

KORIŠTENJE MULJA S UREĐAJA ZA PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA U BETONSKOJ INDUSTRIJI

AUTORI: **Dražen Vouk, Domagoj Nakić,
Nina Štirmer, Marijana Serdar**



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAĐEVINSKI FAKULTET



KORIŠTENJE MULJA S UREĐAJA ZA PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA U BETONSKOJ INDUSTRiji

AUTORI:

Dr. sc. Dražen Vouk

Docent, Građevinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Domagoj Nakić

Doktorand, Građevinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Dr. sc. Nina Štirmer

Izvanredni profesorica, Građevinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Dr. sc. Marijana Serdar

Poslijedoktorand, Građevinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu

NAKLADNIK: Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet, Kačićeva 26, Zagreb

ZА NAKLADNIKA: prof. dr. sc. Neven Kuspilić, dipl.ing.građ.

UREDNIK: doc. dr. sc. Dražen Vouk, dipl.ing.građ.

TISAK: ITG d.o.o., Zagreb

CIP zapis je dostupan u računalnome katalogu

Nacionalne i sveučilišne knjižnice u Zagrebu pod brojem 000912868.

ISBN 978-953-6272-80-8

Napomena:

Ova publikacija je tiskana za potrebe održavanja 1. radionice u sklopu uspostavnog istraživačkog projekta 7927: Reuse of sewage sludge in concrete industry – from microstructure to innovative construction products (akronim projekta: RESCUE) kojeg financira Hrvatska zaklada za znanost.

Zagreb, rujan 2015.

KRATICE:

Al	- aluminij
As	- arsen
Ca	- kalcij
Cd	- kadmij
C₃A	- trikalcijev aluminat
ES	- ekvivalent stanovnik
EU	- Europska unija
FA	- leteći pepeo (engl. fly ash)
Fe	- željezo
g	- gram
Hg	- živa
ISSA	- pepeo dobiven spaljivanjem mulja (engl. incinerated sewage sludge ash)
kcal	- kilokalorija
kWh	- kilovatsat
mil.	- milijun
MJ	- megadžul
Mo	- molibden
P	- fosfor
Pb	- olovo
Se	- selen
Sb	- antimon
Si	- silicij
ST	- suha tvar
t	- tona
UPOV	- uređaj za pročišćavanje otpadnih voda

1. Uvod

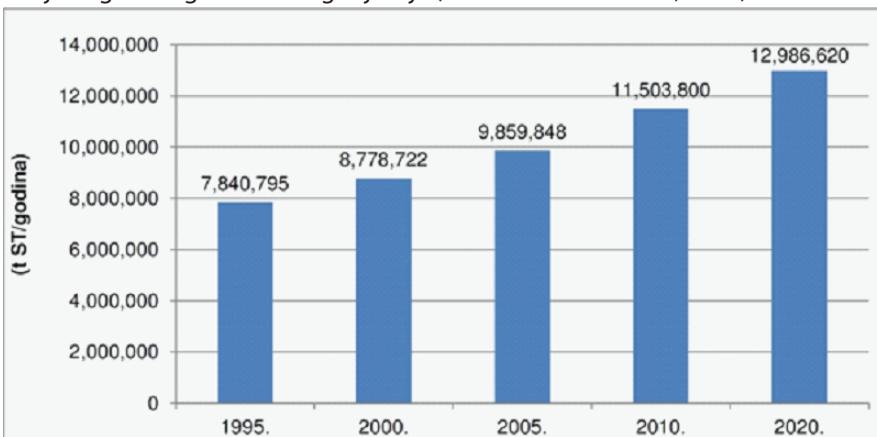
Otpad je neizbjegljiva posljedica ljudske aktivnosti. Osnovni problem vezan je uz činjenicu da pojedine otpadne tvari zagađuju okoliš. Na svjetskoj razini posljednjih je godina proizvodnja otpada nastalog ljudskim djelovanjem postala alarmantna. Problematika adekvatnog zbrinjavanja otpada i u Hrvatskoj sve više dobiva na značaju. Najveće brige vezane su uz zbrinjavanje komunalnog otpada kojeg se u količinskom smislu najviše generira. Intenzivniji industrijski razvoj prati i generiranje većih količina industrijskog otpada. Određene količine otpadne tvari generiraju se u gotovo svim oblicima ljudskog djelovanja. Značajne količine otpada nastaju čak i u slučaju pozitivnog ljudskog djelovanja na okoliš, primjerice kroz pročišćavanje otpadnih voda.

Pročišćavanje otpadnih voda i zbrinjavanje sporednih proizvoda koji pritom nastaju postalo je vrlo aktualan problem na svjetskoj razini, naročito tijekom posljednjih 15-ak godina. Izgradnja uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV) dovela je do novog problema – nastanka značajnih količina mulja u postupcima obrade otpadnih voda. U postupku pročišćavanja otpadnih voda kao sporedni proizvod svakog tehnološkog generiraju se određene količine mulja (prvenstveno kroz izdvajanje mulja iz primarnih i naknadnih taložnika). Generirani primarni mulj (iz prethodnog taložnika) i biološki mulj (iz naknadnih taložnika) potrebno je adekvatno obraditi na samom UPOV-u i zbrinuti u okoliš u skladu sa zakonskom regulativom. Prema dostupnim podacima, svaka osoba proizvodi 35 do 85 g ST/ES·dan (Jamshidi i dr., 2011). U Hrvatskoj se prema podacima dostupnim s postojećih UPOV-a ta vrijednost kreće oko 50 do 55 g ST/ES·dan.

Mulj koji se generira na UPOV-ima nastaje kao sporedni proizvod akumulacije krute tvari tijekom fizikalnih (taloženje), bioloških (mikrobiološka aktivnost) i hemijskih procesa (koagulacija, flokulacija). Mulj je složenog sastava i predstavlja mješavinu organskih i anorganskih tvari raspršenih u vodi, a može sadržavati i patogene mikroorganizme, parazite, virus te brojne potencijalno toksične elemente i spojeve (teške metale i dr.).

U zemljama u razvoju, uz sve intenzivniju izgradnju UPOV-a, nastanak mulja kao sporednog proizvoda pročišćavanja otpadnih voda konstantno se povećava (Jamsihidi i dr., 2011). Procjene o rastu godišnje proizvodnje mulja s UPOV-a na razini EU 27 dane su na Slika 1 slici 1. Isti je problem danas prisutan i u Hrvatskoj.

Potrebno je istaknuti da se projekti izgradnje UPOV-a, u kojima nije riješeno konačno zbrinjavanje mulja, ne mogu smatrati potpunim, jer ne obuhvaćaju tehnološka rješenja i troškove koji su s tim povezani. Shodno rečenom, učinkovitost sustava javne odvodnje i cijena pročišćavanja otpadnih voda (iskazana jedinično po ekvivalent stanovniku ili kroz volumen otpadne vode), ne može se zasnovati samo na troškovima nastalim unutar kruga UPOV-a, već na ukupnim troškovima do konačnog zbrinjavanja mulja. Troškovi obrade i zbrinjavanja mulja nisu zanemarivi te kod UPOV-a veličine od 5.000 do 200.000 ES, iznose približno 50% ukupnih troškova poslovanja (Nowak i dr., 2003), a u određenim okolnostima (odvoz i zbrinjavanje na većim udaljenostima) mogu biti i znatno veći uz povećanje negativnog sociološkog utjecaja (Kocks Consult GmbH, 2010).



Slika 1: Procjena kretanja godišnje proizvodnje mulja s UPOV-a na razini EU-27 (Milieu Ltd, 2010)

Tablica 1: Generiranje ISSA i mulja s UPOV-a na svjetskoj razini

Država/regija	Godišnja količina	Izvor
EU/Sjeverna Amerika (ISSA)	$1,2 \times 10^6$ t	Cyr i dr. (2007)
Japan (ISSA)	$0,5 \times 10^6$ t	Murakami i dr. (2009)
SAD (mulji)	$7,0 \times 10^6$ t	Anderson (2002)
EU (mulji)	$10,0 \times 10^6$ t	Anderson (2002)

Prikladno gospodarenje muljem izazov je za sva komunalna poduzeća i ostale dionike koja se bave odvodnjom i pročišćavanjem otpadnih voda. Odlaganje mulja s UPOV-a skup je i ekološki osjetljiv postupak s kojim se muče gotovo sve razvijene zemlje. Dosadašnja praksa nudi više mogućih rješenja zbrinjavanja mulja kao sporednog proizvoda pročišćavanja otpadnih voda (Vouk i dr., 2014):

1. odlaganje (na odlagališta ili u prošlosti odlaganje u more koje je danas uglavnom zabranjeno)
2. korištenje u poljoprivredi
3. poboljšanje lošeg temeljnog tla i zapunjavanje rovova
4. spaljivanje i daljnje gospodarenje pepelom.

Tradicionalni postupci odlaganja mulja s UPOV-a rasprostiranjem na prostranim zemljиштима ili u površinskim vodnim tijelima (mora i dr.) su zabranjeni ili se sve više ograničavaju s implementacijom novih legislativa koje idu u smjeru zaštite okoliša i održivog razvoja.

S obzirom na značajne količine mulja koji svakodnevno nastaje, većinom od spomenutih rješenja nije moguće zbrinuti cijelokupan mulj čije se količine svakodnevno povećavaju zahvaljujući sve većem broju UPOV-a. Mnoga komunalna poduzeća investirala su stoga u postrojenja za sušenje svježeg mulja u kojima se iz mulja uklanja veliki udio vode čime se ukupni volumen mulja značajno smanjuje te se dobiva produkt koji je biološki stabilan i uglavnom bez neugodnih mirisa. Značajna kalorijska vrijednost sušenog mulja (8293 J/g ili 1990 kcal/kg) rezultirala je razmatranjem mogućnosti njegova dalnjeg spaljivanja, ali u nekim istraživanjima otišlo se i korak dalje te se analizirala mogućnost primjene takvog mulja kao alternativnog goriva. Toplina i energija dobivena takvim procesima izgaranja osušenog mulja s razlogom se može smatrati obnovljivim izvorom energije (Husillos Rodriguez i dr., 2013). U posljednje vrijeme sve značajniju ulogu na svjetskoj razini poprima upravo spaljivanje mulja i korištenje dobivenog pepela u raznim područjima.

