup>3</sup> za dioksine i furane te od 0,01667 - 0,0357 mg/Nm<sup>3</sup> ukupno za teške metale.

**Tablica 1. Deskriptivni pokazatelji varijabli CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> i SO<sub>2</sub> u prostoru korištenja petrol-koksa u CEMEX Hrvatska d.d**

Klasteri	N	CO <sub>2</sub> Means	CO <sub>2</sub> Std.Dev.	SO <sub>2</sub> Means	SO <sub>2</sub> Std.Dev.	NO <sub>2</sub> Means	NO <sub>2</sub> Std.Dev.
Komina 2013/2011	30	816,68	115,35	7,45	4,31	704,31	35,89
Komina 2014/2012	30	900,83	48,24	15,79	0,54	654,93	22,55
Bez komine 2013/2011	30	919,66	43,55	11,28	9,54	748,91	74,33
Bez komine 2014/2012	30	905,55	61,02	16,73	0,97	669,85	16,73
<b>Ukupno:</b>							
Komina 2011/14.	60	858,76	76,79	11,62	2,43	679,62	29,22
Bez komine 2011/14.	60	912,11	52,28	14,00	5,25	709,38	45,53

**Legenda:**

N- broj mjerenja;

Mean-aritmetička sredina;

Std.Dev.-standardana devijacija.

Univarijantnom analizom varijance (ANOVA) utvrđena je statistički značajna razlika između grupa mjerenja koja su koristila kominu i onih koji nisu koristili kominu za emisiju CO<sub>2</sub> uz kvantitativnu vrijednost F-testa, F=23,64 i razinu signifikantnosti od p=0,00. Vrijednosti emisija SO<sub>2</sub> i NO<sub>2</sub> također ukazuju na smanjene vrijednosti emisija ali ne i statističku značajnost (Tablica 2.).

**Tablica 2. Rezultati univarijantne analize varijance**

	F	p
CO <sub>2</sub>	23,64	0,00
SO <sub>2</sub>	1,22	0,42
NO <sub>2</sub>	2,45	0,21

**Legenda:**

F - test- test značajnosti;

P - nivo signifikantnosti.

U ranije objavljenom pilot istraživanju (Petz, 1997; Pletikosić, 2012) također je utvrđena postojanost statističke značajnosti u emisijama CO<sub>2</sub>, dok su NO<sub>2</sub> i SO<sub>2</sub> imale podjednako smanje vrijednosti ali ne i statističku značajnost. Kanoničkom diskriminativnom analizom utvrđena je statistički značajna razlika između prosječnih dnevnih mjerenja emisija CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> i NO<sub>2</sub> tijekom korištenja i nekorištenja komine kao zamjenskog goriva uz koeficijent kanoničke diskriminacije od 0,51 i razinom signifikantnosti od p=0,00 (Tablica 3.). Diskriminativna funkcija i centriodi grupa jasno pokazuju kolika je diskriminativna snaga prosječnih dnevnih vrijednosti emisija CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> i NO<sub>2</sub> u danima kada nije korištena komina. Varijabla CO<sub>2</sub> ima visoku 0,97 korelaciju s značajnom diskriminativnom funkcijom i najviše sudjeluje u njenom objašnjenju. Veće kvantitativne vrijednosti prisutne su kod ostale dvije varijable u mjerenjima kada je korišten samo petrol-koks.

**Tablica 3. Rezultati diskriminacijske analize emisija CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> i kriterijske varijable komina/bez komine**

Chi-Square Tests with Successive Roots Removed (mpletikosić hugo 2014 matrica)	
Varijable	DF
CO <sub>2</sub>	-0,97
SO <sub>2</sub>	-0,08
NO <sub>2</sub>	-0,39
Centroid_grupe_bez komine	-0,63
Centroid_grupe_komina	0,63
CanR	0,51
Wilks' - Lambda	0,73
Chi-Sqr.	19,95
df	3,00
p-value	0,00

**Legenda:**

**DF** – diskriminativna funkcija;

**CanR** – koeficijent kanoničke diskriminacije;

**p** - value-nivo signifikantnosti.

Temeljem gore navedenih rezultata postavljene hipoteze ovog istraživanja se u potpunosti potvrđuju i prihvaćaju:

1. Korištenjem komine kao zamjenskog goriva u odnosu na petrol-koks **dolazi do značajnijeg smanjenja emisije stakleničkog plina CO<sub>2</sub>**.
2. Korištenjem komine kao zamjenskog goriva u odnosu na petrol-koks **ne dolazi do značajnijih promjena u emisiji SO<sub>2</sub>**.
3. Korištenjem komine kao zamjenskog goriva u odnosu na petrol-koks **ne dolazi do značajnijih promjena u emisiji NO<sub>2</sub>**.
4. Korištenjem komine kao zamjenskog goriva u odnosu na petrol-koks **ne dolazi do značajnijih promjena u emisiji dioksina, furana i teških metala**.

#### 4. ZAKLJUČAK

Cij ovoga istraživanja bio je da se znanstveno, putem statističkih parametara dokaže smanjenje emisija CO<sub>2</sub>, korištenjem zamjenskih goriva porijeklom od biomase, u ovom slučaju komine, u procesu proizvodnje cementa u tvrtki CEMEX Hrvatska d.d. Slična ili istovjetna znanstvena ni stručna istraživanja o korištenju komine u smanjenju emisije stakleničkih plinova u cementnoj industriji nisu pronađena, izuzev istraživanja istog autora ove studije. Stoga rezultati ovog istraživanja predstavljaju značajan korak za buduće studije i praćenje mogućeg doprinosa upotrebe komine u cementnoj industriji u procesu prilagodbe klimatskim promjenama.

Na uzorku entiteta od 120 dnevnih prosječnih mjerenja emisija CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> (60 dana mjerenja u kojima je korišteno isključivo samo petrol-koks (30 dana iz 2013 i 30 dana iz 2014 godine) te 60 dana u kojima je korištena definirana količina komine kao djelomično zamjenskog

goriva ili supstitucija za petrol-koks (30 dana iz 2013 i 30 dana iz 2014), utvrđena je statistički značajna razlika u definiranim klasterima. Naime, univarijantnom analizom varijance (ANOVA) utvrđena je statistički značajna razlika između grupa mjerenja kada se koristila komina i kada nije u emisijama CO<sub>2</sub> uz kvantitativnu vrijednost F-testa, F=23,64 i razinu signifikantnosti od p=0,00. Vrijednosti emisija SO<sub>2</sub> i NO<sub>2</sub> također ukazuju na smanjene vrijednosti emisija, ali ne i statističku značajnost.

Kanoničkom diskriminativnom analizom uz koeficijent kanoničke diskriminacije (CanR) od 0,51 i razinom signifikantnosti od p=0,00 utvrđena je statistički značajna razlika između prosječnih dnevnih mjerenja emisija CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> i NO<sub>2</sub> u prostoru korištenja i nekorištenja komine kao zamjenskog goriva.

Slijedom navedenog postavljene istraživačke hipoteze se u potpunosti potvrđuju i prihvaćaju.

Nedostatak istraživanja je mala količina komine, kao i mali broj uzoraka povremenih mjerenja, međutim izneseni podaci predstavljaju osnov za daljnje praćenje. Kao preporuka za buduća istraživanja potrebno je uz praćenje emisija CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> i NO<sub>2</sub> obraditi više uzoraka u dužem vremenskom periodu povremenih mjerenja emisije dioksina, furana i teških metala, kao i usporedbu kalorijske vrijednosti promatranih goriva, imajući u vidu činjenicu da sezona obrade maslina, a tim i dostupnost svježije komine, traje oko dva mjeseca u godini.

#### 5. LITERATURA

Anatolski S.A., Market of olive residues for energy, REACM, Intelligent Energy Europe, 2008.

Battelle et al., Toward a Sustainable Cement Industry, An independent study and its Substudies, A Report Report commissioned by the World Business Council on Sustainable Development, Geneva: WBCSD, 2002.

Best Available Techniques for the Cement Industry, CEMBUREAU, 2010.

CEMBUREAU - Co - processing of alternative fuels and raw materials in the European Cement Industry, 2009.

Cifrić I., Pojmovnik kulture i okoliša, Zaprešić, VŠPU B.A. Krčelić, Zagreb, 2009.

Petz B., Osnovne statističke metode za nematematičare, Naklada Slap, Jastrebarsko, 1997.

Pletikosić M. Korištenje goriva porijeklom od biomase kao zamjenskog goriva u procesu proizvodnje cementa u CEMEX Hrvatska d.d. Knjiga sažetaka. Hrvatski biološki kongres. 2012. Str.208

Pletikosić M., Specifics of the environmental impact of biomass use in the cement industry, Zbornik radova prva regionalna konferencija o procjeni utjecaja na okoliš / proceedings first regional conference on environmental impact assessment, Hrvatska udruga stručnjaka zaštite prirode i okoliša, Zagreb, Hrvatska, 2014. Str.217-224

Pollution prevention in olive oil production, Regional Activity Centre for Cleaner Production, Mediterranean Action Plan, Ministry of Environment Spain, 2000.

Publication of CO<sub>2</sub> price forecast, Climate Economics Chair from Blue Next and ICE ECX Futures, 2011.

Refuse Derived Fuel, Current Practice And Perspectives (B43040/2000/306517/MAR/E3).



UNEP (United Nations Environment Programme), Cleaner Production Section, Cleaner Production – Key Elements: The definition of Cleaner Production adopted by UNEP, Cleaner Production – Related Concepts, 2001.

UNEP, Guidelines for Integrated Coastal Area Management with a particular reference to Mediterranean Basin, UNEP Regional Seas Reports and Studies No. 161, Nairobi: UNEP/MAP-PAP/RAC, 1995.

Zakon o potvrđivanju Kyotskog protokola uz Okvirnu konvenciju Ujedinjenih naroda o promjeni klime (NN - Međunarodni ugovori 05/07)

Uredba o načinu trgovanja emisijskim jedinicama stakleničkih plinova (NN 69/12)

Uredba o praćenju emisija stakleničkih plinova, politike i mjera za njihovo smanjenje u Republici Hrvatskoj (NN 87/12)

Uredba o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora (NN 117/12, 90/14)

Pravilnik o načinu besplatne dodjele emisijskih jedinica postrojenjima (NN 43/12)

www.gumiimpex.hr  
info@gumiimpex.hr

T: 042 684 434  
F: 042 684 444

Tehnologijom ZA okoliš i čovjeka!

**Gumi** **IMPEX**  
- GRP

# RECIKLIRANJEM



*stare gume  
postaju*

# NOVI

*korisni proizvodi!!!*

## • gumene obloge

- uz bazene
- za dječja igrališta
- za terase i dvorišta



# HIDROING

d.d. VARAŽDIN  
• GRADITELJSTVO I HIDROGRADNJA •

Optujska 161, 42000 Varaždin

HIDROGRADNJA, NISKOGRADNJA, VISOKOGRADNJA

tel. +385(0)42 332-600; fax. +385(0)42 330-365

e-mail: info@hidroing.hr; www.hidroing.hr

61 GODINA U GRADITELJSTVU

# PRIMJENA INTEGRIRANIH TEHNOLOGIJA ZA SMANJENJE OTPADA, UŠTEDU ENERGIJE I SMANJENJE EMISIJE STAKLENIČKIH PLINOVA U POLJOPRIVREDNO-PREHRAMBENOM SEKTORU

## APPLICATION OF INTEGRATED TECHNOLOGIES FOR WASTE MINIMIZATION, ENERGY SAVING AND GREENHOUSE GASES EMISSION REDUCTION IN AGRO-FOOD SECTOR

Andrea Hublin <sup>1</sup>, Mirjana Čurlin <sup>2</sup>

<sup>1</sup> EKONERG – Energy and Environmental Protection Institute, Ltd., Koranska 5, HR-10000 Zagreb, Croatia  
mailto:andrea.hublin@ekonerg.hr

<sup>2</sup> University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology, Pierottijeva 6, HR-10000 Zagreb, Croatia  
mirjana.curlin@pbf.hr

**Sažetak:** Sadašnje gospodarenje otpadom iz poljoprivredno-prehrambenog sektora u Hrvatskoj predstavlja specifičan problem za okoliš zbog neodgovarajućeg i nekontroliranog gospodarenja velikim dijelom tog otpada, što može uzrokovati onečišćenje zraka, tla, površinskih i podzemnih voda.

Primjena integriranih tehnologija u poljoprivredno-prehrambenom sektoru ima veliki potencijal u smislu smanjenja otpada, uštede energije i smanjenja emisije stakleničkih plinova. Razvojem procesa teži se nultim emisijama otpada. Poljoprivredno-prehrambeni otpad može se koristiti za proizvodnju biogoriva pomoću različitih procesa fermentacije. Optimizacija integriranog procesnog sustava vodi efikasnijem korištenju sirovina i otpada, u svrhu ostvarivanja održivog procesa.

Ciljevi EU, 20% energije proizvedene iz obnovljivih izvora i 20% smanjenja emisije stakleničkih plinova do 2020., mogu se ispuniti primjenom novih, ekološki prihvatljivih tehnologija za proizvodnju energije i obradu otpada uz manje troškove, u pogledu potrošnje energije i utjecaja na okoliš.

**Ključne riječi:** Poljoprivredno-prehrambeni otpad, energija, emisija stakleničkih plinova

**Abstract:** Current management of agro-food waste in Croatia represents a specific environmental problem due to inadequate and uncontrolled management practices of a large portion of this waste stream which can lead to pollution of air, soil, surface and ground water.

Application of integrated technologies in agro-food sector has significant potential in terms of waste minimization, energy saving and greenhouse gases (GHGs) emission reduction. Processes development tends to zero emissions of waste. Agro-food waste can be used for production of biofuel through various fermentation processes. Optimization of integrated process systems leads to more effective utilization of resources and waste in order to accomplish sustainable process.

The EU targets, 20% of energy generation from renewable sources and 20% reduction of GHG emissions by 2020, can be fulfilled by the implementation of new environmentally-friendly technologies to produce energy and treat waste in a less costly way, in terms of energy consumption and environmental impact.