Na svjetskoj razini prema aktualnim procjenama godišnje nastaje oko 1,7 milijuna tona pepela dobivenog spaljivanjem mulja (ISSA, engl. incinerated sewage sludge ash) i vrlo je vjerojatno da će ta brojka u budućnosti još rasti (Donatello i Cheeseman, 2013). Proizvodnja mulja na godišnjoj razini na području Europske unije (EU) za 2020. godinu procijenjena je na više od 13 mil. t ST/godišnje (Leonard, 2011).

Odabir optimalnog postupka obrade mulja na UPOV-u ovisi između ostalog i o cijelokupnom postupku zbrinjavanja pa je već kod izgradnje uređaja to nužno uzeti u obzir. Pojedine analize (Kocks Consult GmbH, 2010), nakon cijelovite raščlambe različitih rješenja, a uzimajući u obzir i troškove zaštite okoliša, zaključuju kako bi postupak termičke obrade bio prihvatljivi koncept konačne obrade mulja na UPOV-ima većeg kapaciteta. Termičkom obradom (spaljivanjem) mulja se u značajnoj mjeri olakšava daljnje gospodarenje muljevima, prije svega zahvaljujući značajno smanjenoj masi i volumenu. Termičkom obradom se smanjuje ukupna masa mulja (dehidriranog do razine od otprilike 20% ST) do 85% (FHWA-RD-97-148, 2012), dok se volumen smanjuje i do 90%, termički se uništa-

vaju toksične organske komponente, minimiziraju se neugodni mirisi i olakšava daljnje gospodarenje muljem (konačno zbrinjavanje), a moguće je dobivanje energije (Tantawy i dr., 2012).

Iako se najveći dio ISSA koji se generira diljem svijeta odlaže na posebno uređena odlagališta, aktualna su istraživanja o mogućnostima korištenja dobivenog ISSA kao recikliranog materijala što je posebno važno i zbog ubrzanog trošenja prirodnih sirovina, povećanih emisija CO₂ i dr. Objavljena su brojna istraživanja o mogućnostima upotrebe ISSA kao zamjene za dio gline u proizvodnji keramičkih materijala, npr. opeke, zatim kao sirovine za proizvodnju laganog agregata, a posebna je pažnja posvećena mogućnostima primjene ISSA kao sirovine u proizvodnji portlandskog cementa ili kao zamjene za dio cementa u cementnim mortovima ili betonu. Pri određivanju optimalnih udjela ISSA u proizvodnji pojedinih građevinskih materijala potrebno je zadovoljiti tehničke, ali i ekološke kriterije, s posebnim naglaskom na zadovoljenje socijalnog kriterija. Tehnički kriteriji uobičajeno se vrednuju analizirajući obradljivost, vrijeme vezivanja, mehanička svojstva (tlačna i/ili vlačna čvrstoća), trajnosna svojstva (vodopropusnost i dr.). Ekološki kriteriji se ispituju kontroliranjem izluživanja pojedinih kemijskih elemenata i spojeva iz dobivenih materijala. U novije vrijeme aktualnosti se vežu uz mogućnost izdvajanja fosfora iz ISSA, budući su zalihe fosfora u prirodi ograničene i nedostatne za sve brži razvoj koji uključuje korištenje fosfora kao resursa (Donatello i Cheeseman, 2013). Uz današnje stope korištenja fosfora, procijenjeno je da su zalihe u prirodi dostatne za svega 50 – 100 godina ekonomski održivog iskorištavanja (Cordell i dr., 2009).

Mogućnost korištenja mulja/ISSA u velikoj mjeri ovisi o njegovom sastavu, prije svega kemijskom. Stoga rezultate određenih istraživanja koja su rađena s muljevima čiji se sastav razlikuje od muljeva generiranih na području Hrvatske treba uzeti s određenim oprezom. Primjerice, u Hrvatskoj je tijekom posljednja dva desetljeća znatno opala industrijska proizvodnja, što je rezultiralo značajnim promjenama količina i sastava otpadnih voda koje dotječu na UPOV, a samim tim i na sastav muljeva. Isto tako, sastav mulja i ISSA koji se generira na UPOV-ima u značajnoj mjeri ovisi i o tehnološkom procesu pročišćavanja vode i same obrade mulja.

Konačno zbrinjavanje mulja nije važno isključivo s aspekta zadovoljenja zakonskih propisa, već i s aspekta odabira optimalne koncepcije pročišćavanja, uključivo i samu obradu mulja. Navedeno je posebno izraženo kroz mogućnosti korištenja mulja. U prilog nastojanjima za proširenje svijesti o važnosti iskorištavanja mulja/ISSA ide i trenutni prijedlog strategije konačnog zbrinjavanja muljeva u Hrvatskoj koji je orientiran na izgradnju četiri do pet spalionica mulja (WYG International Ltd, 2013).

U svakom slučaju, ističe se da spaljivanjem mulja s UPOV-a nastaju značajne količine ISSA koji također treba zbrinuti na odgovarajući način. Mogućnosti upotrebe ISSA uglavnom su vezane uz tehnologiju spaljivanja u mono-spalionica-ma u kojima se spaljuje samo mulj, bez dodatka ostalog komunalnog otpada ili eventualno ugljena za poboljšanje izgaranja. Značajno je napomenuti da se zajedničkim spaljivanjem mulja s UPOV-a i komunalnog otpada dobiva pepeo koji po svojim karakteristikama i sastavu ne zadovoljava osnovne kriterije neophodne za njegovu upotrebu (povećan udio opasnih i otrovnih tvari, smanjena pucolanska svojstva i dr.).

2. Postojeće stanje u Hrvatskoj

Činjenica je da do danas u Hrvatskoj nije cijelovito riješen problem zbrinjavanja mulja, niti je isti određen propisima, uputama ili smjernicama. Kako gradnja UPOV-a u Hrvatskoj postaje sve intenzivnija, zbrinjavanje mulja će opterećivati rad komunalnih organizacija, koje se bave odvodnjom i pročišćavanjem otpadnih voda.

U Hrvatskoj se mulj još uvijek najvećim dijelom odlaže na odlagalištima krutog otpada i na druge, često neodgovarajuće i nedopuštene načine.

U dosadašnjoj praksi izgradnje UPOV-a struka je bila koncentrirana na liniju vode te nastojanja da konačni efluent (pročišćena voda) zadovolji propisane kriterije učinkovitosti pročišćavanja. Projektanti, lokalne vlasti, pa čak i izrađivači studija o utjecaju na okoliš, nisu znali, a ne znaju ni danas, gdje će se mulj konačno odložiti, koja obilježja bi trebao imati i kakva je ekomska bilanca njegovog konačnog odlaganja. Bila je, a u većini slučajeva i danas je dovoljna konstatacija da će se odložiti na odgovarajućoj lokaciji od strane ovlaštene osobe i u skladu s relevantnom zakonskom regulativom.

Ovo naizgled idilično stanje još uvijek traje iako je stručna javnost već relativno dugo vremena upoznata s europskim smjernicama za konačno odlaganje mu-ljeva s UPOV-a u kojima je klasično odlaganje na uređena odlagališta praktički

nemoguće (navod odgovarajuće direktive i pravilnika), a problem će dodatno zaoštiti realizacija Plana provedbe vodno-komunalnih direktiva.

Stoga je neminovna potreba da se projekti novih UPOV-a dopune opsežnim analizama i istraživanjima koja će problem muljeva tretirati integralno na lokalnoj i regionalnoj razini, uz zadovoljenje zakonskih odredbi i propisa, uzimajući u obzir temeljna ishodišta kao što su:

- kakvoća mulja s gledišta mogućnosti primjene za različite namjene
- energetska vrijednost mulja
- jedinična količina proizvedenog mulja
- kemijski sastav mulja u odnosu na različite mogućnosti njegove obrade na samom UPOV-u
- mogućnost centralizirane obrade
- trošak odvoza stabiliziranog i dehidriranog mulja van granica Hrvatske
- raspoloživost za upotrebu na poljoprivrednim i ostalim površinama i dr.

Prema načelima jednakosti svih građana u Hrvatskoj te u nastojanjima za usklađivanjem s odredbama Okvirne direktive o vodama Europske unije u tijeku je aktivno poduzimanje određenih mjera vezanih za izgradnju cjelovitih sustava odvodnje otpadnih voda s pripadnim UPOV-ima za aglomeracije veće od 10.000 ES. Drugim riječima, pristupanjem EU, Hrvatska se obvezala do 2018. godine izgraditi sve UPOV-e kapaciteta većeg od 10.000 ES, uključivo i prikladno zbrinjavanje muljeva. Navedeno će do 2018. godine u konačnici rezultirati puštanjem u pogon UPOV-a ukupnog opterećenja oko 4.500.000 ES, što će rezultirati generiranjem ukupne količine dehidriranog i stabiliziranog mulja u iznosu oko 250.000 t/godina (160.000 m^3 mulja/godina). U slučaju odabira termičke obrade muljeva generiralo bi se oko 57.000 t ISSA/godina (21.000 m^3 ISSA/godina).

Termička obrada mulja predložena je kao optimalno rješenje konačnog zbrinjavanja muljeva za veći dio Hrvatske u sklopu tehničko ekonomski studije koju je izradio WYG International Ltd, 2013.

3. Svojstva mulja s UPOV-a

Pod svojstvima mulja podrazumijeva se njegovo porijeklo, karakteristike i količine. Osnovni cilj pročišćavanja otpadnih voda je da se iz njih uklone nepoželjni sastojci prije konačnog ispuštanja u okoliš. Pritom se stvara niz sporednih proizvoda koje je potrebno sakupiti i obraditi prije nego što se kontrolirano zbrinu.

Na UPOV-ima I. stupnja pročišćavanja s prethodnim taložnicima, flotacijom, mikrositima i dr., izdvaja se sirovi ili primarni mulj, a oni II. i III. stupnja pročišćavanja (biološki) proizvode i biološki mulj. Na nekim UPOV-ima koriste se kemijska sredstva koja ubrzavaju ili poboljšavaju učinkovitost pojedine tehnološke operacije. Ta se kemijska sredstva dodaju u otpadnu vodu i muljeve i njihov najveći dio završava u muljevima povećavajući im ukupnu masu, volumen i utječući na promjenu njihovog sastava.

Prema stupnju pročišćavanja, za prosječne komunalne otpadne vode, sadržaj suhe tvari (ST) u mulju u pojedinim tehnološkim fazama može se procijeniti prema tablici 2.

Obrada otpadnog mulja izdvojenog na UPOV-ima podrazumijeva smanjenje volumena mulja u svakoj fazi obrade, radi manjih troškova njegove naknadne obrade te prijevoza obrađenog mulja do konačnog zbrinjavanja te nadziranje razgradnje otpadne tvari, kako bi se sprječili neželjeni utjecaji na okoliš. U pogledu smanjenja volumena mulja te povećanja koncentracije suhe tvari u ovisnosti o postupku obrade mulja mogu se navesti vrijednosti prikazane u tablici 3.

Ostali autori navode različite vrijednosti koncentracija suhe tvari u mulju koji je prošao različite faze obrade. Tako, na primjer, Donatello i Cheeseman (2013) navode da primarni i biološki mulj uobičajeno sadrže 1 – 4% ST, dok se daljnjom obradom (zgušnjavanje) mulja postižu koncentracije 3 – 8% ST, a posljednji stupanj uklanjanja vode iz mulja odnosi se na dehidraciju (cijeđenje) mulja kojom se dobiva muljni kolač s 18 – 35% ST.

Kalorijska vrijednost osušenog mulja s UPOV-a je oko 8300 J/g (1990 kcal/kg) (Husillos Rodriguez i dr., 2013). pH vrijednost mulja može varirati od 6 do 12, ali je općenito lužnat (Al-Sharif i Attom, 2013).

Tablica 2: Koncentracija suhe tvari u mulju u pojedinim fazama pročišćavanja
(Metcalf and Eddy, 200)

Tehnološka faza	Koncentracija suhe tvari (%)	
	Raspon vrijednosti	Karakteristična vrijednost
Prethodni taložnik		
Primarni mulj	5 – 9	6
Primarni mulj s dodatkom soli željeza za uklanjanje fosfora	0,5 – 3	2
Primarni mulj s malim dodatkom vapna za uklanjanje fosfora	2 – 8	4
Primarni mulj s velikim dodatkom vapna za uklanjanje fosfora	4 – 16	10
Naknadni taložnik		
Aktivni mulj uz prethodno taloženje	0,5 – 1,5	0,8
Aktivni mulj bez prethodnog taloženja	0,8 – 2,5	1,3
Prokapnik	1 – 3	1,5
Okretni biološki nosač	1 – 3	1,5
Anaerobna digestija		
Primarni mulj	2 – 5	4
Mješavina primarnog i aktivnog mulja	1,5 – 4	2,5
Primarni mulj i mulj iz prokapnika	2 – 4	3
Aerobna digestija		
Primarni mulj	2,5 – 7	3,5
Mješavina primarnog i aktivnog mulja	1,5 – 4	2,5
Primarni mulj i mulj iz prokapnika	0,8 – 2,5	1,3

Tablica 3: Smanjenje volumena mulja te povećanje koncentracije suhe tvari (OTV, 1997)

	Sirovi mulj	Zgusnuti mulj	Dehidrirani mulj	Sušeni mulj	Spaljeni mulj
Koncentracija suhe tvari (%)	1	5	25	90	100
Smanjenje obujma mase u odnosu na sirovi mulj	1	5	25	90	330
Smanjenje obujma (%)	100	20	4	1,11	0,30

4. Obrada mulja

U ovisnosti o načinu konačne dispozicije mulja najčešće se određuje i postupak njegove prethodne obrade. Ne postoji jedinstven način zbrinjavanja mulja, a u odnosu na relevantne čimbenike (svojstva otpadne vode, stupanj i tehnologija čišćenja otpadne vode, svojstva i količina proizvedenog mulja, kapacitet UPOV-a, zakonski propisi, mjesne prilike, troškovi izgradnje i održavanja i dr.) potrebno je za svaki uređaj odabrati način na koji će se mulj zbrinuti.

U okvirima nastojanja za upotrebotom (ili recikliranjem) mulja izuzetno je važno imati u vidu da različite mogućnosti korištenja mulja zahtijevaju primjenu određenih postupaka obrade mulja. Primjerice, ukoliko se iz mulja želi izdvajati fosfor, što danas predstavlja jedan od svjetskih trendova, potrebno je postići niske razine pH vrijednosti mulja, što isključuje stabilizaciju ili dodatnu dehidraciju mulja vapnom. S druge strane, ukoliko se mulj želi koristiti u betonskoj industriji, kao zamjena cementa ili agregata, poželjno je koristiti mulj sa što većom pH vrijednosti mulja, pri čemu se stabilizacija ili dodatna dehidracija mulja vapnom ocjenjuju poželjnim.

Tijek obrade mulja na UPOV-ima najčešće prolazi tri osnovne faze:

- zgušnjavanje
- stabilizaciju
- odvodnjavanje.

Zgušnjavanje mulja je proces u kojem se dolazi do smanjenja volumena mulja, kako bi se smanjili troškovi njegove kasnije obrade, kao i troškovi izgradnje objekata koji slijede na liniji mulja. Ovisno o svojstvima mulja i primijenjenom tehnološkom rješenju, zgušnjavanjem se postiže koncentracija suhe tvari u mulju 2 – 12% ST. Razlikuju se tri osnovna postupka:

- gravitacijsko zgušnjavanje
- zgušnjavanje isplivavanjem
- mehaničko zgušnjavanje (centrifuga, gravitacijska traka i rotacijski bubanj).

Stabilizacijom mulja postiže se inhibicija, smanjenje ili eliminacija mogućnosti daljnog truljenja mulja (razgradnje organske tvari uz pomoć mikroorganizama). Mogući postupci stabilizacije mulja su:

- biološka stabilizacija
- kemijska stabilizacija
- toplinska stabilizacija.

Biološka stabilizacija mulja podrazumijeva primjenu jednog od dva postupka biološke razgradnje organske tvari – aerobna (uz prisutnost kisika) ili anaerobna (bez prisutnosti kisika). Kod srednjih, a posebice većih UPOV-a, preporuča se primijeniti anaerobnu stabilizaciju. Naime, to je jedini biološki postupak kojim se može iskoristiti energijska razina mulja. Bioplín, koji je proizvod anaerobne stabilizacije sadrži oko 2/3 metana i 1/3 ugljikovog dioksida i ima donju ogrjevnu moć od 6,63 kWh/m³ plina.

Dehidracija mulja je postupak kojim se iz mulja uklanja sadržaj vode. Ovisno o svojstvima zgusnutog mulja, primjenjenom tehnološkom rješenju te mogućnosti dodavanja određenih kemijskih sredstava (CaO, FeCl₃ i dr.), dehidracijom se postiže koncentracija suhe tvari u mulju 25-35% ST. Dva su osnovna tehnološka rješenja dehidracije mulja:

- fizičko uklanjanje vode (polja za sušenje mulja)
- mehaničko uklanjanje vode (centrifuge, trakaste filter prese, vakuum-ske filter prese).

			
1000 tona	125 tona	33 tone	15 tona
Svježi mulj (nedehidriran) 3% suhe tvari	Dehidrirani mulj 24% suhe tvari	Osušeni mulj 90% suhe tvari	Pepeo iz ložišta dobiven spaljivanjem mulja > 99% suhe tvari

Slika 2: Karakteristike pojedinih oblika mulja s UPOV-a ovisno o stupnju obrade

Da bi se dobio kruti mulj s većim sadržajem suhe tvari te shodno tome manji volumen (i s time manji prijevozni troškovi) trebalo bi strojno dodavati vapno dehidriranom mulju. Kompost od mulja, kojem se dodaju komadići drveta i/ili piljevinu, zbog poboljšanja odnosa ugljika i dušika sadrži 40 - 5 % suhe tvari.

Uz prethodno izdvojena tri osnovna postupka obrade mulja, izdvajaju se i do-datne faze obrade mulja koje se prema potrebi mogu primijeniti:

- homogenizacija
- kondicioniranje
- sušenje
- spaljivanje
- dezinfekcija.

Sušeni mulj koji sadrži oko 90% ST moguće je proizvesti u posebnim pećima na temperaturi 200 do 400°C. Zbog potrošnje energije u količini od 4,0 do 5,0 MJ/kg isparene vode, ovaj postupak se rijetko primjenjuje. Posljednjih godina razvija se postupak sušenja mulja (do 90% suhe tvari) primjenom sunčeve energije, pod nazivom solarna dehidracija. Na području Hrvatske može se računati s energijom sunca od 1.000 do 1.700 kWh po m² vodoravne površine. To odgovara toplinskoj energiji od 100 do 110 litara loživog ulja po m² godišnje. U klimatskim uvjetima karakterističnim za veći dio područja Hrvatske, sunčeva energija omogućava isparavanje oko 800 kg vode po m² godišnje.