**Keywords:** Agro-food waste, energy, GHG emission

---

Zaprimljeno / Received: 24.10.2014 / Prihvaćeno / Accepted: 04.11.2014

---

Stručni rad / Technical paper

## 1. INTRODUCTION

The main reasons for the spread of renewable energy sources are to increase the security of the energy supply in order to achieve energy independence. The dependence on fossil fuels as primary energy source has led to global climate change, environmental degradation, and human health problems (Aragaw et al., 2013). The accumulation of organic waste is thought to be reaching critical levels in almost all regions of the world. These organic wastes require to be managed in a sustainable way to avoid depletion of natural resources, minimize risk to human health, reduce environmental burdens and maintain an over-

rall balance in the ecosystem (Khalid et al., 2011). Producing and utilizing renewable energy, both in a global and a national context, is necessitated by the synergistic effect of climate change and the long term, continuous price rise of fossil fuels (Meggyes et al., 2012). Bio-energy related processes convert the energy value of various biomass residuals to socially useful energy. Biomass residuals come from agricultural, animal, and a variety of industrial operations, as well as from human wastes.

Furthermore, the wastes often cause serious environmental harm, and their collection and conversion to energy would provide a giant benefit to environmental quality (Rittmann, 2008).

The management of agro-food waste has posed a serious economic and environmental concern. Recently, anaerobic digestion (AD) of agro-food wastes has attracted more interest because of current environmental problems, most especially those concerned with global warming (Nasir et al., 2012). Bioconversion of agro-food waste to energy in terms of ethanol, hydrogen (H<sub>2</sub>), methane (CH<sub>4</sub>) and biodiesel is economically viable. In addition to biogas, a nutrient-rich digestate produced can also be used as fertilizer or soil conditioner (Kiran et al., 2014). Due to increasing needs for renewable energy generation and diversion of organic residuals from landfills to reduce the GHG emissions and other environmental impacts, treatment of agro-food waste using AD technologies has become a more attractive method for agro-food waste management (Chen et al., 2010). The choice of method must always be based on maximum safety, minimum environmental impact, and as far as possible, on valorisation of the waste and final recycling of the end products (Ahring, 2003).

The production of biogas, particularly CH<sub>4</sub> via anaerobic processes, is an acceptable solution for waste management because of its low cost, low environmental impact, low production of residual sludge and its utilization as a renewable energy source (Ahring B, 2003; Angelidaki et al., 2011; Morita et al., 2012). The AD is a chain of interconnected biological reactions, where the organic matter (in the form of carbohydrates, proteins, lipids or more complex compounds), is transformed into CH<sub>4</sub>, carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), and anaerobic biomass, in an oxygen-free environment. This biological process is used to simultaneously treat waste and wastewater and to produce biogas (Donoso-Bravo et al., 2011). Different types of agro-food waste result in varying degrees of CH<sub>4</sub> yields, and thus the effects of mixing various types of agro-food waste and their proportions should be determined on a case by case basis (Chen et al., 2010). AD technologies show great adaptability to a broad spectrum of different input materials (Kwietniewska et al., 2014). AD of single substrates (mono-digestion) presents some drawbacks linked to substrate properties. For instance, (i) sewage sludge (SS) is characterized by low organic loads; (ii) animal manures (AM) have low organic loads and high nitrogen (N) concentrations, that may inhibit methanogens; (iii) the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) has improper materials as well as a relatively high concentration of heavy metals; (iv) crops and agro-industrial wastes are seasonal substrates, which might lack N; (v) slaughterhouse wastes (SHW) include risks associated with the high concentration of N and/or long chain fatty acids (LCFA), both potential inhibitors of the methanogenic activity; and (vi) food waste (FW) contains easily biodegradable macromolecular organic matter, but also contains various trace elements (Mata-Alvarez et al., 2014; Zhang et al., 2011). Most of these problems can be solved by the addition of a co-substrate in what has been recently called anaerobic co-digestion (AcoD).

The improvement in CH<sub>4</sub> production is mainly a result of the increase in organic loading rate (OLR). It is important to choose the best co-substrate and blend ration in

order to: (i) favour positive interactions, i.e. synergisms, macro- and micro-nutrient equilibrium and moisture balance; (ii) dilute inhibitory or toxic compounds; (iii) optimise CH<sub>4</sub> production, and (iv) enhance digestate stability (Mata-Alvarez et al., 2011; Astals et al., 2014). Pretreatment techniques are used to enhance the AD of organic solid waste, including mechanical, thermal, chemical and biological methods (Ariunbaatar et al., 2014). Solid-state anaerobic digestion (SS-AD) generally occurs at solid concentrations higher than 15%. In contrast, liquid anaerobic digestion (AD) handles feedstocks with solid concentrations between 0.5% and 15%. AM, SS, and FW are generally treated by liquid AD, while OFMSW and lignocellulosic biomass such as crop residues and energy crops can be processed through SS-AD (Li et al., 2011).

With conservation and efficiency in effect, renewable substitutes for fossil fuels will have a chance to slow or reverse global warming, but only if they can be implemented on a very large scale which must be considered when evaluating the value of any renewable-energy scheme (Rittmann, 2008). There are multiple characteristics that make this technology applicable to industrial energy generation processes. Nevertheless, improvements in both environmental characteristics and overall process economics are still required to make the technology acceptable broad base. An important economic consideration is the fact that the biogas can be produced at the biomass production site reducing transportation costs. The AD plants can be scaled down that makes the process ideal for rural area development (Molino et al., 2013).

Pursuant to Directive 2009/28/EC on the promotion of the use of energy from renewable sources (RES), Croatia has undertaken to increase the use of renewable energy - the mandatory 20% share of RES in gross final energy consumption in the European Community must be achieved by 2020. To fulfil this primary objective, Croatia has adopted National Renewable Energy Action Plan by 2020 (NREAP) on 17 October 2013 (Ministry of Economy, 2013). The NREAP determines the overall national target for renewable energy to the prescribed methodology and sectoral targets and trajectories in the production of electricity consumption for heating and cooling and transport energy from RES. The NREAP determines the existing and planned policy for RES as instruments, measures and mechanisms in order to achieve the goals by 2020. Biogas from wastes is a versatile renewable energy source, which can be used for replacement of fossil fuels in power and heat production, and it can be used also as gaseous vehicle fuel. Methane-rich biogas (biomethane) can replace natural gas as a feedstock for producing chemicals and materials or simply be injected into the gas grid. It can significantly reduce GHG emissions compared to fossil fuels (Liebetrau et al., 2013; Rehl et al., 2013; Scholz et al., 2011; Weiland, 2010).

## 2. METHODOLOGY

### 2.1. Waste minimization in agro-food sector

The transposition of the Acquis in the area of waste management into the Croatian legislation has been completed. Waste Framework Directive 2008/98/EC is transposed by the Sustainable Waste Management Act (Official Gazette No. 94/13). Management of the different types of waste is harmonised by objectives of the waste hierarchy. The following waste hierarchy shall apply as a priority order in waste prevention and management legislation and policy: (a) prevention; (b) preparing for re-use; (c) recycling; (d) other recovery, e.g. energy recovery; and (e) disposal.

In the agro-food industry zero-point discharge is desired. In general there are three types of strategies: (i) end of pipe abatement, (ii) reduction at source, and (iii) zero-point discharge. Application of integrated technology in agro-food sector enhances the safety and quality of the product as well as reducing the energy requirements and environmental impact. Integrated technologies such as high-rate anaerobic reactors (Guardia-Puebla et al., 2014) and membrane technology allow recovery and re use of by product and wastes as raw material. Using different membrane processes separated substances are often recoverable in a chemically unchanged form and are therefore easily re-used.

### 2.2. Anaerobic digestion of agro-food waste

The AD is a process by which almost any organic waste can be biologically transformed into another form, in the absence of oxygen. The diverse microbial populations degrade organic waste, which results in the production of biogas and other energy-rich organic compounds as end products.

A series of metabolic reactions such as hydrolysis, acidogenesis, acetogenesis and methanogenesis are involved in the process of anaerobic decomposition (Mata-Alvarez et al., 2014; Molino et al., 2013; Appels et al., 2011) as shown in Fig. 1.

The biodegradation process begins with the first phase in which high molecular materials and granular organic substrates (e.g., lipids, carbohydrates, protein) are hydrolysed by fermentative bacteria into small molecular materials and soluble organic substrates (e.g., fatty acids, glucose, amino acids). During the AD of complex organic matter the hydrolysis is the first and often rate-limiting step (Angelidaki et al., 2014) because the hydrolytic enzyme should be primarily adsorbed on the surface of solid substrates (Coelho et al., 2011). Secondly, small molecular materials and granular organic substrates are degraded into volatile fatty acids (VFA) (e.g., acetate, propionate and butyrate) along with the generation of by-products. Thirdly, the organic substrates produced in the second step are further digested into acetate,  $H_2$ ,  $CO_2$  which could be used by methanogens for  $CH_4$  production (Zhang et al., 2014). Feedstock characteristics and process configuration are the main factors affecting the performance of AD (Molino et al., 2013).

#### 2.2.1. Characteristic of agro-food waste

The physical and chemical characteristics of the agro-food waste affect the biogas production and process stability (Kiran et al., 2014). Substrate mixture should be appropriately regulated for optimal operation as to carbon/nitrogen (C/N) ratio, moisture, pH, concentrations of nutrients, inhibitors, toxic compounds, biodegradable organic matter, dry matter, and other factors (Mata-Alvarez et al., 2011). The AcoD is preferably used for improving yields of AD of organic wastes. Co-digestion of mixtures stabilizes the feed to the bioreactor, thereby improving the C/N ratio and decreasing the concentration of nitrogen (Cuetos et al., 2008). The use of a co-substrate with a low nitrogen and lipid content waste increases the production of biogas due to complementary characteristics of both types of waste, thus reducing problems associated with the accumulation of intermediate volatile compounds and high ammonia concentrations (Castillo et al., 2006). Mixtures of agricultural, municipal and industrial wastes can be digested successfully and efficiently together (Table 1).

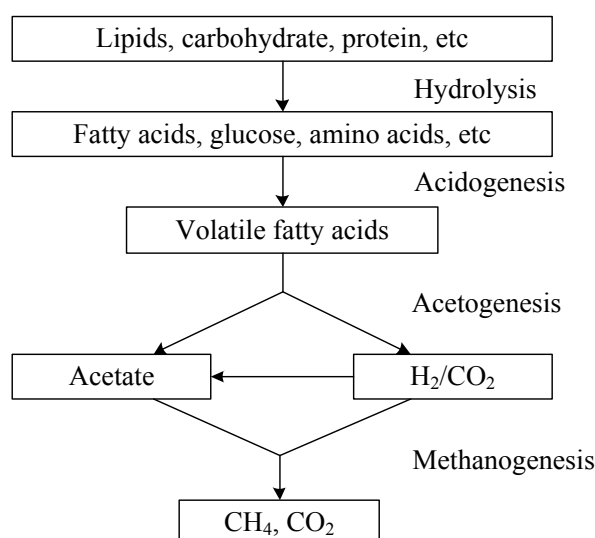


Figure 1. Four steps in the AD of organic substrate (Mata-Alvarez et al., 2014)

**Table 1. Relative biogas production rates and CH<sub>4</sub> yield from co-digestion of agro-food organic waste (Khalid et al., 2011)**

Substrate	Co-substrate	Biogas production rate (l/d)	CH <sub>4</sub> yield (l/kg VS*)	Comments
Cattle excreta	Olive mill waste	1.10	179	The co-digestion system produced 337% higher biogas than that of excreta alone.
Cattle manure	Agricultural waste and energy crops	2.70	620	Significant increase in biogas production from the co-digestion was observed.
Fruit and vegetable waste	Abattoir wastewater	2.53	611	The addition of abattoir wastewater to the feedstock increased biogas yield up to 51.5%.
Pig manure	Fish and bio-diesel waste	16.4	620	Highest biogas production rate was obtained by a mixture of wastes.
Potato waste	Sugar beet waste	1.63	680	Co-digestion improved CH <sub>4</sub> yield up to 62% compared to the digestion of potato waste alone.
Primary sludge	Fruit and vegetable waste	4.40	600	Co-digestion produced more biogas as compared to primary sludge alone.
Slaughterhouse waste	Municipal solid waste	8.60	500	Biogas yield of the co-digestion systems doubled that of the slaughter house waste digestion system.

### 2.2.2. Anaerobic bioreactor configurations

According to Ward and his co-workers, an anaerobic bioreactor should be designed in a way that allows a continuously high and sustainable OLR with a short hydraulic retention time (HRT) and has the ability to produce the maximum level of CH<sub>4</sub> (Ward et al., 2008). Several types of bioreactors are currently in use but the three major groups of bioreactors commonly in use include batch reactors, a one stage continuously fed system and a two stage or multi-stage continuously fed system (Khalid et al., 2011). Batch reactors are the simplest, filled with the feedstock and left for a period that can be considered to be the HRT, after which they are emptied. The second type of bioreactors is known as 'one-stage continuously fed systems', where all the biochemical reactions take place in one bioreactor. The third type of bioreactors are 'two-stage' or 'multi-stage continuously fed systems', in which various biochemical processes such as hydrolysis, acidification, acetogenesis and methanogenesis take place separately (Ward et al., 2008). The two-stage system is considered a promising process to treat organic wastes with high efficiency in term of degradation yield and biogas production (Fezzani et al., 2010; Zuo et al., 2014). Currently, most of anaerobic digesters are single-stage systems, which e.g. accounts for 95% of the European full-scale plants (Nagao et al., 2012).

AD of FW is a complex process that should simultaneously digest all organic substrates (e.g., carbohydrate and protein) in a single-stage system. It is governed by different key parameters such as temperatu-

re, VFA, pH, ammonia, nutrients, trace elements, and others. A good nutrient and trace element balance, and a stable environment are required for microbial growth. It is therefore extremely important to maintain the key parameters within the appropriate range for long term operation of AD (Zhang et al., 2014; Naik et al., 2014).

Integrated processes for the sustainable treatment of livestock waste consist of AD for biogas production, and different type of reactors for the treatment of the liquid stream produced from the AD. Integrated technology for the sustainable treatment of livestock waste such as sequencing batch reactor (SBR) and membrane bioreactor (MBR) can be applied for treatment of liquid stream from AD.