U slučaju kada, iz bilo kojih razloga, ne postoji mogućnost korištenja mulja u poljoprivredne i slične namjene, tada se kod većih UPOV-a (i/ili skupine srednjih i manjih uređaja), prije konačnog zbrinjavanja, predlaže termička oksidacija mulja. Podrazumijeva se da će se kod termičke oksidacije iskoristiti energetska razina mulja.

Primjenom zajedničkog spaljivanja mulja i gradskog krutog otpada omogućava se sušenje mulja do razine samospaljivosti te time izbjegava potreba dodavanje drugog energenta. Naime, još uvijek se smatra da je korištenje bioplina iz mulja jedan od najpovoljnijih načina korištenja energetske razine mulja.

Potrebno je napomenuti da kod spaljivanja mulja postoji opasnost od onečišćenja zraka pa je potrebno predvidjeti pročišćavanje plinova izgaranja. Na temperaturi većoj od 800°C odstranjuju se neugodni mirisi, ali još uvijek je potrebno dim iz peći pročistiti obzirom na sadržaj prašine (letećeg pepela) te dušikovih oksida, teških metala, ukupnih ugljikovodika i otrovnih organskih spojeva.

Jedan od postupaka toplinske obrade mulja je i piroliza. To je postupak razgradnje organske tvari pri visokoj temperaturi u atmosferi bez kisika. Konačni proizvodi su plinovi (metan, vodik, ugljikov monoksid), ulja, katran i pougljena krušta tvar te pepeo. Plinovi iz pirolize mogu se upotrebljavati za proizvodnju pare te pretvorbu u električnu energiju. Postupak je još uvijek u razvoju te do sada nema značajnijih primjena u obradi mulja s UPOV-a.

Osim smanjenja ukupne količine generiranog otpada, termičkom obradom mulja stvara se otpad (pepeo – ISSA) koji se može u odnosu na svoje karakteristike

i kemijski sastav upotrijebiti u određenim granama gospodarstva s posebnim naglaskom na građevinsku industriju u proizvodnji cementa, betona, opeke, keramike, ugradnji u asfaltne mješavine u cestogradnji, proizvodnji mješavina za poboljšanje tla, izdvajanje fosfora kao ograničenog resursa na Zemlji i dr. (Al Sayed i dr., 1995; Taruya i dr., 2002; Cheeseman i Virdi., 2005; Chiou i dr., 2006; Chen i dr., 2006; Cyr i dr., 2007; Lin i dr., 2007; Chen i dr., 2009; FHWA-RD-97-148, 2012; Donatello i Cheeseman, 2013; Chen i dr., 2013).

5. Zakonska regulativa

Pri donošenju odluke o načinu obrade i konačne dispozicije (odlaganja) mulja izdvojenog u postupcima pročišćavanja voda potrebno je voditi računa o relevantnoj zakonskoj regulativi, odnosno o odredbama i propisima koji su na snazi. U nastavku će se izdvojiti najvažnije.

U Zakonu o vodama (NN 153/09, 63/11, 130/11, 56/13, 14/14), navodi se: "Mulj nastao u postupku pročišćavanja otpadnih voda može se koristiti u skladu s posebnim propisima. Odlaganje mulja iz stavka 1 ovog članka u vode zabranjeno je".

Prema Pravilniku o načinima i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada (NN 117/07, 111/11, 17/13), odlaganje mulja na odlagališta nije dopušteno. U istom se dokumentu navodi da je na odlagališta otpada zabranjen prihvati, između ostalog i: "komunalnog otpada ukoliko mu masa biorazgradive komponente premašuje 35% od ukupne mase". Biološki stabilizirani mulj sadrži uvjek više od 35% biorazgradive tvari. Također se navodi da je kao kriterij za odlaganje otpada na odlagalište neopasnog otpada, kao granična vrijednost za ukupni organski ugljik (TOC), definirano 5% od mase suhe tvari, a stabilizirani mulj ima više od 5% TOC. Navedeno stupa na snagu s početkom 2017. godine. Stoga je očigledno da približavanjem 2017. godine i naglim porastom dinamike izgradnje UPOV-a u Hrvatskoj problem konačnog odlaganja mulja značajno raste, inicirajući potrebu za ulaganjem golemyh finansijskih sredstava na tehnologije i građevine za tu namjenu.

Jedna od mogućnosti zbrinjavanja mulja je korištenje u poljoprivredi pa je Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva donijelo Pravilnik o gospodarenju muljem s UPOV-a kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/08).

Pravilnikom je dopušteno godišnje koristiti najviše 1,66 tona suhe tvari mulja po hektaru poljoprivrednog tla. U slučaju korištenja mulja u poljoprivredi, moraju se uzeti u obzir i zahtjevi navedeni u Pravilniku o dobroj poljoprivrednoj praksi u korištenju gnojiva (NN 56/08).

Za slučaj termičke oksidacije mulja nema posebnih propisa. Primjenjuju se propisi koji se koriste kod spaljivanja krutog otpada, odnosno propisa donesenih temeljem Uredbe o razinama onečišćujućih tvari u zraku (NN 117/12) i Zakona o zaštiti zraka (NN 130/11, 47/14).

5. 1. Dodatno o zakonskoj regulativi vezanoj za zbrinjavanje mulja

Otpadne tvari uklonjene iz otpadne vode na uređaju za pročišćavanje i vraćaju se u prirodni okoliš. No, zbog očuvanja okoliša u ekološkom, zdravstvenom i estetskom pogledu, otpadne tvari prije ispuštanja u okoliš moraju se obraditi, po mogućnosti iskoristiti, a ostatak odložiti na neškodljiv način.

Zbog navedenog doneseni su odgovarajući propisi, kojih se nužno treba pridržavati prije donošenja odluke o načinu obrade i odlaganja, odnosno cijelokupnog zbrinjavanja mulja iz otpadnih voda.

Strategijom o upravljanju vodama (NN 91/2008) navedeno je:

“Posebna pažnja će se posvetiti zbrinjavanju mulja u multidisciplinarnom planiranju odlagališta mulja s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda”.

Strategijom gospodarenja otpadom Republike Hrvatske (NN 130/05) navedeno je kako se muljem upravlja prema EU praksi i mogućnosti. U načelu, moguće je korištenje u poljoprivredi kao i termička obrada.

Planom gospodarenja otpadom u Republici Hrvatskoj za razdoblje 2007. – 2015. godine (NN 85/2007) u točki 5.4, Posebne kategorije otpada, navodi se:

“Mulj nastao pročišćavanjem komunalnih otpadnih voda mogao bi se tretirati sastavnicom komunalnog otpada, no gospodarenje muljem je u nadležnosti pravnih osoba koje upravljaju uređajima za obradu otpadnih voda, a ne tijelima za gospodarenje otpadom”.

Dalje se isto u točki 5.4.6 navodi:

“Gospodarenje muljem treba riješiti u okviru Strategije gospodarenja vodama, budući da će Strategija gospodarenja vodama utvrditi točnije projekcije količine, karakteristike i opcije konačnog zbrinjavanja mulja s uređaja za pročišćavanje komunalnih otpadnih voda”.

Međutim, od svega navedenog u Strategiji o upravljanju vodama napisano je: "posebna pažnja će se posvetiti zbrinjavanju mulja".

Zakonom o održivom gospodarenju otpadom (NN 94/13), člankom 53, stavkom 1, otpadni mulj iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, razvrstan je u "Posebne kategorije otpada".

U istom članku, u stavku 5, određeno je:

"Gospodarenje otpadnim muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, u suradnji s ministrom nadležnim za vodno gospodarstvo, propisuje ministar pravilnikom".

Navedeni pravilnik, prema članku 182, trebao je biti donesen do 23. 07. 2013. Taj bi se pravilnik trebao odnositi na načine obrade, sakupljanja, skladištenja, prijevoza i kontrole mulja, ali ne i zbrinjavanja mulja.

U Dodatku 1, Zakona o održivom gospodarenju otpadom navedeni su Postupci zbrinjavanja otpadom.

Neki od navedenih postupaka mogli bi se primijeniti i za mulj, kao primjerice:

D1 Odlaganje otpada u ili na tlo (na primjer odlagališta i dr.).

D2 Obrada otpada na ili u tlu (na primjer biološka razgradnja tekućeg ili muljevitog otpada u tlu itd.).

D4 Odlaganje otpada u površinske bazene (na primjer odlaganje tekućeg ili muljevitog otpada u jame, bazene, lagune itd.).

D5 Odlaganje otpada u posebno pripremljeno odlagalište (odlaganje u povezane komore koje su zatvorene i izolirane jedna od druge i od okoliša itd.).

D10 Spaljivanje otpada na kopnu.

D12 Trajno skladištenje otpada (na primjer smještaj spremnika u rudnike itd.).

Pravilnik o gospodarenju otpadom (NN 23/2014) propisuje uvjete gospodarenju otpadom, poslove odgovorne za gospodarenje otpadom, kao i način rada reciklažnog dvorišta.

U pogledu zbrinjavanja mulja navedene su u Dodatku 1, djelatnosti i postupci obrade koji se mogu primjeniti i za mulj.

Od djelatnosti "uporaba mulja" odnose se postupci:

- R10 Tretiranje tla otpadom u svrhu poljoprivrednog ili ekološkog poboljšanja,
- R13 Skladištenje otpada prije bilo kojeg od postupaka uporabe navedenog pod R1-R12.

Kod djelatnosti "Zbrinjavanje otpada", kao postupci navode se svi oni koji se na-laze i u Dodatku 1, Zakona o održivom gospodarenju otpadom.