## 3. DISCUSSION

### 3.1. Techno-economic and ecological aspects of biogas production from agro-food waste

Energy recovery from biogas has taken a leap forward in the European Union. The electricity generation from biogas in 2012, with the growth rate of 22.2% reached 46.3 TWh, and 64.9% of this was from cogeneration plants (EUROSERV'ER, 2013). Germany is Europe's biggest biogas producer and the market leader in biogas technology. The primary biogas energy output reached 6.4 Mtoe in 2012, which was essentially picked up by electricity generation which rose 28.6% year-on-year to reach 27.2 TWh by the end of 2012. In 2013, the number

of biogas plants reached 9,200, including 107 units producing biomethane (AEBIOM, 2012; GreenGasGreeds, 2013).

In Croatia, eleven biogas plants for agro-industrial wastes with a total installed power of 11.135 MW are connected to the power grid, within the system of eligible power producers. Additionally, another nine biogas plants, with total installed power of 7.544 MW, have signed power purchase agreements with the Croatian Energy Market Operator (HROTE). The Croatian Tariff System makes the size of the biogas plant of  $\leq 300$  kW advantageous for investors.

According to the results of laboratory batch-tests based on the work of Hublin and her co-workers (Hublin et al., 2012; Hublin et al., 2013), parameters of the full-scale biogas plant designed to process manure and whey from dairy cows on Croatian farms have been estimated. The economic viability of a medium-scale biogas power plant has been investigated and a full-scale biogas power plant has been modelled (Hublin et al., 2014). Using the manure and whey from 450 cows to feed the digester, it is estimated that 686,830 m<sup>3</sup> of CH<sub>4</sub> could be produced each year, capable of generating a maximum 2,160,000 kWh of electricity and 2,448,000 kWh of heat. It is assumed that the electricity produced would be fed into the national grid system and the price paid would be the subsidised tariff from the Croatian Tariff System for Electricity Production from Renewable Energy Sources for 14 years, with market prices applying thereafter. Some of the generated heat would be used to heat the digester and the rest sold to nearby greenhouses and the residue spread on farmland. Plant would be profitable in the twelfth and fifteenth year. CO<sub>2</sub> emissions would be reduced, by approximately 1.7 kilotonnes a year for each kWh of electricity produced and by 1.8 kilotonnes a year for each kWh of heat generated. This renewable energy is assumed to replace electricity and heat generated from coal-fired power plants. CH<sub>4</sub> reductions of 5.7 kilotonnes CO<sub>2</sub>-equivalents (the amount of CO<sub>2</sub> which would have the same global warming impact) a year could also be achieved by preventing farm waste CH<sub>4</sub> emissions from entering the atmosphere. In addition to producing RES, this method could avoid pollution of water from manure and whey entering rivers and streams.

A pilot-scale AcoD research study by Liu and his co-workers (Liu et al., 2012) elucidate the feasibility of AD as an effective disposal method for municipal biomass waste (MBW), focusing on biogas production and GHG reduction. FW, fruit vegetable waste (FVW), and dewatered SS were co-digested in a continuous stirred-tank reactor (CSTR) for biogas production. Stable operation was achieved with a high biogas production rate. Compared with the landfill baseline, it is concluded that GHG reduction is an important environmental benefit from MBW digestion. Therefore, AcoD is assumed as a promising alternative solution for MBW because it contributes significantly to the sound management of municipal solid waste.

#### 4. CONCLUSION

The AcoD of agro-food waste gives the possibility of treating different kind of organic waste more efficient, increasing specific CH<sub>4</sub> yields. AD technology can solve two complex problems. On one side it is efficient conversion from biodegradable organic waste to electricity production; on the other it allows efficient wastes treatment.

Advantages of AcoD of biodegradable agro-food waste regarding the profitability of the plant and the convenience in realising an AD plant to produce biogas is enabled by the benefits from the sale of electric energy at favourable prices.

Positive ecological effects could be obtained by using biogas. Direct reduction of CO<sub>2</sub> emissions could be achieved by using biogas as fuel, which encourages rational energy consumption and energy savings. Indirect reduction of CH<sub>4</sub> emissions could be accomplished by reducing the amount of landfilled waste.

#### 5. LIST OF ABBREVIATIONS AND SYMBOLS

AcoD	- anaerobic co-digestion
AD	- anaerobic digestion
AM	- animal manure
CH <sub>4</sub>	- methane
C/N	- carbon/nitrogen ratio
CO <sub>2</sub>	- carbon dioxide
CSTR	- continuous stirred-tank reactor
FVW	- fruit vegetable waste
FW	- food waste
GHG	- greenhouse gas
H <sub>2</sub>	- hydrogen
HROTE	- Croatian Energy Market Operator
HRT	- hydraulic retention time
LCFA	- long chain fatty acids
MBR	- membrane bioreactor
MBW	- municipal biomass waste
N	- nitrogen
NREAP	- National Renewable Energy Action Plan
OFMSW	- organic fraction of municipal solid waste
OLR	- organic loading rate
RES	- renewable source
SBR	- sequencing batch reactor
SHW	- slaughterhouse waste
SS-AD	- solid-state anaerobic digestion
VFA	- volatile fatty acids

## 6. REFERENCES

- AEBIOM, (2012). EU Handbook - Biogas Markets [online]. Cross Border Bioenergy Working Group on Biogas Technologies, European Biomass Association. Available at: [http://www.crossborderbioenergy.eu/fileadmin/crossborder/Biogas\\_MarketHandbook.pdf](http://www.crossborderbioenergy.eu/fileadmin/crossborder/Biogas_MarketHandbook.pdf) [June 30, 2014]
- Ahring B.K.: Perspectives for Anaerobic Digestion; *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology* 81 (2003) 1-30
- Álvarez J.A., Otero L., Lema J.M.: A methodology for optimising feed composition for anaerobic co-digestion of agro-industrial wastes; *Bioresource Technology* 101 (2010) 1153-1158.
- Angelidaki I., Karakashev D., Batstone D.J., Plugge C.M., Stams A.J.M.: Biomethanation and Its Potential; *Methods in Enzymology* 494 (2011) 327-351
- Angelidaki I., Sanders W.: Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants; *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 3 (2004) 117-129
- Appels L., Assche A.V., Willems K., Degreève J., Impe J.V., Dewil R.: Peracetic acid oxidation as an alternative pre-treatment for the anaerobic digestion of waste activated sludge; *Bioresource Technology* 102 (2011) 4124-4130
- Aragaw T., Andargie M., Gessesse A.: Co-digestion of cattle manure with organic kitchen waste to increase biogas production using rumen fluid as inoculum; *International Journal of Physical Sciences* 8 (2013) 443-450
- Ariunbaatar J., Panico A., Esposito G., Pirozzi F., Lens P.N.L.: Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid waste; *Applied Energy* 123 (2014) 143-156
- Astals S., Batstone D.J., Mata-Alvarez J., Jensen P.D.: Identification of synergistic impacts during anaerobic co-digestion of organic wastes; *Bioresource Technology* 169 (2014) 421-427
- Bouallagui H., Lahdheb H., Romdan E.B., Rachdi B., Hamdi M.: Improvement of fruit and vegetable waste anaerobic digestion performance and stability with co-substrates addition; *Journal of Environmental Management* 90 (2009)1844-1849
- Castillo M.E.F., Cristancho D.E., Arellano A.V.: Study of the operational conditions for anaerobic digestion of urban solid wastes; *Waste Management* 26 (2006) 546-556
- Cavinato C., Fatone F., Bolzonella D., Pavan P.: Thermophilic anaerobic co-digestion of cattle manure with agro-wastes and energy crops: Comparison of pilot and full scale experiences; *Bioresource Technology* 101 (2010) 545-550
- Chen X., Romano R.T., Zhang R.: Anaerobic digestion of food wastes for biogas production; *International Journal of Agricultural and Biological Engineering* 3 (2010) 61-72
- Coelho N.M.G., Droste R., Kennedy K.J.: Evaluation of continuous mesophilic, thermophilic and temperature phased anaerobic digestion of microwaved activated sludge; *Water Research* 45 (2011) 2822-2834
- Cuetos M.J., Gómez X., Otero M., Morán A.: Anaerobic digestion of solid slaughterhouse waste (SHW) at laboratory scale: Influence of co-digestion with the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW); *Biochemical Engineering Journal* 40 (2008) 99-106
- Donoso-Bravo A., Mailier J., Martin C., Rodriguez J., Aceves-Lara C.A., Wouwer A.V.: Model selection, identification and validation in anaerobic digestion: A review; *Water Research* 45 (2011) 5347-5364
- EUROSERV'ER, (2013). The state of renewable energies in Europe [online]. Edition 2013, 13th EurObserv'ER Report. Available at: [http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/stat\\_baro/barobilan/barobilan13-gb.pdf](http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/stat_baro/barobilan/barobilan13-gb.pdf) [June 30, 2014].
- Fezzani B., Cheikh R.B.: Two-phase anaerobic co-digestion of olive mill wastes in semi-continuous digesters at mesophilic temperature; *Bioresource Technology* 101 (2010) 1628-1634
- Goberna M., Schoen M.A., Sperl D., Wett B., Insam H.: Mesophilic and thermophilic co-fermentation of cattle excreta and olive mill wastes in pilot anaerobic digesters; *Biomass and Bioenergy* 34 (2010) 340-346
- Gómez X., Cuetos M.J., Cara J., Morán A., García A.I.: Anaerobic co-digestion of primary sludge and the fruit and vegetable fraction of the municipal solid wastes: Conditions for mixing and evaluation of the organic loading rate; *Renewable Energy* 31 (2006) 2017-2024
- GreenGasGrids, (2013). Biomethane Guide for Decision Makers, Policy guide on biogas injection into the natural gas grid [online]. A project under the Intelligent Energy – Europe programme, Fraunhofer UMSICHT, Oberhausen, Germany: Available at: [http://www.greengasgrids.eu/fileadmin/greengas/media/Downloads/Documentation\\_from\\_the\\_GreenGasGrids\\_project/Biomethane\\_Guide\\_for\\_Decision\\_Makers.pdf](http://www.greengasgrids.eu/fileadmin/greengas/media/Downloads/Documentation_from_the_GreenGasGrids_project/Biomethane_Guide_for_Decision_Makers.pdf) [June 30, 2014]
- Guardia-Puebla Y., Rodriguez-Pérez S., Jiménez-Hernández J., Sánchez-Girón V., Morgan-Sagastume J., Noyoly A.: Experimental design technique is useful tool to compare anaerobic system; *Renewable Bioresources* (2014) <http://dx.doi.org/10.7243/2052-6237-2-3>
- Hublin A., Ignjatić Zokić T., Zelić B.: Optimization of biogas production from co-digestion of whey and cow manure; *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 17 (2012) 1284-1293
- Hublin A., Schneider D.R., Džodan J.: Utilization of biogas produced by anaerobic digestion of agro-industrial waste: Energy, economic and environmental effects; *Waste Management & Research* 32 (2014) 626-633
- Hublin A., Zelić B.: Modelling of the whey and cow manure co-digestion process; *Waste Management & Research* 31 (2013) 353-360
- Khalid A., Arshad M., Anjum M., Mahmood T., Dawson L.: The anaerobic digestion of solid organic waste; *Waste Management* 31 (2011) 1737-1744
- Kiran E.U., Trzcinski A.P., Jern Ng W., Liu Y.: Bio-conversion of food waste to energy: A review; *Fuel* 134 (2014) 389-399
- [28] Kwietniewska E., Tys J.: Process characteristics, inhibition factors and methane yields of anaerobic digestion process, with particular focus on microalgal biomass



fermentation; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 34 (2014) 491-500

Li Y., Park S.Y., Zhu J.: Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 821-826

Liebetrau J., Reinelt T., Clemens J., Hefermann C., Friehe J., Weiland P.: Analysis of greenhouse gas emissions from 10 biogas plants within the agricultural sector; *Water Science and Technology* 67 (2013) 1370-1379556

Liu X., Gao X., Wang W., Zheng L., Zhou Y., Sun Y.: Pilot-scale anaerobic co-digestion of municipal biomass waste: Focusing on biogas production and GHG reduction; *Renewable Energy* 44 (2012) 463-468

Mata-Alvarez J., Dosta J., Macé S., Astals S.: Codigestion of solid wastes: A review of its uses and perspectives including modeling; *Critical Reviews in Biotechnology* 31 (2011) 99-111

Mata-Alvarez J., Dosta J., Romero-Güiza M.S., Fonoll X., Peces M., Astals S.: A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 36 (2014) 412-427

Meggyes A., Nagy V.: Biogas and Energy Production by Utilization of Different Agricultural Wastes; *Acta Polytechnica Hungarica* 9 (2012) 65-80

Ministry of Economy, (2013). National Renewable Energy Action Plan by 2020 [online]. Available at: <https://vlada.gov.hr/UserDocsImages/Sjednice/Arhiva/12.0.%20-%202.pdf> [June 30, 2014]

Molino A., Nanna F., Ding Y., Bikson B., Braccio G.: Biomethane production by anaerobic digestion of organic waste; *Fuel* 103 (2013) 1003-1009

Morita M., Sasaki K.: Factor influencing the degradation of garbage in methanogenic bioreactors and impacts on biogas formation; *Applied Microbiology and Biotechnology* 94 (2012) 575-582

Nagao N., Tajima N., Kawai M., Niwa C., Kurosawa N., Matsuyama T., Yusoff F.M., Toda T.: Maximum organic loading rate for the single-stage wet anaerobic digestion of food waste; *Bioresource Technology* 118 (2012) 210-218

Naik L., Gebreegziabher Z., Tumwesige V., Balana B., Mwirigi J., Austin G.: Factors determining the stability and productivity of small scale anaerobic digesters; *Biomass and Bioenergy* (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.01.055>

Nasir I.M., Mohd Ghazi T.I., Omar R.: Production of biogas from solid organic wastes through anaerobic digestion: a review; *Applied Microbiology and Biotechnology* 95 (2012) 321-329

Parawira W., Murto M., Zvauya R., Mattiasson B.: Anaerobic batch digestion of solid potato waste alone and in combination with sugar beet leaves; *Renewable Energy* 29 (2004) 1811-1823

Rehl T., Müller J.: CO<sub>2</sub> abatement costs of greenhouse gas (GHG) mitigation by different biogas conversion pathways; *Journal of Environmental Management* 114 (2013) 13-25

Rittmann B.E.: Opportunities for Renewable Bioenergy Using Microorganisms; *Biotechnology and Bioengineering* 100 (2008) 203-2012

Scholz L., Mayer-Aurich A., Kirschke D.: Greenhouse Gas Mitigation Potential and Mitigation Costs of Biogas Production in Brandenburg, Germany; *AgBioForum* 14 (2011) 133-141

Ward A.J., Hobbs P.J., Holliman P.J., Jones D.L.: Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources; *Bioresource Technology* 99 (2008) 7928-7940

Weiland P.: Biogas production: current state and perspectives; *Applied Microbiology and Biotechnology* 85 (2010) 849-860

Zhang C., Su H., Baeyens J., Tan T.: Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 38 (2014) 383-392

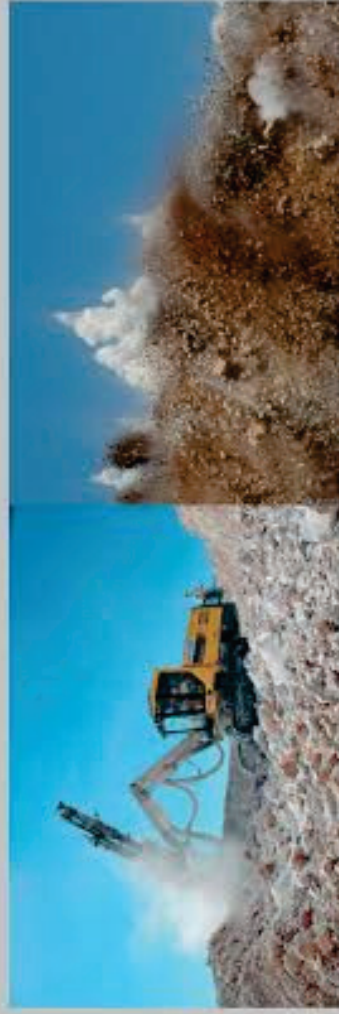
Zuo Z., Wu S., Zhang W., Dong R.: Performance of two stage vegetable waste anaerobic digestion depending on varying recirculation rates; *Bioresource Technology* 162 (2014) 266-272



# GEOBIM

## BUŠENJE I MINIRANJE:

- prometnice
- kamenolomi i široki iskopi
  - rušenje objekata
  - podmorska miniranja
- ostale potrebe u niskogradnji



## GEOMEHANIKA I BUŠENJE:

- bunara
- mikropiloti
- toplinske pumpe
- sidra
- injektiranje



# GEOFIZIČKO - GEOTEHNIČKO ISTRAŽIVANJE ODLAGALIŠTA OTPADA

## GEOPHYSICAL - GEOTECHNICAL LANDFILL SITE INVESTIGATIONS

Stjepan Strelec<sup>1</sup>, Kristijan Grabar<sup>2</sup>, Mario Gazdek<sup>1</sup>, Miljenko Špiranec<sup>2</sup>, Davor Stanko<sup>1</sup>, Jasmin Jug<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Geotehnički fakultet, Hallerova aleja 7, HR-42000 Varaždin, HRVATSKA, stjepan.strelec@gmail.com, mario.gazdek@gmail.com, stankodavor@gmail.com, jasmin.jug@gmail.com

<sup>2</sup> SPP d.o.o., Trstenjakova 3, HR-42000 Varaždin, HRVATSKA, kgrabar@inet.hr, spiranec@spp.hr

**Sažetak:** Prilikom izrade tehničkih podloga i definiranja parametara za projektiranje i sanaciju odlagališta otpada kao nasute građevine, koriste se dugotrajna, skupa i relativno ograničena istražna bušenja koja daju podatke točkastog formata s vrlo problematičnim uzorkovanjem intaktnog uzorka. Deformabilnost odlagališta otpada ključna je za održanje mehaničke otpornosti samog tijela stoga su osnovni problem odlagališta otpada fizikalno - mehanička svojstva komunalnog otpada u ovisnosti o sastavu, obujam i gustoća tijela odlagališta te vlaga i starost odloženog materijala koja određuju veličinu ukupnog slijeganja.

U ovom radu prikazani su rezultati geofizičko – geotehničkog istraživanja odlagališta otpada primjenom geofizičkih metoda spektralne analize površinskih valova – MASW, seizmičke refrakcije – RF, 2D geoelektrične tomografije – ERT, georadara – GPR, mjerenja mikroseizmičkog nemira – HVSR, te insitu ispitivanja dinamičkog penetracijskog pokusa – DPH. MASW i seizmička refrakcija omogućuju profiliranje slojeva odlagališta, određivanje dubina stijena, te elastičnih svojstava tla (krutost otpada), dok 2D električna tomografija i GPR daju profil terena po dubini i koriste se za istraživanja razina podzemne vode, kontaktnih ploha tijela odlagališta i vodonosnih slojeva, mogućeg potencijala širenja onečišćenja u vodonosne slojeve te za utvrđivanje glinovitih barijera.

Dubine i debljine slojeva određene geofizičkim metodama koreliraju se s podacima istražnih bušenja i penetracijskih ispitivanja. Također se mogu definirati inženjerskogeološka svojstva podloge i mehanička svojstva iznimno deformabilnih i heterogenih dijelova odlagališta, te procijeniti volumen odloženog otpadnog materijala.

**Ključne riječi:** Odlagalište, komunalni otpad, MASW, ERT, DPH

**Abstract:** Within the process of landfill design and defining design parameters for the construction of new, or for the old landfill remediation, long-term, expensive and relatively restricted borehole drilling is implemented. Borehole investigations give point like data with very difficult soil sampling in waste material. Deformability of waste material is crucial for the mechanical bearing resistance of the landfill. A physical-mechanical property of the landfill material depends on waste material composition, volume and density, as well as moist and landfill age that sets the rate of the total settlement.

Paper presents results of geophysical-geotechnical investigations on the landfill by utilizing geophysical methods: Multichannel Analysis of Surface Waves (MASW), Seismic Refraction (RF), 2D Geoelectrical Tomography (ERT), Ground Penetrating Radar (GPR) and geotechnical in-situ investigation by Dynamic Probe Heavy (DPH). MASW and Seismic Refraction results in detecting layering lithology, depth of the soil mass and elastic properties (stiffness), while Geoelectrical tomography and GPR results in fine spatial profiling of the landfill body, as well as potential aquifer contamination and clay lining system detection.

Depth and thickness of layers determined by geophysical investigations are correlated with data from the prior documented borehole drilling as well the dynamic penetration which enables to determine dynamic characteristics of landfill material and settlement rate. Engineering-geology properties of the bedrock can also be defined from the geophysical investigations, as well as estimation of the total volume of the waste material.

**Keywords:** Landfill, Municipal solid waste, MASW, ERT, DPH

---

Zaprimljeno / Received: 30.09.2014 / Prihvaćeno / Accepted: 19.10.2014

---

Stručni rad / Technical paper

## 1. UVOD

Rad analizira rezultate primijenjene grupe geofizičkih istraživanja u svrhu određivanja fizikalno-mehaničkih svojstava tijela saniranog odlagališta otpada u Knegincu Gornjem (Đorđević, 2002), korelirajući ih s rezultatima invazivnog geotehničkog sondiranja mjerenjem dinamičkog otpora prodiranju šiljka (DPH). Grupa geofizičkih istraživanja u ovom radu implementirana je na odlagalištu komunalnog otpada Kneginec. Na predmetnom odlagalištu odložen je neobrađeni komunalni otpad, no primijenje-

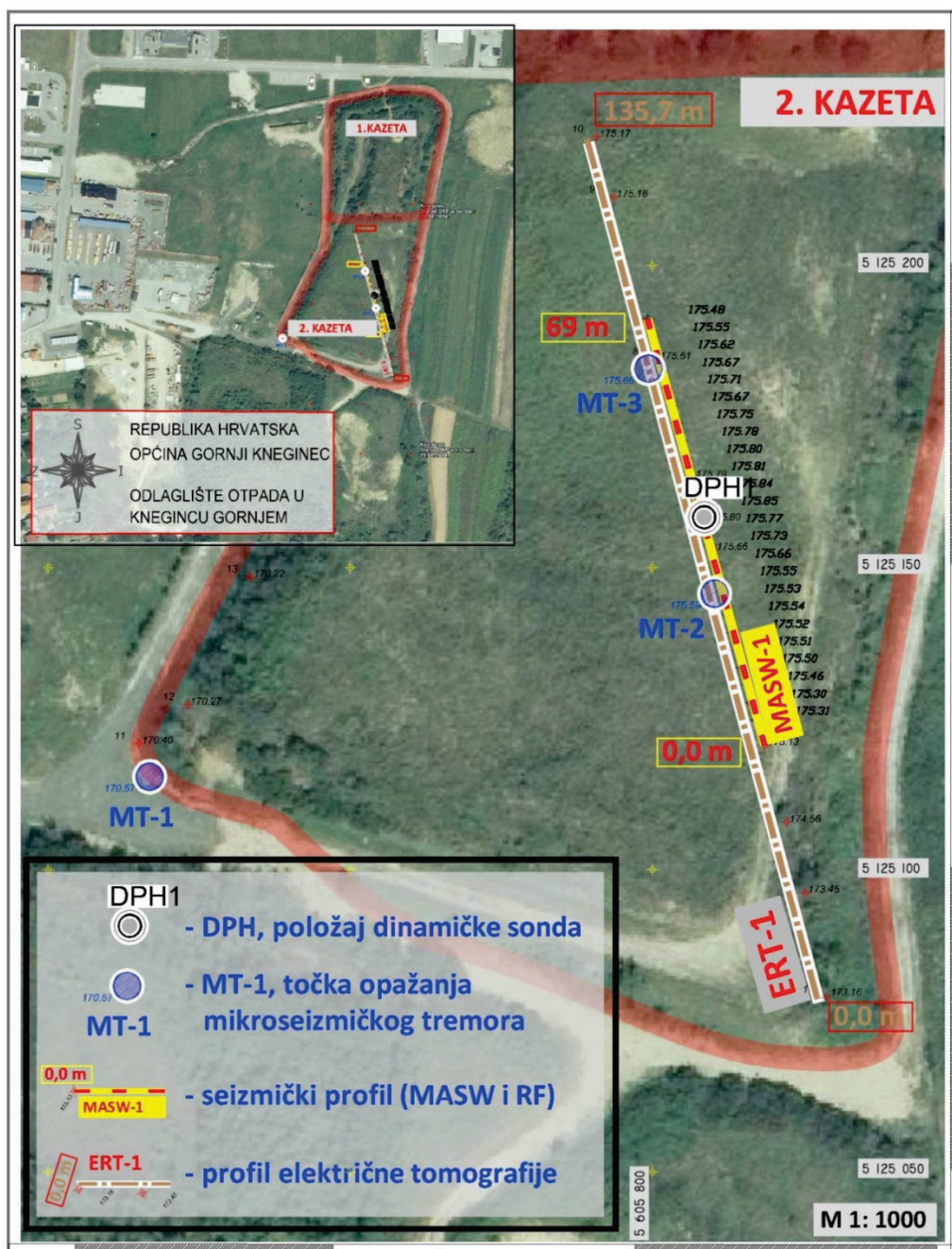
na istraživanja nisu ograničena na pojedinu vrstu odlagališta, a dobivena saznanja potrebno je verificirati i za druge vrste odlagališta. Strategije prostornog uređenja i strategije gospodarenja otpadom baziraju se prvenstveno na inicijalnom efikasnom reduciranju otpadne materije. Primarno izbjegavanje nastajanja otpada postiže se odvojenim prikupljanjem, zatim odabirom predobrade i konačne obrade otpada kao kompulzorne mjere za smanjenje volumena otpada, Council Directive 99/31/EC" (1999). Prvenstveno se to odnosi na učinkovito smanjenja udjela biorazgradivog otpada koji u kućnom otpadu iznosi i do

40%. Činjenica je da odlagališta, iako planiramo odlagati sve manje, do predvidljive budućnosti ostaju kao građevine koje je potrebno graditi i održavati uz sve složenije tehničke uvjete, odnosno pratiti stare i sanirati neodgovarajuće.

Opseg primjenjivih istraživanja na suvremenim odlagalištima ograničen je na neinvazivne metode s površine odlagališta. Rad je na tragu razrade sustava, odnosno uvođenja standardne procedure geofizičkih istraživanja primjenjivih na svim vrstama odlagališta i u raznim fazama izgradnje. Također, svrha provedenih istraživanja je uspostava referentnih vrijednosti kao i interpretacijskih modela karakterističnih za odlagališta. Provedena mjere-

- integracija geofizičkih metoda istraživanja u projektnoj i izvršnoj fazi građenja,
- korištenje geofizike za određivanje projektnih parametara,
- mogućnosti geofizike u određivanju prostornog rasprostiranja tijela odlagališta.

Računska analiza slijeganja temeljnog tla predstavlja standardni geotehnički zadatak. Zbog toga će se u daljnjem tekstu detaljno razmotriti samo problematika mogućeg istraživanja stanja otpadnog materijala kao i određivanje parametara dostupnim geofizičkim neinvazivnim istraživanjima.



nja služe kao smjernice projektantima i investitorima o primjeni geofizičkih istraživanja na odlagalištima, i to:

**Slika 1. Situacijski plan istraživanja na odlagalištu otpada Knežinec Gornji. Geofizička istraživanja organizirana su položajno u jedinstveni profil, a dinamička sonda DPH-1 nalazi se u središtu geofizičkog profila.**

## 2. ISTRAŽNA LOKACIJA

Predmetna istraživanja provedena su na saniranom odlagalištu otpada u Gornjem Knevincu. Odlagalište je nastalo kao divlja deponija na koju je odložen raznovrsni otpad od 70.-tih godina prošlog stoljeća bez kontrole i uvida u vrste i količine odloženog materijala (Đorđević, 2002). Prostor je nastao kao napušteni glinokop obližnje tvornice cigle u čije je depresije divlje odlagan otpad. Tijelo odlagališta je vrlo razvedeno s promjenjivom debljinom odloženog materijala. Osim komunalnog otpada ovdje je odložen i industrijski otpad, a prema rezultatima kompozitnih uzoraka i medicinski otpad (Đorđević, 2002). Odlagalište se nalazi na rubu aluvijalnog bazena Dravske potoline gdje plitka krovina glina isklinjava na sedimentu šljunka, te je tijelo odlagališta u sjevernom dijelu u izravnom kontaktu sa vodonosnim šljunkom aluvijalnog bazena.