Pravilnik o nusproizvodima i ukidanju statusa otpada (NN 117/2014) propisuje, između ostalog, i posebne kriterije za ukidanje statusa otpada, kao i posebne kriterije za određivanje nusproizvoda.

Ovaj Pravilnik odnosi se i na mulj iz UPOV-a.

U posebnim kriterijima za ukidanje statusa otpada za kompost u tablici 1.3, kao vrsta otpada koja ulazi u postupak uporabe za proizvode komposta klase III, navedeni su i: 19 08 05 muljevi od obrade komunalnih otpadnih voda. Dopušteni su samo aerobno ili anaerobno stabilizirani muljevi čiji je sadržaj propisanih tvari manji od graničnih vrijednosti Pravilnika o gospodarenju mulja iz UPOV-a.

Kompost klase III namijenjen je korištenju na tlu koje se ne koristi za proizvodnju hrane. Stoga je prema Posebnim kriterijima za ukidanje statusa otpada, za kompost pod točkom D određeno da se kompost klase III smije koristiti na šumskom odnosno parkovnom zemljištu, za potrebe uređenja odnosno rekultiviranje zemljišta i za izradu završnog rekultivacijskog sloja odlagališta. Prema Posebnim kriterijima za ukidanje statusa otpada za građevne proizvode u tablici 6.1 vrste otpada koje ulaze u postupak uporabe za proizvodnju građevnih proizvoda navedeni su i: 19 08 02 otpad iz pjeskolova te 19 08 05 muljevi od obrade komunalnih otpadnih voda.

Pravilnik o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/2008) na snazi je do donošenja novog.

Pravilnikom su određene mjere zaštite okoliša kada se mulj koristi u poljoprivredi, kako bi se spriječile štetne posljedice za tlo, biljke, životinje i čovjeka.

U ovom Pravilniku otpadni mulj znači:

- otpadni mulj iz UPOV-a iz kućanstava gradova i drugih UPOV-a sličnih sadržaja
- otpadni mulj iz septičkih jama i sličnih uređaja
- otpadni mulj iz ostalih UPOV-a osim onih gore navedenih.

Korištenje u poljoprivredi ograničeno je u pogledu:

- sadržaja teških metala u obrađenom mulju (čl. 5) kao i sadržaja teških metala u tlu na kojem se koristi obrađeni mulj (čl. 7)
- sadržaja organskih tvari u obrađenom mulju (čl. 6).

U poljoprivredi se smije koristiti samo stabilizirani mulj u kojem su uništeni patogeni organizmi, potencijalni uzročnici oboljenja.

Prema Pravilniku "obrađeni mulj" označava mulj koji je podvrgnut biološkoj, ke-mijskoj ili toplinskoj obradi, dugotrajnom skladištenju (najmanje šest mjeseci) ili nekom drugom postupku kojim je znatno smanjena razgradnja i opasnost po zdravlje.

Odredbe Pravilnika slične su odredbama Direktive EU (86/278/EEC), ali su ograničenja u Pravilniku stroža. Međutim, u tijeku je donošenje izmjene Direktive, koja je stara gotovo 20 godina te će se zahtjevi povećati.

Postojeća Direktiva EU ne sadrži ograničenja sadržaja organskih tvari.

Pravilnikom je zabranjeno korištenje obrađenog mulja na određenim zemljištima, a ovdje se posebno ističe:

- tlo na kojem postoji opasnost od ispiranja mulja u površinske vode
- tlo krških polja, plitko ili skeletno tlo krša
- priobalno i vodozaštitno područje.

Ovo se posebno ističe, jer je navedenim ograničenjem cijelo područje južno od Karlovca isključeno iz mogućnosti korištenja u poljoprivredi.

Osim navedenih ograničenja, člankom 8 je dopušteno koristiti najviše 1,66 tona suhe tvari mulja po hektaru poljoprivrednog tla.

U onim slučajevima kada je moguće koristiti obrađeni mulj u poljoprivredi potrebno je pridržavati se odredbi Pravilnika o dobroj poljoprivrednoj praksi u korištenju gnojiva (NN 56/2008). U članku 2, Pravilnika o dobroj poljoprivrednoj praksi u korištenju gnojiva u stavku 2, pod "gnojivom s dušikom" uključen je i otpadni mulj i kompost.

U stavku 8 ovog članka otpadni mulj je određen isto kao u Pravilniku o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi. Pravilnikom o dobroj poljoprivrednoj praksi navedena su ograničenja o primjeni gnojiva s dušikom.

Pravilnik o načinima i uvjetima termičke obrade otpada (NN 45/2007) na snazi je do donošenja novog.

Pravilnik se odnosi na sva postrojenja za spaljivanje i suspaljivanje otpada, uključujući postrojenja za pirolizu otpada, kao i postrojenja koja spaljuju otpad u svrhu proizvodnje energije.

Prema članku 5 Pravilnika, "spalionica" je svaka nepokretna ili pokretna jedinica u kojoj se spaljuje otpad sa iskorištavanjem ili bez iskorištavanja topline proizvedene izgaranjem. "Suspalionica" je svaka nepokretna ili pokretna jedinica čija je prvenstvena svrha proizvodnja energije ili materijalnih proizvoda, u kojoj se otpad koristi kao redovno ili dopunsko gorivo radi konačnog zbrinjavanja.

Pravilnikom su određeni uvjeti rada postrojenja za spaljivanje i suspaljivanje otpada. Tako prema članku 13 navedena postrojenja moraju postići takav stupanj izgaranja da se u šljaci i pepelu održava maseni sadržaj ukupnog organskog ugljika (TOC) manjim od 3% ili gubitak žarenjem manjim od 5% suhe tvari.

Temperatura plinova mora dostići najmanje 850 °C i kod najnepovoljnijih uvjeta. Ostaci od izgaranja i to sav kruti, tekući i plinoviti otpad, mora se prema čl. 21, obraditi i/ili uporabiti u samom postrojenju ili izvan, prema propisima o gospodarenju otpadom.

U članku 19 navedene su granične koncentracije onečišćujućih tvari u otpadnim vodama od pročišćavanja dimnih plinova. U Direktivi EU o spaljivanju otpada (2000/76/EC) koja je slična Pravilniku određene su još i granične vrijednosti onečišćujućih tvari u ispušnim plinovima.

U Pravilniku nema ograničenja ispušnih plinova pa treba zadovoljiti uvjete propisane Uredbom o graničnim vrijednostima emisija u zrak iz nepokretnih izvora (NN 117/12). Pravilnik o načinima i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada (NN 117/07, 111/11, 17/13) primjenjuje se do donošenja novog. Pravilnikom su propisane kategorije odlagališta otpada, postupci i drugi uvjeti za odlaganje otpada.

Prema članku 5, stavak 1, točka 3, zabranjen je prihvatanje na odlagališta komunalnog otpada ukoliko mu masa biorazgradive komponente prelazi 35% od ukupne mase. Ova odredba se, prema čl. 22, primjenjuje na sva odlagališta od 31.12.2016. godine.

Kako stabilizirani mulj sadrži više od 35% biorazgradivih tvari, ova odredba Pravilnika odnosi se i na mulj iz UPOV-a.

U skladu s člankom 5, jedino bi se šljaka od termalne obrade mulja mogla odlagati na odlagališta za neopasan i inertan otpad, dakako ako zadovoljava ostale kriterije za odlaganje otpada na odlagališta inertnog i neopasnog otpada prema Dodatku 3 Pravilnika.

Mulj bi se iznimno mogao odlagati na odlagališta otpada prema članku 6, stavak 7, Pravilnika, u posebnom odjelku odlagališta, koji se posebnim postupcima koristi samo u svrhu proizvodnje energije iz odloženog otpada (primjerice bio-plina). Takav način zbrinjavanja mulja bio bi u skladu sa Dodatkom 1, Zakona o održivom gospodarenju otpadom.

6. Pepeo dobiven spaljivanjem mulja – ISSA

6.1. Spaljivanje

U Evropi je prisutan trend povećanja količina stabiliziranog i dehidriranog mulja s UPOV-a koji se u završnoj fazi obrade termički obrađuje, odnosno spaljuje u spalionicama. Podaci iz pojedinih studija ukazuju da se u zemljama EU spaljuje oko 20 – 25% ukupno proizvedenog mulja s UPOV-a (European Commission, 2010).

Za spaljivanje stabiliziranog i dehidriranog mulja koriste se različite vrste peći . Najčešće korištene su peći s izgaranjem u vrtložnom sloju (engl. fluidised bed) (Donatello i Cheeseman, 2013; Cyr i dr., 2007; Garces i dr., 2008; Monzo i dr., 2003; FHWA-RD-97-148, 2012). Od ostalih vrsta peći za spaljivanje mulja izdvaja se modularna spalionica (Pan i dr., 2003) i električna prigušena peć (engl. electrical muffle furnace) (Tantawy i dr., 2012).

Postupak spaljivanja mulja započinje kada se stabiliziran i dehidriran mulj koji sadržava 18 – 35% ST uvodi u postupak sušenja. Nakon sušenja, mulj sadrži 75 – 95% ST te se uvodi u peći gdje se odvija spaljivanje (Kosior-Kazberuk, 2011). Pepeo dobiven spaljivanjem mulja (ISSA) je fino granulirani otpadni materijal, potencijalno primjenjiv kao dodatak u proizvodnji građevnih proizvoda (cementni mort, beton, opeka), ali i za ostale namjene (poboljšivač tla, u cestogradnji i dr.).