Na odlagalištu je završena sanacija, a prostor je organiziran u odlagališne kazete. Za istraživanja je odabrana 2. odlagališna kazeta (B2) u koju je za vrijeme trajanja sanacije odlagan i novi otpadni materijal. Slika 1. prikazuje lokaciju dviju saniranih kazeta, te položaj geofizičkih profila na prostoru 2. kazete. Istražni prostor je odabran temeljem dostupnih podataka prethodnih istraživanja provedenih za potrebe izrada studija procjena utjecaja na okoliš, odnosno nekoliko projekata sanacije. Dostupni podaci za usporedbe se sastoje od sondažnih bušotina izvedenih prije sanacije odlagališta, električnog sondiranja (VES), seizmoloških mjerenja mikroseizmičkog nemira, mjerenih razina podzemne vode (RPV), te analize kompozitnih uzoraka sastava otpada. Svi ovi podaci usporedivi su sa rezultatima istraživanja provedenim u ovom radu.

## 3. GEOTEHNIČKE ZNAČAJKE KOMUNALNOG OTPADA

Odlagalište komunalnog otpada predstavlja posebnu vrstu nasute građevine za koju je u skladu s odredbama Zakona o gradnji potrebno dokazati mehaničku otpornost i stabilnost. Dakle, kao posljedica deformabilnosti sastavnih dijelova odlagališta dolazi do pojave slijeganja odnosno diferencijalnih slijeganja tijela odlagališta. Tijekom rada odlagališta uslijed prevelikih diferencijalnih slijeganja može doći do pojave pukotina u brtvnim slojevima što izravno utječe na njihovu osnovnu funkciju. Osim toga, uslijed slijeganja tijela odlagališta učestalo dolazi do poremećaja funkcioniranja drenažnog sustava, ali i stabilnosti uređenih pokosa.

Promatrajući prosječan sastav komunalnog otpada, može se uočiti da u početku odlaganja u volumskom smislu prevladavaju upravo organski sastojci skloni raspadanju u odnosu na ostale sastojke otpada. Odrediti sastav otpadnog materijala nije jednostavno ne postoji standardizirana tehnička klasifikacija takvoga materijala. Prisutnost fluida modificira svojstva čvrstih materijala uzrokujući različita reološka ponašanja. Postoji i granični uvjet koji odgovara maksimalnoj količini tekućine koji materijal može apsorbirati prije nego se formira procjedna tekućina (Edgers et al., 1992; Sowers, 1968).

Otpad sa odlagališta otpada u Knevincu Gornjem ispitivan je na četiri kompozitna uzorka za potrebe studije utjecaja na okoliš 2002. godine, a utvrđeni je sjedeći sastav: - prema granulometrijskom sastavu otpada prevladavaju krupnije frakcije (veće od 2 mm), dok je udio sitnice otpada (manje od 2 mm) od 11-23%. U krupnoj frakciji prevladava cigla, kamen i plastika, zatim papir i drvo, a manje su zastupljena guma, staklo i metal. Sitnica je ilovaste strukture, s udjelom gline 28-33%u plićim slojevima odloženog materijala. Sadržaj pepela u uzorcima u izravnoj je vezi sa sadržajem organske materije i varira u rasponu od 74 - 85%. U smeću se pored organskog ugljika pojavljuje i anorganski ugljik najvjerojatnije vezan u obliku karbonata. Sadržaj specifične organske tvari humusa varira u širokom rasponu od 3,5 - 26% što potvrđuje heterogenost izvornog materijala iz kojeg je humus nastao.

## 4. DINAMIČKO SONDIRANJE

Dinamičko sondiranje je u geotehničkom istraživanju prisutno od samog početka u cijelom svijetu, vjerojatno je najstariji i najjednostavniji oblik ispitivanje tla (Butcher et al., 1996). U osnovi se sastoji od zabijanja metalnog vrha u tlo koristeći padajući uteg poznate mase i visine pada. Do današnjeg vremena dinamičko sondiranje je dodatno unaprijeđeno, te je postalo dijelom niza suvremenih geotehničkih standarda. Kontinuirano dinamičko sondiranje na odlagalištu provedeno je sukladno normi HRN EN ISO 22476-2, 2008; HRN EN ISO 22476-2:2005/A1:2011, za tešku udarnu sondu (DPH -Dynamic Probing Heavy) koja osim broja udaraca potrebnih za penetraciju šiljka bilježi i momente rotacije za svladavanje sila koje pridržavaju udarne šipke u tlu iznad konusa. Moment torzijskog otpora šipki bilježi se na kraju svakog intervala, odnosno za dužinu šipke 1,0 m, a svrha mu je razlikovanje otpora penetraciji konusu od otpora koji se pojavljuju prilikom prolaska udarnih šipki kroz tlo. Rezultat sondiranja je izmjereni dinamički otpor prodiranja sonde  $R_d$  i dobiva se iz izraza (1):

$$R_d = \frac{g}{A} \cdot \left[ \left( \frac{M^2}{M + M'} \right) \cdot \frac{h}{0.1} \cdot N_{10} + (M + M') \right] - \frac{T}{A \cdot r} \quad (1)$$

gdje su :

- $R_d$  – otpor tla prodiranju sonde
- $M$  - masa utega (50 kg)
- $M'$  – masa sonde, šipki (4.8 kg)
- $h$  – visina pada utega (50 cm)
- $N_{10}$  – broj udaraca potrebnih za penetraciju sonde od 10 cm
- $T$  – torzijski moment potreban za rotaciju šipke
- $r$  – radijus šipki (32 mm)
- $A$  – površine sonde (15 cm<sup>2</sup>)

Na Slici 2. prikazan je rezultat dinamičke sonde izvedene na odlagalištu otpada. Izmjereni dinamički otpor  $R_d$  je u funkciji izmjerenih torzijskih momenata  $T$ , čime se ostvaruje realnija slika o otporima izmjerenim na samom šiljku.

Na osnovi dobivene vrijednosti otpora ( $R_d$ ) mogu se odrediti i ostali parametri otpada (Cope, 2011):

- nedrenirana čvrstoća:

$$c_u = R_d / 22 \quad (2)$$

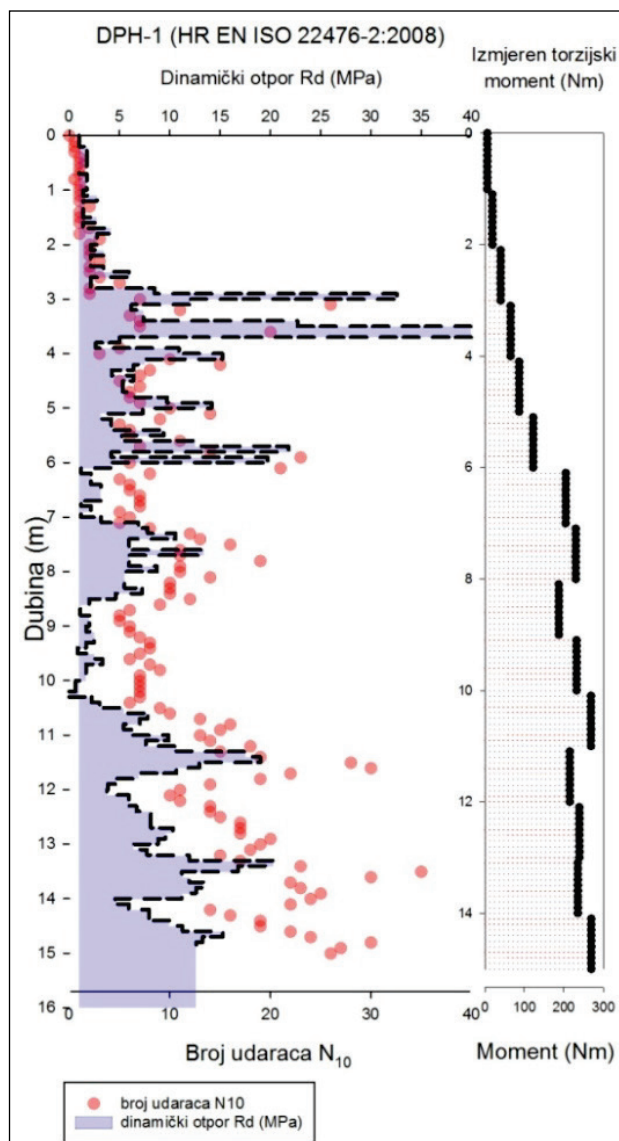
- broj udaraca standardnog penetracijskog testa:

$$(N_1)_{60} \approx 2.4 \cdot R_d \quad (3)$$

- indeks relativne zbijenosti [23]:

$$D_R = 100 \cdot \sqrt{(N_1)_{60} / 60} \quad (4)$$

U nekoherentnom zrnatom tlu, broj udaraca za penetraciju šiljka manji je ispod razine podzemne vode i to posebno u uvjetima s izmjerenim malim brojem udaraca. Iz tog razloga sukladno Normi HRN EN ISO 22476-2, 2008 provodi se korekcija za RPV u nevezanom tlu.



Slika 2. DPH, dinamički otpor korigiran za izmjerene torzijske momente na udarnim šipkama.

## 5. PRIMIJENJENA GEOFIZIČKA ISTRAŽIVANJA

Kada razmatramo prednosti geofizičkih metoda u istraživanju geotehničkih materijala, naspram konvencionalnom geotehničkom istraživanju, osim stalne potrebe za prikupljanjem što većeg broja podataka, potrebno je uzeti u obzir i značajne uštede vremena i ekonomskih resursa. Navedeno proizlazi iz činjenice da je geofizička oprema jeftinija, a provedena istraživanja su brža i jednostavnija. Da bi neka geofizička metoda bila primjenjiva, mora postojati promjena fizikalnog svojstva na kojeg je metoda osjetljiva, a veličina promjene uvjetuje i opseg primjene (McDowell et al., 2002). Iako većina geofizičkih metoda traži kompleksnu metodologiju i napredne matematičke algoritme interpretacije, dio informacija moguće je procijeniti na samoj lokaciji. Za detaljne interpretacije prikupljenih podataka potrebno je znanje i iskustvo iz razloga što pojedini rezultati ne moraju obavezno ukazivati na specifične karakteristike istraživanog geomedija (Kovačević et al., 2013).

## 6. GEOELEKTRIČNA TOMOGRAFIJA

Mjerenjem električne otpornosti mogu se razlučiti granice promjene materijala i stanja uvjeta u tlu ili tijelu odlagališta. Izmjerene vrijednosti, uključujući identificirane promjene, predstavljaju osnovu za zaključke o strukturi i sastavu. Otpornost je vrlo važno svojstvo tla, stijene ili otpada, a ovisi o sadržaju vode te o količini i vrsti u njoj otopljenih tvari. Zbog različitog stupnja poroznosti geomedija i saturiranosti vodom, taj se otpor može mijenjati u širokim granicama. Do 90.ih godina prošlog stoljeća korištene električne metode davale su jednodimenzionalne rezultate u obliku vertikalnog sondiranja. Kasnije su razvijene 2D i 3D metode električne tomografije (Loke et al., 1996), koje su danas prihvaćene kao standard za profiliranje mjerenjem električnih otpornosti. Iz ekonomskih razloga i jednostavnije primjene 2D električna tomografija (ERT) još uvijek je najčešće primjenjivani oblik.

Za električno profiliranje na odlagalištu Kneginec primijenjen je Wennerov elektrodni raspored kod kojeg se koriste dvije strujne elektrode (C1 i C2) i dvije potencijalne elektrode (P1 i P2) smještene na pravcu i centrirane na nekoj lokaciji. Elektrode se postavljaju u ravnoj liniji profila, tako da se zabodu sve 24 elektrode (24, 48 ili više), a preklopnik geoelektričnog uređaja za mjerenje automatizirano prebacuje raspored strujnih i potencijalnih elektroda. Mjeri se jakost struje između strujnih elektroda pa se iz razlike potencijala između potencijalnih elektroda, pomoću konstante geometrijskih odnosa elektroda (za Wenner PRF –  $K=2\pi CC/3$ ), određuje prividna otpornost. Interpretacijom se određuju debljine i specifični električni otpor pojedinih geoelektričnih sredina.

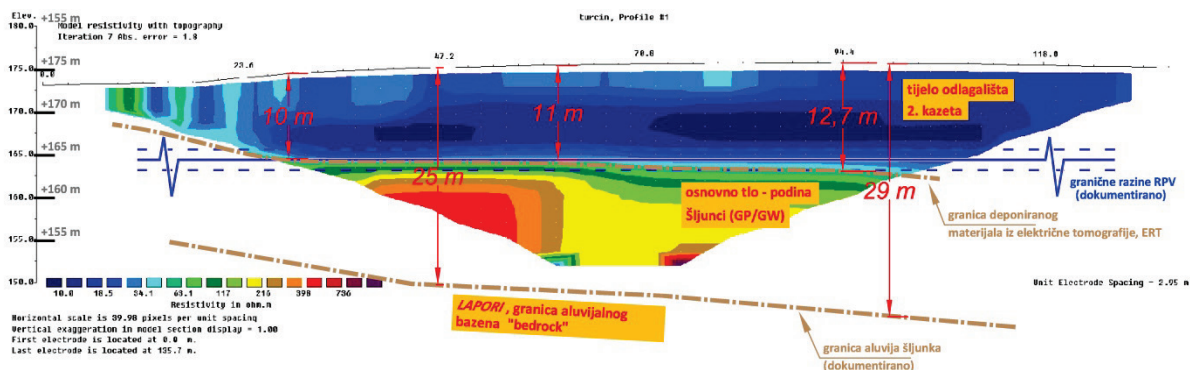
Interpretirani rezultati prikazuju se kao grafički prikaz profila otpornosti sa dubinom. Na Slici 3. prikazana je interpretacija snimljenog geoelektričnog profila. Trapezasti oblik grafičkog prikaza, u kojem se sa udaljenošću od središta profila smanjuje dubina interpretacije, posljedica je postepenog smanjivanja broja prikupljenih podataka kako se razmak strujnih i potencijalnih elektroda

povećava. Ako su potrebni i ovi rubni podaci, kompletan profil se može preseliti duž pravca istraživanja, te se grafički prikazi nastavljaju jedan na drugi.

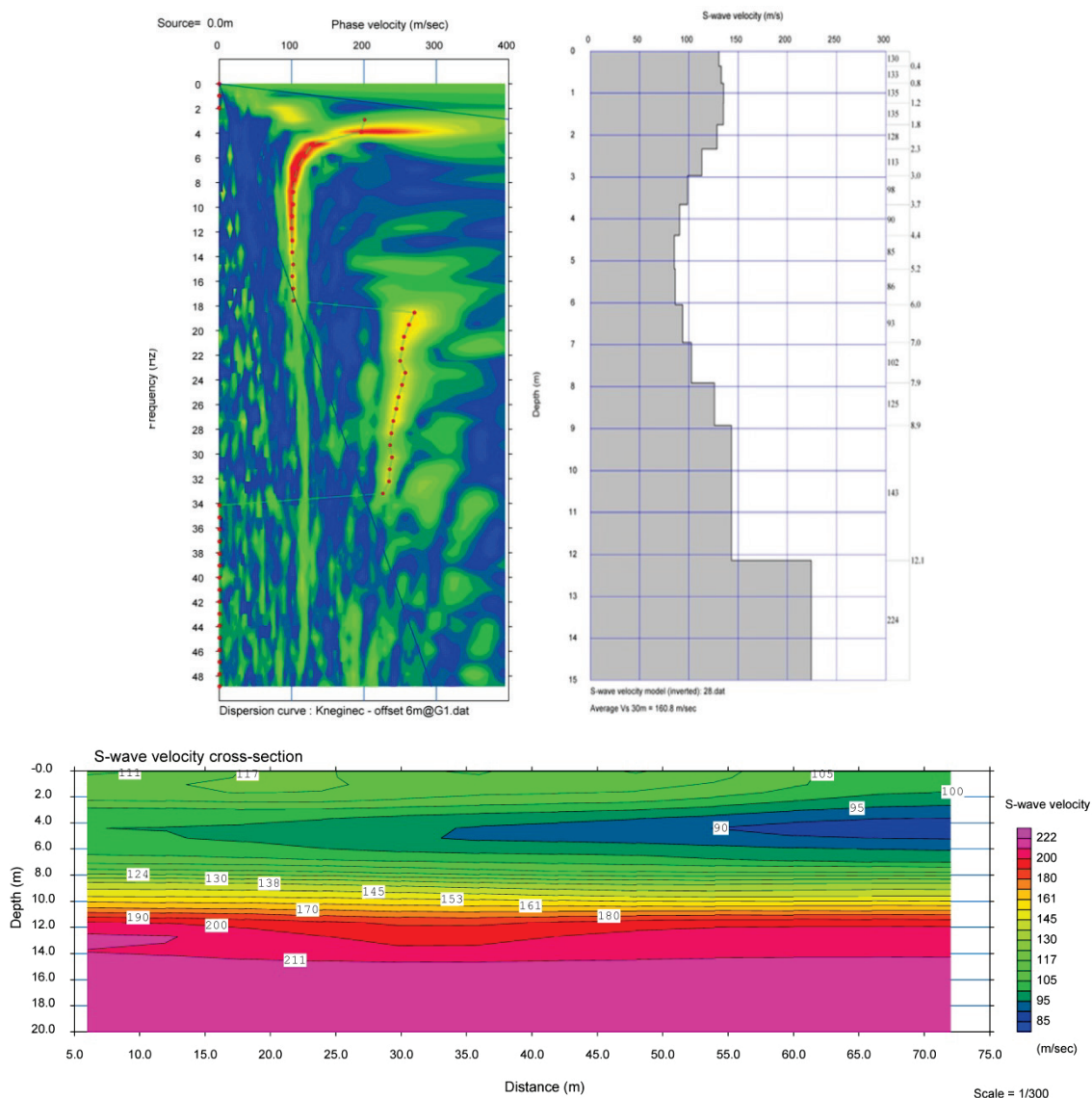
Geoelektrična tomografija sve se više koristi kao metoda za istraživanje složenih geoelektričnih sredina (zone kompleksne geologije ili odlagališta).

Tablica 1. Kategorije materijala prema električnim otpornostima.

ELEKTRIČNA OTPORNOST	KLASIFIKACIJA MATERIJALA
15 - 30 $\Omega$ m	Odlagališni materijal
120 - 400 $\Omega$ m	aluvijalni šljunci



Slika 3. Profil električne tomografije, ERT-1 – odlagalište otpada Knežinec Gornji.



Slika 4. Brzine posmičnih valova na odlagalištu Knežinec dobivene MASW metodom.

## 7. SEIZMIČKE METODE

Mehaničko ponašanje materijala ovisno je o veličini deformacija. Seizmičke metode u geofizici određuju parametre materijala pri malim posmičnim deformacijama ( $\gamma_s < 10^{-5}$ ). Posmični modul se pri tim deformacijama često naziva dinamički modul posmika (Gdyn ili Gmax) (Puech et al., 2010). Razvoj seizmičkih metoda posljednjih desetljeća, osobito višekanalne analize površinskih valova (MASW - Multichannel Analysis of Surface Waves omogućava određivanje brzine posmičnih valova podpovršinskih materijala (Foti, 2000; Park et al., 1999).

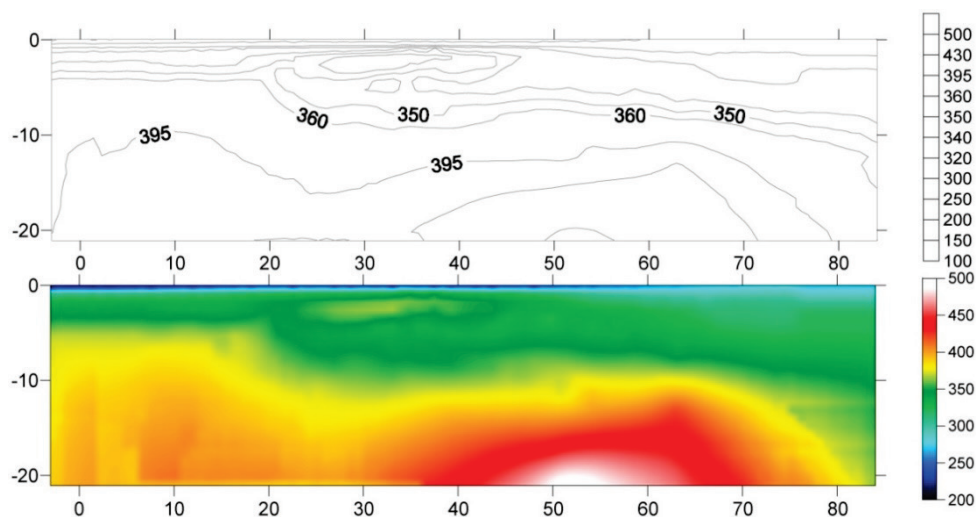
U ovome istraživanju, za procjenu dinamičkih svojstava materijala u tijelu odlagališta, preko brzine posmičnih seizmičkih valova ( $V_s$ ), korištena je MASW metoda. Kako bi se pokrio širi spektar seizmičkih geofizičkih metoda provedeno je i istraživanje plitkom refrakcijskom seizmikom (RF).

Na Slici 4. prikazan je model materijala u tijelu odlagališta na temelju interpretiranih vrijednosti brzina širenja posmičnih seizmičkih valova po dubini. Promjena i dis-

tribucija brzina je iz rezultata inverzije snimljene krivulje disperzije MASW metodom.

Osim 1D interpretiran je i 2D profil na kojem se vide lateralne promjene unutar odlagališta. Nešto veća brzina  $V_s$  zamjetna je prema rubu odlagališne kazete  $V_s=90-105$  m/s, dok u pravcu središta kazete brzine u tijelu odlagališta iznose  $V_s=85-95$  m/s. Za dani seizmički presjek brzina širenja posmičnih valova, očekuje se intenzivnije slijeganje središnjeg dijela kazete, zbog čega se može pojaviti problem odvodnje oborinskih voda s pokrovnog sloja odlagališne kazete. Podina odlagališta jasno je indicirana s brzinama S valova  $V_s=180-220$  m/s.

Kompresijski P valovi snimljeni refrakcijskom tomografijom prikazani su na Slici 5. Također je identificirana visina odlagališne kazete koja iznosi oko 10 m, s refraktorom u podini koji ima brzine  $V_p > 360$  m/s. Rubni uvjeti čvršćeg materijala na granici kazete predstavljaju neku vrstu refraktora, te je identificirana debljina prividno manja. Obje metode (MASW i RF) potvrđuju da je odloženi materijal boljih karakteristika u rubnom dijelu kazete, a to odgovara navodima iz dokumentacije o sanaciji odlagališta s izvođenjem bočnih nasipa.



Slika 5. Profil brzina širenja seizmičkih P valova kroz odlagalište Knežinec ostvaren refrakcijskom tomografijom (RF).

## 8. MJERENJE MIKROSEIZMIČKOG NEMIRA

Metoda mjerenja mikrosezmičkog nemira, tzv. HVSR metoda (engl. Horizontal-to-Vertical Spectral Ratio), u posljednja dva desetljeća pokazala se kao brza i jednostavna metoda za istraživanje odziva tla, tj. za određivanje rezonantne vlastite (osnovne) frekvencije tla i faktora amplifikacije. HVSR metoda pogodna je za procjenu odziva tla u seizmički neaktivnim područjima.

Mikroseizmički nemir može se definirati kao stalno podrhtavanje uzrokovano prirodnim (vjetar, oceanski valovi, daleki potresi, ciklone i anticiklone) i umjetnim (promet, industrijski strojevi) izvorima. Relativno niske frekvencije (0.1 do  $< 1$  Hz) prirodnog su porijekla (engl. microseism) – tzv. daleki izvori, dok više frekvencije (0.5

do  $> 10$  Hz) imaju svoje porijeklo od ljudske aktivnosti (engl. microtremor) – tzv. bliski izvori. Valno polje koje uzrokuje pojavu mikrosezmičkog nemira (prirodni ili umjetni) može se objasniti pomoću prostornih (P-longitudinalni i S-transverzalni) i površinskih (R-Rayleigh i L-Love) valova. Nakamura (1989) objašnjava mikrosezmički nemir rezonancijom prostornih valova S valova, dok Bard (1998) i Bonnefoy-Claudet et al. (2006) objašnjavaju to pomoću površinskih valova, tj. da je frekventnom ovisnošću eliptičnosti Rayleighevih valova.

Nakamura (1989) definira rezonantni amplitudni HVSR vrh  $A(f)$  kao spektralni omjera horizontalnih komponenti (NS i EW) i vertikalne komponente (V) kao:

$$A(f) = HVSR(f) = \frac{\sqrt{F_{NS}(f) \times F_{EW}(f)}}{F_V} \quad (5)$$



Amplituda  $A(f)$  ovisna je o vlastitoj frekvenciji osciliranja sedimenata tla i pokazuje kolika je amplifikacija amplitude titranja površinskog sloja u odnosu na osnovnu stijenu. Amplituda je ovisna o impedanciji tla između osnovne stijene i površinskih sedimenata tla.

$$A_0 = C = \frac{V_{bedrock} \cdot \rho_{bedrock}}{V_{surface} \cdot \rho_{surface}} \quad (6)$$

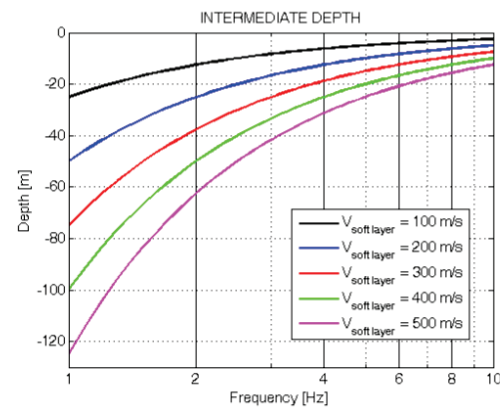
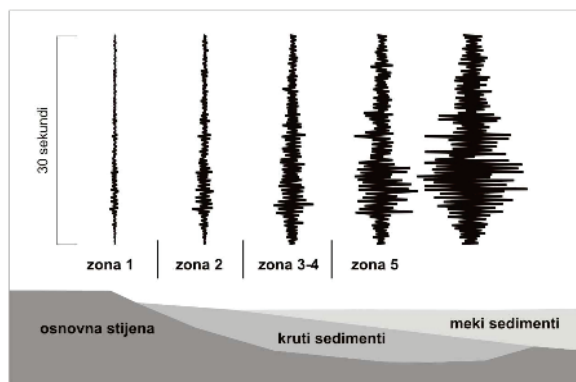
Impedancija tla je otpor titranju čestice tla ili stijene (Aki et al., 2009) i definira se kao umnožak gustoće tla i brzine širenja transverzalnih valova.