Kalorijska vrijednost mulja slična je onoj smeđeg ugljena, ali treba obratiti pozornost na činjenicu da je to kalorijska vrijednost organskog dijela mulja, dok anorganski dio nema kalorijsku vrijednost. Stoga je uobičajeno potrebno mulj dovesti barem do razine od 28 do 33% ST kako bi moglo doći do auto-termičkog sagorijevanja bez dodavanja vanjskog goriva za održavanje procesa (Donatello

i Cheeseman 2013). U stabiliziranom i dehidriranom stanju mulj ima kalorijsku vrijednost u rasponu 12 – 20 MJ/kg (Donatello i dr, 2004).

Utjecaj na karakteristike ISSA ima i temperatura spaljivanja. Taj utjecaj ogleda se kroz čvrstoće materijala dobivenih korištenjem ISSA, gustoću ISSA, apsorpciju vode, poroznost, mineraloški sastav i mikrostrukturu ISSA. Različiti autori zabilježili su različite utjecaje temperature spaljivanja mulja na karakteristike dobivenog ISSA.

Prilikom povišenja temperature spaljivanja s 800 °C na 900 °C dolazi do smanjenja apsorpcije vode od strane ISSA, a iznad 1000° C apsorpcija vode značajno opada (apsorpcija pri 1000 °C iznosi manje od 0,3%). Povećanjem temperature, masa ISSA opada, uslijed dodatnog oksidiranja organske tvari, a time dolazi i do povećanja gustoće koja maksimalne vrijednosti doseže pri oko 1000 °C. Poroznost ISSA s povećanjem temperature spaljivanja opada. Najmanja poroznost dobivena je za temperaturu od 1000 °C. Čvrstoće materijala dobivenih korištenjem ISSA (budući da su ovisne o poroznosti, gustoći, apsorpciji vode, veličini pora i mineraloškom sastavu ISSA) također variraju s promjenama temperature: s povećanjem temperature dolazi do povećanja čvrstoća kako navode pojedini autori. Temperatura spaljivanja mulja ima značajan utjecaj na mikrostrukturnu i pucolanska svojstva dobivenog ISSA. Na temperaturi iznad 900 – 950°C dolazi do stvaranja klinkera, odnosno povećanja kristalizacije i slabljenja pucolanskih svojstava ISSA (Merino i dr., 2005; Tantawy i dr., 2012; FHWA-RD-97-148, 2012).

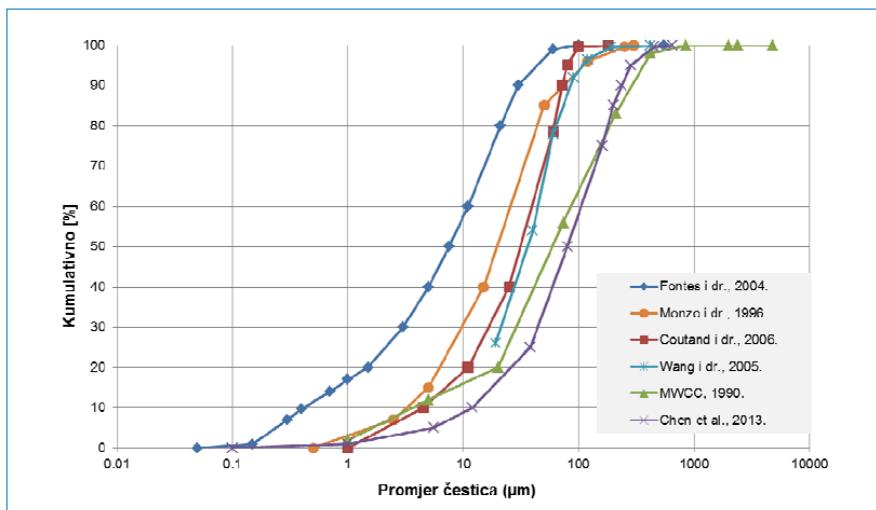
Prema nekim istraživanjima, optimalna temperatura spaljivanja mulja sa stajališta očuvanja pucolanskih svojstava pepela je oko 800°C (Tantawy i dr., 2012). Ukupni raspon temperatura pri kojima su analizirani utjecaji temperature spaljivanja mulja na svojstva dobivenog ISSA, kreće se od 450°C do 1300°C. Tijekom spaljivanja, u nekim varijantama moguće je dodavati određene kemikalije, vapno, glinu i dr. (FHWA-RD-97-148, 2012), s ciljem poboljšanja karakteristika ISSA.

Pepeo generiran spaljivanjem mulja (ISSA) odvaja se od ispušnih plinova u filterskim vrećama ili putem elektrostatičkih taložnica prije pročišćavanja plinova (Yusuf i dr., 2012). Prilikom spaljivanja mulja s UPOV-a ne samo da nastaje pepeo koji je moguće višestruko iskoristiti, već se u ovom procesu odvija cjelokupno termičko uništavanje organskih zagađivala, ali i najvećeg dijela anorganskih zagađivala (Al-Sharif i Attom, 2013).

6.2. Svojstva ISSA

Veličina čestica

ISSA je primarno praškasti materijal s nešto čestica veličine zrna pijeska te sa zanemarivim udjelom organske tvari i vlage (Al-Sharif i Attom, 2013). Veličina čestica ISSA je u rasponu od 1 do 100 μm , sa srednjom vrijednosti promjera od oko 26 μm (Coutand i dr., 2006; Yusuf i dr., 2012). Relativno velik je udio čestica manjih od 75 μm (čak do 90% za neke dobivene ISSA) (Yusuf i dr., 2012). ISSA se sastoji od nepravilnih čestica s velikom specifičnom površinom što rezultira većom potrebom za vodom pri korištenju u cementnim mortovima i betonima. Prema drugim literaturnim podacima, srednja veličina čestica ISSA kreće se od 8 do 263 μm s česticama veličine do približno 700 μm . Točan raspon veličina čestica pepela ovisi o postupcima obrade mulja, udjelu industrijskih voda u otpadnoj vodi i vrsti sustava odvodnje (Donatello i Cheeseman, 2013).



Slika 3: Granulometrijski sastav ISSA prema različitim autorima

Sastav ISSA

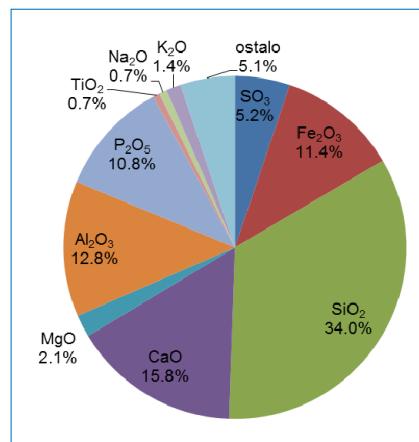
Otrprilike jednu trećinu krute tvari mulja s UPOV-a čini anorganska tvar koja tijekom spaljivanja formira čestice ISSA. Danas se godišnja proizvodnja ISSA na svjetskoj razini procjenjuje u iznosu od oko 1,7 mil. tona, najvećim dijelom u zemljama EU, SAD i Japanu (Cyr i dr., 2007; Donatello i Cheeseman, 2013).

Glavni kemijski elementi sadržani u ISSA su silicij (Si), kalcij (Ca), željezo (Fe), aluminij (Al), i fosfor (P). Kristalni oblici Si, Ca, i Fe su nepromjenjivi kvarc (SiO_2), kalcijev fosfat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) i hematit (Fe_2O_3). Često je u ISSA prisutna povećana koncentracija sulfata što je direktna posljedica kemijskih spojeva korištenih u nekim postupcima pročišćavanja otpadne vode (Monzo i dr., 1997).

Struktura ISSA je porozna, s česticama nepravilna oblika (Cyr i dr., 2007), odnosno riječ je o neplastičnom, praškastom materijalu. I drugi autori (Lopes i dr., 2003; Chen i dr., 2013) također iskazuju značajan utjecaj porijekla otpadnih voda te vrste i količine dodataka tijekom njihove obrade kao i obrade mulja na sastav ISSA. Stvarna gustoća ISSA varira prema pojedinim autorima (ali ne značajnije): 2300 – 3200 kg/m³ (Chen i dr., 2013), 2620 kg/m³ (Garces i dr., 2008), 2860 kg/m³ (Merino i dr., 2005).

Tablica 4: Minimalne, maksimalne i srednje vrijednosti udjela pojedinog kemijskog spoja u ISSA na temelju rezultata dosadašnjih istraživanja (Baeza-Brottons i dr., 2014; Chen i dr., 2006; Coutand i dr., 2006; Cyr i dr., 2007; Cyr i dr., 2012; Donatello i dr., 2004; Fontes i dr., 2004; Garces i dr., 2008; Kosior-Kazberuk, 2011; Merino i dr., 2005; Monzo i dr., 2003; Pan i dr., 2003; Paya i dr., 2002; Perez-Carrion i dr., 2014; Suzuki i dr., 1997; Tantawy i dr., 2012; Wang i dr., 2005)

Udio u ISSA [%]		
Oksid	Raspont	Srednja vrijednost
Fe_2O_3	4.70 – 20,00	11,37
SiO_2	17,27 – 50,60	34,00
CaO	1,93 – 31,30	15,81
MgO	1,40 – 3,22	2,11
Al_2O_3	6,32 – 19,09	12,78
P_2O_5	1,67 – 18,17	10,82
TiO_2	0,29 – 1,00	0,65
Na_2O	0,32 – 1,26	0,74
K ₂ O	0,62 – 2,34	1,39



Slika 4: Srednja vrijednost udjela pojedinog kemijskog spoja u ISSA (prema rezultatima istraživanja navedenim u tablici 4)

Ukoliko se koristi i tercijarni mulj, potrebno je obratiti pažnju na soli za kemijsko obaranje (precipitaciju) fosfora na bazi željeza i aluminija kojima se udjeli ovih metala u ISSA u tom slučaju mogu značajno povećati. Čak i na UPOV-ima koji rade u stacionarnim uvjetima, udio glavnih kemijskih elemenata sadržanih

u ISSA može značajno varirati. Elementi prisutni u ISSA s manjim udjelima mogu još značajnije varirati i biti pod velikim utjecajem prirode industrijske aktivnosti na području koje gravitira sustavu odvodnje.