Pojava rezonancije događa se prilikom širenja seizmičkog vala u gornje slojeve tla ili stijena pri čemu dolazi do pojave reverberacije seizmičkog vala. Maksimum rezonancije događa za valove čije su valne duljine četiri puta debljine ( $h$ ) sloja u kojem je seizmički val zarobljen. Za transverzalne valove ( $V_s$ ), frekvencija koja je najviše amplificirana, tj. vlastita ili rezonantna frekvencija  $f_0$  može se definirati:

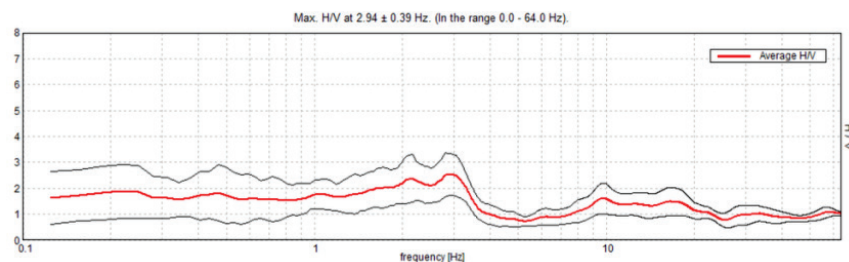
$$f_0 = \frac{V_s}{4h} \quad (7)$$

Osnovna priprema podataka i računanje HVSR – spektara napravljeni su računalnim programom Grilla (Micromed S.p.A., Mogliano veneto, Italija). Najprije su izmjereni vremenski nizovi brzine osciliranja tla razdijeljeni u prozore trajanja 20 sekundi, te su uklonjeni oni prozori koji su tijekom mjerenja bili kontaminirani jakim tranzijentima. Zatim su za svaki prozor izračunati HVSR spektri kao omjer srednjaka Fourierovih spektara dvije horizontalne komponente, te Fourierovog spektra vertikalne komponente. Ti su spektri usrednjeni, te naknadno izglađeni Konno-Ohmachi filtrom.

Spektralne karakteristike mikrosezmičkog nemira se mijenjaju blizu, uzduž i poprijeko rasjednih zona, lateralnih geoloških promjena, utjecaja šupljina i anomalija površinskih slojeva. Rezultati mjerenja prikazani su na Slikama 7. – 9.



Slika 6. Lijevo: amplifikacija seizmičke pobude od osnovne stijene do površinskih slojeva, vidi izraz (6), Desno: procjena dubine mekih sedimenata iznad osnovne stijene, izraz (7).

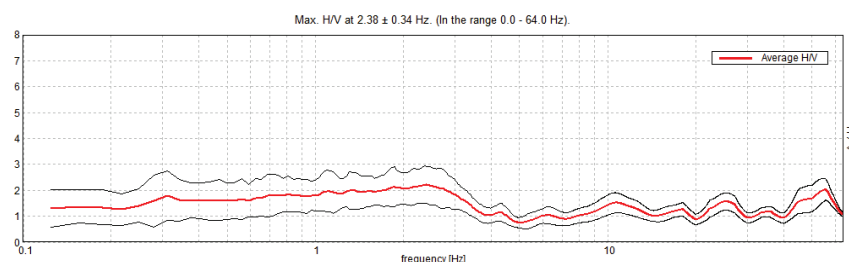


Slika 7. MT1 – mjerenje HVSR-a izvan tijela odlagališta (položaj MT-1)

$F_0 = 2.94$  Hz (osnovna frekvencija tla iznad laporovite podine aluvijalnog bazena, "bedrock")

$A_0 = 2.75$  (amplifikacija tla)

$H \approx 17 - 26$  m (dubina sedimenata iznad bedrocka) uz  $V_s \approx 200 - 300$  m/s



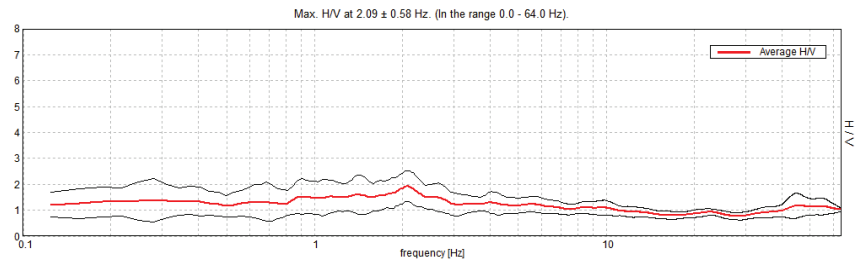
Slika 8. MT2 – mjerenje HVSR-a na tijelu odlagališta – (položaj MT-2)

$F_0 = 2.38$  Hz (osnovna frekvencija tijelo odlagališta + sedimenti iznad bedrocka)

$A_0 = 2.2$  (tijelo odlagališta deamplificira – prigušuje seizmički val)

$H \approx 21 - 32$  m (dubina do bedrocka – tijelo odlagališta + sedimenti) uz  $V_s \approx 200 - 300$  m/s

Usporedbom sa MT-1, dubina do bedrocka je povećana za debljinu tijela odlagališta.

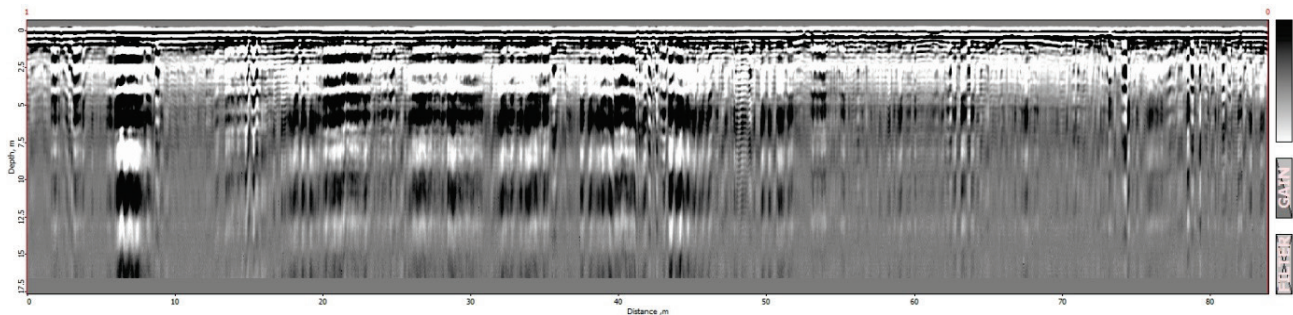


Slika 9. MT3 – mjerenje HVSR-a na tijelu odlagališta – (položaj MT-3)

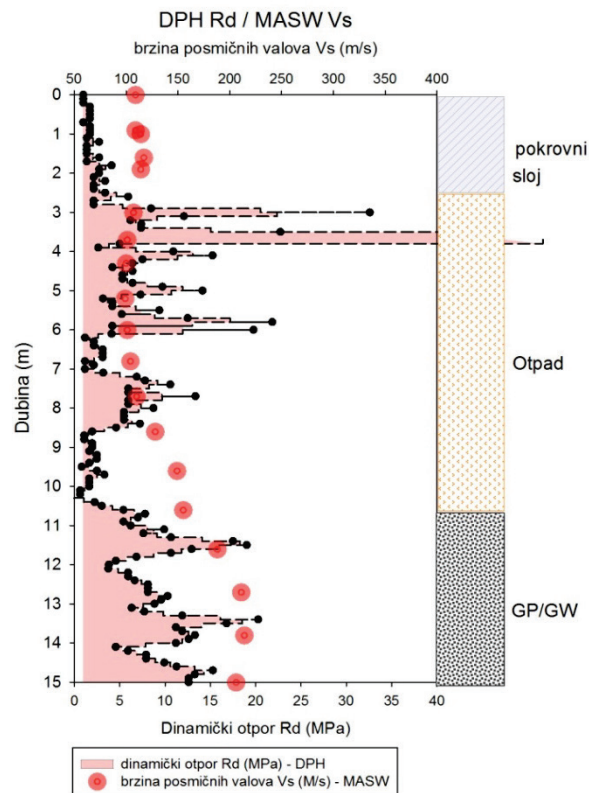
$F_0 = 2.09$  Hz (osnovna frekvencija tijelo odlagališta + sedimenti iznad bedrocka)

$A_0 = 2.0$  (tijelo odlagališta deamplificira – prigušuje seizmički val)

$H \approx 23 - 36$  m (dubina do bedrocka – tijelo odlagališta + sedimenti) uz  $V_s \approx 200 - 300$  m/s



Slika 10. Georadarski radiogram snimljen usporedno s ostalim geofizičkim profilima.



Slika 11. Litološki profil ostvaren MASW i DPH ispitivanjem.

## 9. GEORADARSKO PROFILIRANJE

Osnovni princip georadarskog profiliranja je identificiranje geofizičkih anomalija, odnosno utvrđivanje prostora s promijenjenim fizikalnim svojstvima (različite vrste materijala). Pri tome anomalija može biti bilo kakvog oblika. I georadarska mjerena imaju problem višeznačnosti kao i druge geofizičke metode. Iz tog razloga se ponovo ističe potreba za iskustvom i poznavanjem mjerne opreme (Brezigar et al., 1994/95). Ukratko, metoda se temelji na penetraciji kratkih visoko frekventnih elektromagnetskih (radio, EM) valova frekvencije 10 do 1000 MHz koji se odašilju u tlo, šire do anomalije gdje se djelomično reflektiraju i vraćaju na prijemnu antenu. Način interpretacije i obrade podataka sličan je seizmičkoj refleksiji, s razlikom u izvoru, fizikalnoj prirodi i frekvenciji uzorkovanja. Reflektirani EM val na radiogramu se vidi kao refleks.

Iz priloženog radiograma na Slici 10. jasno je vidljivo da otpadni materijal izaziva jako prigušenje radiovalova, s nešto jasnije razlučivom granicom pokrovnog sloja i tijela odlagališta.

## 10. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

Ostvareni rezultati geofizičkih istraživanja na prostoru odlagališta podudarni su s dostupnom arhivskom dokumentacijom. Geofizičkim mjerenjima ostvaren je uvid u građu odlagališne kazete s visokom rezolucijom. Geoelektrični profil prikazan na Slici 3. izvrsno ocrta profil odlagališne kazete.

Slika 11. prikazuje 1D profil krutosti odlagališta, te služi za proračune slijeganja, a može se koristiti i u svrhu određivanja konsolidacije odlagališta ukoliko se mjerenja provode u vremenskim razmacima u kojim se mogu bilježiti konsolidacijske promjene (Counoulos et al., 1997; Edgers et al., 1992; Edil et al., 1990).

Određivanje deformacijskih modula iz podataka geofizičkih mjerenja i rezultata dinamičkog sondiranja zahtijeva posebnu elaboraciju i izvan je opsega ovog rada.

## 11. ZAKLJUČAK

Značaj primjene geofizičkih metoda usmjeren je određivanju fizikalno-mehaničkih parametara ispitivanih materijala. Ti su parametri vrlo važni za kvalitetno funkcioniranje građevina odlagališta. Izložena primjena istraživanja geofizičkim metodama u inženjerskoj praksi nastavak je serije stručnih i znanstvenih radova iz svijeta na temu istraživanja odlagališta otpada (Miller et al. 1999).

Rezultati ostvareni električnom tomografijom (ERT) daju uvid u geometriju odlagališta. Zaključuje se da se odlagališni materijal po otpornosti bitno razlikuje od prirodnih materijala u ležištu, a metoda ocjenjuje kao podesna za istraživanje odlagališta. Seizmičkim mjerenjima također su dobiveni rezultati koji odgovaraju dokumentiranim podacima o odlagalištu. Brzina širenja posmičnih seizmičkih valova izravna je slika deformacijskih karakteristika materijala. Izmjereni profil odgovara dubinskom zalijeganju tijela odlagališta. Zaključuje se da je MASW seizmička metoda podesna za istraživanja

odlagališta. Rezultati mjerenja mikrosezmičkog nemira relativno dobro ocrtavaju granice osnovne podloge, odnosno podinu aluvijalnog bazena koja se naglo produbljuje u smjeru sjevera.

Precizna predviđanja slijeganja odlagališta omogućuju upravi kontrolu i po potrebi prevenciju potencijalnih oštećenja na odlagališnim objektima i infrastrukturi, te karakterizaciju dugoročne namjene površina zatvorenog odlagališta. Kao nastavak istraživanja ističe se potreba za prikupljanjem što većeg broja prikazanih mjerenja sa što više dokumentiranih lokacija, a radi uspostave korelacijskih odnosa s mjerenjima stvarnih in-situ deformacijskih karakteristika deponiranog materijala.

## 12. LITERATURA

Aki, K., Richards, P.G., 2009. Quantitative Seismology. University Science Book, California.

Bard, P.-Y., 1998. Microtremor measurements: A tool for site effect estimation? Proceeding of the Second International Symposium on the Effects of Surface Geology on Seismic Motion. Yokohama, Japan, 3. pp. 1251-1279.

Bonnefoy-Claudet, S., Cornou, C., Bard, P.-Y., Cotton, F., Moczo, P., Kristek, J., Fäh, D., 2006. H/V ratio: a tool for site effects evaluation. Results from 1-D noise simulations, Geophysical Journal International., vol. 167, pp. 827-837

Brezigar, A., Tomšić, B., Štern, J., Georadar - visokoločljiva geofizikalna elektromagnetna naprava, Geologija 37, 38, Ljubljana (1994/95), 437-458.

Butcher, A. P., McElmeel, K., Powell J.J.M., Dynamic probing and its use in clay soils, Conference proceedings, Craig, C., "Advances in site investigation practice", Thomas Telford Publishing, London (1996), 383 - 393.

Cope, M., Dynamic probe theory revisited – effective interpretation of dynamic test results, Formerly of Geotek Services Limited, Auckland New Zeland (2011)

Counoulos, D.G., and Koryalos, T.P. (1997). Prediction of attenuation of landfill settlement rates with time. Proc. 14th Int. Conf. on Soil Mechanics and Foundation Engineering, ISSMFE, Hamburg, Vol. 3, 1807-1811.

Đorđević, R., Studija o utjecaju na okoliš odlagališta otpada u Knegincu Gornjem, Dvokut ECRO, Zagreb (2002).

Edgers, L., Noble, J.J., and Williams, E. (1992). A biologic model for long-term settlement in landfills. Environmental Geotechnology, M.A. Usmen and Y.B. Acar, eds., Balkema, 177-184.

Edil, T.B., Ranguette, V.J., and Wuellner, W.W. (1990). Settlement of municipal refuse, Geoethnics of waste fills - Theory and practice. A. Landva and D. Knowles, eds., ASTM STP 1070, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 225-239.

Foti, S., 2000, Multistation methods for geotechnical characterization using surface waves: PhD thesis, Politecnico di Torino, Italy.

Grisolia, M., Napoleoni, Q. (1996). Geotechnical characterization of municipal solid waste: Choice of design parameters, Environmental Geotechnics, Kamon (ed.), Balkema, 641-646.

HRN EN ISO 22476-2:2008, Geotehničko istraživanje i ispitivanje - Terensko ispitivanje - 2. dio: Dinamička penetracija.

HRN EN ISO 22476-2:2005/A1:2011, Geotehničko istraživanje i ispitivanje - Terensko ispitivanje - 2. dio: Dinamička penetracija - amandman.

Kovačević, M.S., Maričić, D. Gazdek, M., Application of geophysical investigations in underground engineering, Tehnički vjesnik 20, 6(2013), 1111-1117.

Loke, M.H., Barker, R.D., Least-squares inversion of apparent resistivity pseudosections by a quasi Newton method, Geophysical Prospecting. 44, (1996) 131-152.

McDowell, P. W. et al. Geophysics in engineering investigation. CIRIA C562, Westminster, London, 2002.

Miller, R.D., Xia, J., Park, C.B., and Ivanov, J., Multichannel analysis of surface waves to map bedrock: The Leading Edge, v. 18, no. 12, 1999.

Nakamura, Y., 1989. A method for dynamic characteristics estimation of subsurface using microtremor on the ground surface. Quarterly Report Railway Tech. Res. Inst., vol. 30-1, pp. 25-30.

Park, C.B.; Miller, R.D.; Xia, J.: Multichannel analysis of surface waves, Geophysics 64 (1999) 3, 800-808.

Puech, A.; Rivoallan, X.; Cherel, L.: The use of surface waves in the characterisation of seabed sediments: development of a MASW system for offshore applications, Brest, France.  
>[http://www.ifremer.fr/dtmsi/colloques/seatech04/xlurton/B3\\_Geotechnics/Puech\\_2.pdf](http://www.ifremer.fr/dtmsi/colloques/seatech04/xlurton/B3_Geotechnics/Puech_2.pdf)>, 30.08.2010.

Sowers, G.F. (1968)., Foundation problems in sanitary land fills, Journal of Sanitary Engineering Division, Proc. ASCE, Vol. 94. SA1, 103-116.

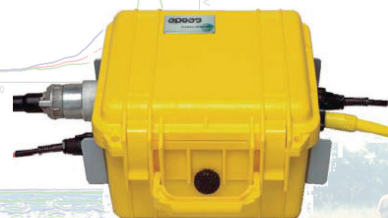
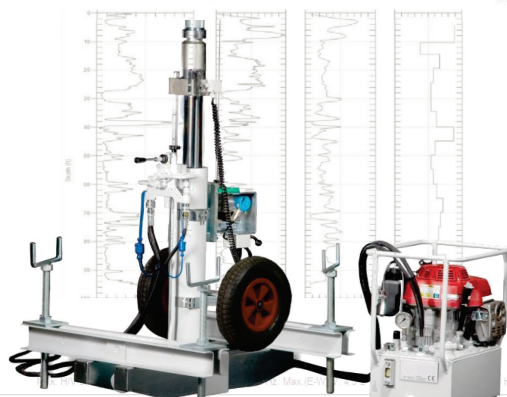
Terzaghi, K., Peck, R.B., Soil Mechanics in Engineering Practice, 1st Edition, John Wiley and Sons, New York, 1948.

The Council of the European Union, Council directive 99/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste.



# ZAVOD ZA GEOTEHNIKU

## GEOFIZIČKO-GEOTEHNIČKI ISTRAŽNI RADovi



### GEOFIZIČKI ISTRAŽNI RADovi

- Geoelektrična istraživanja (sondiranje, profiliranje, tomografija)
- Seizmička refrakcija (P i S valovi)
- Višekanalna analiza površinskih valova (MASW)
- Seizmička karotaža
- Seizmički efekti miniranja
- Mikrotremor
- Georadar



### GEOTEHNIČKI ISTRAŽNI RADovi

- Istražno bušenje u svim vrstama tla i stijena
- Statički penetracijski test (CPT, CPTU, SCPT)
- Standardni penetracijski test (SPT)
- Bušenje, ugradnja i pokusno crpljenje zdenaca i piezometara
- Izrada geotehničke dokumentacije (izvješća, elaborati, projekti)
- Geotehnički nadzor i savjetovanje

## UPUTE AUTORIMA

Časopis inženjerstva okoliša objavljuje znanstvene i stručne radove te ostale priloge iz interdisciplinarnog područja inženjerstva okoliša. Znanstvena tematika časopisa uključuje geoinženjerstvo, upravljanje vodnim resursima, tehničke aspekte zaštite okoliša i srodna područja. Radovi se prihvaćaju za objavljivanje nakon pozitivne recenzije te se kategoriziraju kao izvorni znanstveni radovi, prethodna priopćenja, pregledni radovi ili stručni radovi.

Časopis objavljuje radove na hrvatskom ili engleskom jeziku. Naslov rada, sažetak i ključne riječi pišu se na hrvatskom i engleskom jeziku.

Časopis izlazi dva puta godišnje. Tiskanje rada se ne naplaćuje. Opseg rada u pravilu nije ograničen, ali preporuka je da sa svim priložima ne bude veći od 15 stranica A4 formata jednostrukog proreda.

Prilozi se tiskaju u greyscale formatu (sivo) i autori o tome trebaju voditi računa prilikom pripreme rukopisa. Ipak, autori mogu u dogovoru s uredništvom pripremiti i priloge u boji kada smatraju da je to neophodno za razumijevanje prikazanog. Prilozi u boji odobreni od strane uredništva dodatno se ne naplaćuju.

Dostava rada u postupak recenzije podrazumijeva da rad nije prethodno objavljen te da nije u postupku recenzije u drugom časopisu. Autor je odgovoran za sadržaj rada te za dobivanje mogućih suglasnosti vezanih za objavljivanje pojedinih podataka.

Prva stranica rada treba sadržavati naslov rada, imena autora, institucije zaposlenja i e-mail adrese autora, sažetak i ključne riječi. Preporuka je da naslov rada bude ilustrativan te da jasno odražava sadržaj rada. Ako naslov rada sadrži lokalne nazive tada treba navesti i opće prepoznatljivo ime šire regije. Sažetak rada treba sadržavati najviše 300 riječi, a ključne riječi 4 do 6 pojmova. Ako niti jedan od autora nije naveden kao vodeći, uredništvo će kontaktirati isključivo s prvim navedenim autorom.

Autori dostavljaju rad elektroničkom poštom na e-mail adresu: **casopis@gfv.hr**. Rad treba biti pripremljen u Microsoft Wordu, na A4 formatu stranice, s marginama od 25mm i proredom 1.5, u jednom stupcu s obostranim poravnanjem. Tekst

se piše u Arial ili Calibri fontu veličine 10pt, a stranice imaju automatsku numeraciju u desnom donjem kutu. Ovisno o sadržaju tekst se dijeli u nekoliko poglavlja čiji naslovi su pisani podebljano veličine 12pt i poravnani ulijevo. Rad se piše u trećem licu jednine i mora biti terminološki usklađen s važećim zakonskim propisima i međunarodnim sustavom jedinica (SI). Sve jednadžbe moraju biti numerirane, a tablice i slikovni prilozi numerirani s naslovom i uključeni na odgovarajuće mjesto u članku. Svi slikovni prilozi (crteži, dijagrami, fotografije) trebaju biti pripremljeni za grafičku reprodukciju s minimalnom rezolucijom od 300 dpi i treba ih dostaviti u zasebnoj mapi.

Prilikom **citiranja radova u tekstu** navode se samo ranije objavljeni radovi. Ako autori smatraju potrebnim, tada se u radu mogu navesti i osobne komunikacije i neobjavljeni radovi, ali na prikladan način kao dio teksta ili u zahvalama na kraju rada. **Popis literature (References)** sadrži abecedni popis objavljenih radova citiranih u tekstu. Koristi se harvardski stil citiranja literature i popisa referenci.

U slučaju prihvaćanja rada za objavu autori imaju obavezu uskladiti rad s uputama recenzenta/uredništva. Ako autori ne prihvate primjedbe recenzenta/uredništva ili ako ne vrate ispravljenu verziju rada u roku od tri mjeseca, uredništvo će smatrati da su autori povukli rad iz procedure te da ga ne žele objaviti.

Autori će rad u obliku u kojem će biti objavljen prije same objave dobiti na uvid i završnu provjeru.

Rad koji je prošao sve faze pripreme teksta, najprije se objavljuje online, a nakon toga i u tiskanom izdanju. Autori dobivaju separat u .pdf obliku i jedan primjerak časopisa u kojem je rad objavljen.

## INSTRUCTIONS FOR AUTHORS

The Environmental Engineering Journal publishes scientific and technical papers and other articles in the interdisciplinary area of environmental engineering. The scientific topics covered by the magazine include geo-engineering, water resources management, technical aspects of environmental protection and similar areas. Papers are accepted for publication after they have received a positive review and are categorized as an original scientific paper, previous announcement, review paper or technical paper.

The journal publishes papers in Croatian or English. The title of the paper, the abstract and keywords are written in both Croatian and English.

The journal is published biannually. There are no charges for printing the paper. As a rule, the length of the paper is not limited. However, it is recommended that it should not be longer than 15 single-spaced A-4 pages, all figures included.

Figures are printed in greyscale, and authors should take it into account when preparing their manuscript. However, authors may, in agreement with the editorial board, prepare figures in colour when they deem it necessary for the understanding of what the figure shows. The figures in colour approved by the editorial board will not be additionally charged.

When a paper is submitted for review, this implies that the paper has not been previously published or that it is not being reviewed by another journal. The author is responsible for the content of the paper and for obtaining consent, where applicable, to publish particular data.

The first page should contain the title of the paper, the authors' names, the institution of employment, the authors' email addresses, the abstract and keywords. It is recommended that the title of the paper should be illustrative and clearly reflect the content of the paper. If the title contains local names, then a generally recognizable name in a wider region should be included. The abstract should not exceed 300 words, and there should be 4 to 6 keywords. If none of the authors has been specified as lead author, the editors will exclusively contact the first mentioned author.

Authors should submit their paper by e-mail to: [casopis@gfv.hr](mailto:casopis@gfv.hr). The paper should be prepared in Microsoft Word in A4 page format, with 25mm margins and 1.5 line spacing, in one column aligned to both sides. The text should be written in 10pt Arial or Calibri, and the pages should have automatic numbering in the bottom right corner. Depending on the content, the text should be divided into several sections whose headings are in 12 pt bold and aligned to the left. The paper should be written in the third person singular and has to be terminologically harmonized with legal regulations in force and the international system of units (SI). All equations have to be numbered; tables and figures should also be numbered with a heading and inserted in the appropriate place in the article. All figures (images, diagrams, photographs) have to be prepared for graphic reproduction at a minimum resolution of 300 dpi and submitted in a separate map.

When **citing papers in the text**, only previously published papers should be mentioned. If authors consider it necessary, personal communication and unpublished papers may be cited in the paper, but in an appropriate manner, either as part of the text or in acknowledgements at the end of the paper. **References** include an alphabetical list of published papers that have been cited in the text. The Harvard citation and referencing style should be used.

If the paper is accepted for publication, the authors are obliged to harmonize the paper with the instructions given by the reviewers/editors. If the authors do not accept the reviewers'/editors' remarks or if they do not submit the corrected version of the paper within three months, the editorial board will deem that the authors have withdrawn their paper from the procedure and no longer wish to have it published.

Prior to its publication, the authors will receive the paper for inspection and final revision.

The paper which has been through all the phases of text preparation will first be published online, and then in the printed edition. Authors will receive a separate in pdf format as well as one copy of the journal in which the paper was

# INŽENJERSTVO OKOLIŠA

Godište / Volume 1 – Broj / Number 2 – Prosinac / December 2014

## SADRŽAJ / CONTENT

### Znanstveni radovi / Scientific papers

Aleksandra Anić Vučinić, Dinko Vujević, Vitomir Premur, Ivana Melnjak,  
Dario Canjuga **67-76**  
**ZBRINJAVANJE NEMETALNE KOMPONENTE TISKANIH PLOČICA**  
***DISPOSAL OF NON-METALIC COMPONENTS OF PRINTED CIRCUIT BOARDS***

Anita Štrkalj, Zoran Glavaš, Krešimir Maldini **77-79**  
**STATIČKO I DINAMIČKO UKLANJANJE BAKROVIH (II) IONA POMOĆU**  
**LJEVAONIČKOG OTPADA**  
***STATIC AND DYNAMIC REMOVAL OF COPPER (II) IONS BY FOUNDRY WASTE***

Nikola Bilandžija **81-87**  
**PERSPEKTIVA I POTENCIJAL KORIŠTENJA KULTURE MISCANTHUS X**  
**GIGANTEUS U REPUBLICI HRVATSKOJ**  
***PERSPECTIVE AND POTENTIAL USE OF MISCANTHUS X GIGANTEUS CULTURE IN CROATIA***

Merica Pletikosić **89-93**  
**DOPRINOS KORIŠTENJA KOMINE U SMANJENJU EMISIJE STAKLENIČKIH**  
**PLINOVA**  
***CONTRIBUTION TO THE USAGE OF POMACE IN GREENHOUSE GASES REDUCTION***

### Stručni radovi / Technical papers

Andreja Hublin, Mirjana Čurlin **95-101**  
**PRIMJENA INTEGRIRANIH TEHNOLOGIJA ZA SMANJENJE OTPADA, UŠTEDU ENERGIJE I SMANJENJE**  
**EMISIJE STAKLENIČKIH PLINOVA U POLJOPRIVREDNO-PREHRAMBENOM SEKTORU**  
***APPLICATION OF INTEGRATED TECHNOLOGIES FOR WASTE MINIMIZATION, ENERGY SAVING AND***  
***GREENHOUSE GASES EMISSION REDUCTION IN AGRO-FOOD SECTOR***

Stjepan Strelec, Kristijan Grabar, Mario Gazdek, Miljenko Špiranec,  
Davor Stanko, Jasmin Jug **103-112**  
**GEOFIZIČKO – GEOTEHNIČKO ISTRAŽIVANJE ODLAGALIŠTA OTPADA**  
***GEOPHYSICAL – GEOTECHNICAL LANDFILL SITE INVESTIGATION***