Teški metali poput žive (Hg), kadmija (Cd), antimona (Sb), arsena (As) i olova (Pb) trebali bi spaljivanjem sagorjeti (Elled i dr., 2007). Ipak, prema nekim istraživanjima, u ISSA se pronalaze ispareni metali u tragovima uslijed njihove kondenzacije na česticama ISSA nakon smanjivanja temperature unutar spalionice. Ukoliko se pepeo nakon spaljivanja odlaze, glavni problem po pitanju izluživanja teških metala predstavljaju antimon (Sb), molibden (Mo) i selen (Se). Prema tom kriteriju takav ISSA u većini zemalja ne bi bio pogodan za odlaganje na odlagališta neopasnog otpada (Donatello i dr., 2010b, Chen i dr., 2013).

Osnovni minerali koji čine ISSA su SiO_2 i Al_2O_3 , što stvara dobre prepostavke za korištenje u obliku mineralnog dodatka kompozitnim materijalima na bazi portlandskog cementa. Značajan je i udio CaO , SO_3 , P_2O_5 i Fe_2O_3 (Baeza-Broton i dr., 2014).

Donatello i Cheeseman (2013) ističu da ISSA sadrži visoke udjele fosfata, uobičajeno 10 do 20% masenog udjela u obliku P_2O_5 . Dodatkom ISSA s većim udjelom fosfora pri proizvodnji cementnog morta i betona, fosfor može odgoditi reakcije vezivanja cementa što uobičajeno rezultira nešto manjim početnim čvrstoćama betona. Također, može doći do otpuštanja heksavalentnog kroma iz očvrsnule i slegnute mase.

7. Mogućnosti primjene ISSA

7.1. Općenito

U posljednja dva desetljeća, razvijeni su različiti načini recikliranja i korištenja mulja s UPOV-a i pepela dobivenog njegovim spaljivanjem (Donatello i Cheeseman, 2013): proizvodnja keramike, opeke i crijeva, sinteza laganih materijala, proizvodnja cementnih anorganskih veziva i izdvajanje fosfora. Brojna istraživanja, od kojih i neka starijeg datuma, obrađuju primjenu ISSA: u cementnim mortovima (Monzo i dr., 1996), betonskim mješavinama (Tay, 1987; Tay i Show, 1991), u proizvodnji opekarskih proizvoda (Alleman i Berman, 1984), kao zamjene za dio finog agregata u mortovima (Bhatti i Reid, 1989) te u asfaltnim mješavinama (Al Sayed i dr., 1995).

Upotreba mulja s UPOV-a u poljoprivrednoj industriji najraširenija je u Španjolskoj, Irskoj, Mađarskoj, Francuskoj i Češkoj Republici dok se u Estoniji i Slovačkoj značajne količine zbrinjavaju kroz kompostiranje (Pavšić i dr., 2014). Prema istom izvoru spaljivanje mulja s UPOV-a primarni je način njegova zbrinjavanja u Nizozemskoj, Belgiji, Njemačkoj, Austriji i Švicarskoj, dok je odlaganje na odlagališta ma još uvijek najrašireniji pristup u Grčkoj, a na Malti gotovo i jedini.

Zahvaljujući značajnoj kalorijskoj vrijednosti osušenog mulja razmatrane su i mogućnosti njegove primjene kao alternativnog goriva u cementnoj industriji pri proizvodnji klinkera. Anorganski pepeo koji bi u tom procesu preostao kao sporedni proizvod, budući da ima značajna pucolanska svojstva, moguće je dalje iskoristiti kao zamjenu za dio sirovina iz prirode potrebnih za dobivanje cementa (do 14%). Naime, kada organski dio mulja izgori, anorganske frakcije preostale u obliku pepela ugrađuju se u cementni klinker. Prema provedenim istraživanjima (Husillos Rodriguez i dr., 2013), jedina negativna posljedica ovog postupka je blaga redukcija formiranja minerala alita (dikalcijski silikat) u dobitnom cementu, odnosno odgoda njegove kristalizacije pri čemu je za formiranje minerala belita (trikalcijev silikat) zamijećen čak blagi porast stabilnosti, no

i ona je prema autoru nadvladana dobivenim koristima kroz energetske uštede i uštede u korištenju prirodnih sirovina. Procijenjeno je da bi se ovakvim pristupom u proizvodnji cementa potreba za fosilnim gorivima u modernim cementskim pećima mogla smanjiti čak i do 70% (Husillos Rodriguez i dr., 2013). Ovakav pristup zbrinjavanju mulja možda je i najobuhvatniji budući da se koristi kao alternativno gorivo pri čemu se sporedni proizvod sagorijevanja (pepeo) direktno ugrađuje u otopljeni klinker bez potrebe za zasebnim odlaganjem. Time se smanjuje i potreba za gorivom pri procesu spaljivanja, ali i potreba za sirovinom iz prirode u proizvodnji cementa te se osigurava siguran i prikladan način zbrinjavanja mulja.

Istraživana je i mogućnost primjene mulja s UPOV-a za imobilizaciju olova, cinka i kadmija u zagađenim tlima (primjerice od posljedica rudarske aktivnosti) (Theodoratos i dr., 2000). Dobiveni rezultati pokazali su da je topljivost olova, cinka i kadmija smanjena, redom, za 84%, 64%, odnosno 76% uz dodatak 15% mulja s UPOV-a te je potvrđena teza da je mulj s UPOV-a potencijalno dobar kao stabilizacijsko sredstvo za tla zagađena navedenim teškim metalima (djeluje na smanjenje topljivosti i reducira toksičnost).

Građevinska industrija je značajan potrošač prirodnih resursa i materijala, što ju čini sektorom s ogromnim potencijalom za korištenje otpadnih materijala nastalih unutar područja građevinarstva, ali i kroz aktivnosti u drugim sektorima. Korištenje takvih materijala omogućava smanjenje u potrošnji energije, pridobijanje očuvanju prirodnih (ne)obnovljivih resursa te smanjuje ogromne količine otpadnog materijala koji se odlaže u okoliš (na odlagalištima). Iako se industrijski otpadni materijali mogu inkorporirati u cementne materijale različitim tradicionalnim metodama, njihovi udjeli u takvim materijalima su relativno mali kako bi se izbjegao neželjeni gubitak određenih svojstava dobivenih materijala (Baeza-Broton i dr., 2014).

Iz dosadašnje svjetske prakse proizlazi više mogućih rješenja recikliranja mulja i sporednih materijala njegove obrade (npr. pepela) u građevinarstvu, među kojima se ističe sljedeće:

1. Korištenje ISSA u proizvodnji sinteriranih materijala
2. Korištenje ISSA u proizvodnji laganog agregata
3. Korištenje mulja/ISSA pri izgradnji prometnica
4. Korištenje mulja/ISSA u funkciji poboljšanja tla
5. Korištenje ISSA u betonskoj industriji

Velik je broj istraživanja provedenih o mogućnostima primjene ISSA u proizvodnji sinteriranih materijala kao što su keramičke pločice, opekacrijevi dr. Hoće li

će ukupni učinci dodavanja ISSA biti korisni ili štetni za konačni proizvod ovisi o udjelu zamjene gline ili pijeska s ISSA te svojstvima i sastavu ISSA, prije svega udjelima Si, Ca i P (Taruya i dr., 2002; Cyr i dr., 2007).

Negativan utjecaj na konačnu cijenu keramičkih materijala s dodatkom ISSA u velikoj mjeri ima i prijevoz mulja/ISSA budući da su UPOV-i i spalionice mulja rijetko u neposrednoj blizini pogona za proizvodnju ovakvih materijala. Treba istaknuti i da količine dobivenog ISSA daleko premašuju potrebe (i mogućnosti) za njegovu ugradnju u keramičkim materijalima (Taruya i dr., 2002).

Postoje i istraživanja o primjeni ISSA u proizvodnji laganog agregata. Lagani agregati proizvedeni dodavanjem ISSA pokazali su se dobrim u usporedbi s komercijalnim proizvodima na bazi sinteriranog letećeg pepela od ugljena (Cheeseman i Virdi, 2005; Chiou i dr., 2006). Chen (2006) je na Tajvanu proveo istraživanja o korištenju ISSA u mješavinama s portlandskim cementom za proizvodnju laganih pjenastih materijala sinteriranjem te je zaključeno da visoke temperaturе sinteriranja (između 1000 °C i 1093 °C) značajno doprinose povećanju tlačne čvrstoće dobivenih proizvoda. Također, pri ovim temperaturama sinteriranja, s povećanim udjelom ISSA u odnosu na udio cementa dobiveni su bolji rezultati, odnosno veće tlačne čvrstoće.

Glavni nedostatak primjene ISSA u građevinskoj industriji predstavlja gubitak potencijalno vrijednog fosfora sadržanog u ISSA. Upravo je ova mogućnost do datnog iskorištenja ISSA za dobivanje fosfora, kao neobnovljivog i ograničenog resursa na Zemlji, a značajnog u mnogim granama (posebice u poljoprivrednoj proizvodnji) postala posebno aktualna posljednjih godina (Donatello i Cheeseman, 2013).

Iako se većina provedenih istraživanja fokusirala na primjenu ISSA za proizvodnju sinteriranih materijala, cementa i izdvajanje fosfora, potrebno je istaknuti i druge, manje obrađene mogućnosti primjene. Primjerice, moguća je primjena u kombinaciji s cementom za stabiliziranje tla (Lin i dr., 2007; Chen i Lin, 2009) te kao zamjena za vapnenac s ulogom mineralnog filera ili kao dio finog agregata u asfaltnim mješavinama pri cestogradnji (Al Sayed i dr., 1995; FHWA-RD-97-148, 2012).

Određeni broj znanstvenih istraživanja usmjeren je na ispitivanje mogućnosti zamjene dijela praškastog vapnenca u asfaltnim mješavinama pepelom dobivenim spaljivanjem mulja, koji u tom slučaju preuzima ulogu mineralnog filera (Al Sayed i dr., 1995; Sato i dr., 2013). Zaključeno je da se pepeo može koristiti kao filer u asfaltnim mješavinama, ali kvaliteta tako dobivenih mješavina ipak je nešto manja od konvencionalnih (uz korištenje isključivo praškastog vapnenca). Mješavine u kojima je korišten originalno dobiveni pepeo (bez mljevenja) zahtijevale su značajno povećanje udjela asfalta, a budući je asfalt skup, dobiveni

učinak je nepovoljan. Također, te su mješavine pokazale značajan pad dinamičke stabilnosti i čvrstoće na cijepanje (što je veći udio pepela u mješavini, veći je i pad navedenih svojstava). Neki od spomenutih problema mogu se ukloniti korištenjem mljevenog pepela. Na ovaj način, potrebne količine asfalta u mješavina mogu se čak i smanjiti, dok se dinamička stabilnost i čvrstoća na cijepanje mogu, u određenim slučajevima, i povećati. U ovom slučaju, ipak, dolazi do pada rezidualne stabilnosti mješavine. Moguće je i korištenje pepela dobivenog spaljivanjem mulja kao zamjene za dio agregata u asfaltnim mješavinama (Al Sayed i dr., 1995; FHWA-RD-97-148, 2012).

Stabilizacija tla je uobičajena inženjerska tehnika korištena za poboljšanje fizičkih karakteristika slabog temeljnog tla. Brojne su mehaničke i kemijske metode stabilizacije tla: dodavanje vapna, letećeg pepela, cementa, prirodnog gipsa, kombinacije vapna i gipsa, vapna i pepela, pepela od rižinih ljuški, letećeg pepela od ugljena i čelika (Al-Sharif i Attom, 2013).

Glinovita tla karakterizira visoki potencijal za bubreњa i skupljanja, što može uzrokovati brojne probleme prilikom njihova korištenja za temeljenje inženjerskih konstrukcija poput zgrada, cesta i ostalih projekata. Pepeo dobiven spaljivanjem mulja uz dodatak hidratiziranog vapna moguće je primijeniti za stabilizaciju mekog kohezivnog temeljnog tla. Povećanjem udjela dodanog pepela slabim temeljnim tlima, dolazi do pada vrijednosti indeksa plastičnosti tla (Al-Sharif i Attom, 2013). Prema rezultatima triaksijalnih tlačnih testova (Lin i dr., 2007), uz korištenje mješavine ISSA i hidratiziranog vapna kao stabilizatora slabih temeljnih tla, moguće je povećati čvrstoću na posmik takvog tla za 30 do 50 – 70 kPa. Uz ovakve mjere, potencijalno je moguće slaba temeljna tla svrstati u kategoriju dobrih temeljnih tla te ostvariti pozitivne učinke vezane uz stabilizaciju tla.

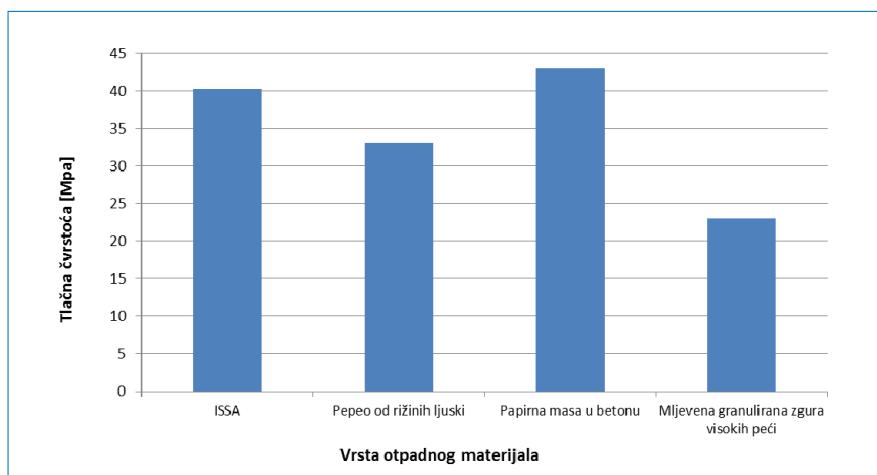
Postoje čak i istraživanja o zajedničkom korištenju mulja s UPOV-a i pepela dobivenog spaljivanjem biomase, na način da se zgusnuti mulj s UPOV-a (bez pretvodne stabilizacije i dehidracije) zapravo stabilizira dodavanjem pepela dobivenog spaljivanjem biomase (Pavšić i dr., 2014). Ovim istraživanjem dokazana je mogućnost stvaranja "kontroliranog materijala male čvrstoće" s tlačnom čvrstoćom od oko 1,8 MPa (miješanjem svježeg mulja s pepelom od biomase, u omjeru 1 : 1), koji primjenu može naći u višestrukim građevinskim zahvatima: materijal za izradu posteljica za cjevovode i kablove, za popunjavanje praznina i zatrpanjanje rovova, pri izradi upornjaka mostova te u postupcima izrade temelja. U proizvodnji ovakvog kompozitnog materijala dodatno se može primijeniti i reciklirani agregat za dobivanje materijala malih čvrstoća i sličnih karakteristika.

7.2. Primjena ISSA u betonskoj industriji (cementnim mortovima i betonu)

7.2.1. Općenito

U današnje vrijeme beton je najčešće korišten umjetno dobiveni građevni materijal na svijetu. Mineralni dodaci betonu definirani su kao anorganski materijali, pučolanski materijali ili latentni hidraulički materijali koji fino usitnjeni mogu biti dodani u beton i/ili cementne mortove na bazi portlandskog cementa, kako bi se poboljšala određena svojstva ili dobile određene karakteristike (Hewlet, 1998).

Tri su osnovna principa korištenja otpadnih materijala u cementnoj industriji: kao sirovine za formiranje klinkera, kao alternativnog goriva u procesu proizvodnje ili kao zamjenski materijali u cementnim mješavinama gdje zamjenjuju određeni udio portlandskog cementa. Budući da ISSA nema kalorijsku vrijednost, ne može se koristiti kao alternativno gorivo u proizvodnji cementa. Osnovni elementi prisutni u portlandskom cementu su Ca, Si, Al i Fe. Ovi elementi prisutni su u značajnim udjelima, kao glavni elementi i u ISSA, uz značajnu prisutnost i fosfata. Stoga se ISSA može djelomično koristiti kao sirovina za proizvodnju cementa (Donatello i Cheeseman, 2013). Značajno je istaknuti i mogućnosti korištenja osušenog ili ocijeđenog mulja za ovu namjenu budući u tom slučaju može služiti i kao pogonsko gorivo (zahvaljujući znatnoj kalorijskoj vrijednosti mulja) i kao anorganska sirovina umjesto dijela sirovog cementa (Husillos Rodriguez i dr., 2013; Lin i dr., 2012).



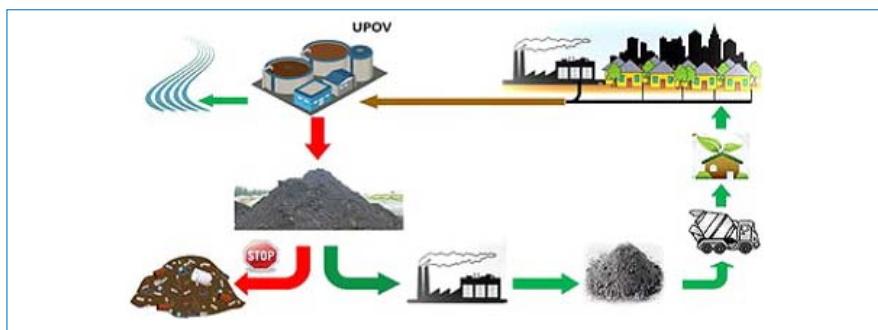
Slika 5: Tlačna čvrstoća betona dobivenog korištenjem različitih industrijskih otpada (kao zamjena za 10% cementa) (Agrawal i dr., 2014)

Cement se proizvodi spaljivanjem kombinacije vapnenca (oko 80% mase) i gline (oko 20% mase). U slučajevima zamjene dijela originalnih sirovina s ISSA, zabilježena su duža vremena vezivanja i manje čvrstoće dobivenih cementnih mortova (Lin i dr., 2009; Donatello i Cheeseman, 2013). Lam i dr. (2010) su pokazali da klinker proizведен uz udio ISSA od 2% ima zadovoljavajuće karakteristike. Pri korištenju ISSA kao sirovine za dobivanje klinkera preporuča se predtretman ISSA kako bi se iz njega uklonio fosfor (Donatello i Cheeseman, 2013).

Primjena mulja s UPOV-a u procesu dobivanja cementa zahtijeva promjenu dijela fizikalno-kemijskih karakteristika mulja, kao što su reduciranje udjela vlage i organske tvari te povećanje sadržaja kalcijevih spojeva. Ovi ciljevi, postižu se prethodnom stabilizacijom mulja, između ostalog i dodavanjem alkalnih sredstava (primjerice vapna) (Valderrama i dr., 2013). Pritom kemijskom i toplinskom energijom stvorenom reakcijama mulja i vapna isparava vlaga iz mulja te dolazi do reakcija mineralizacije organske tvari.

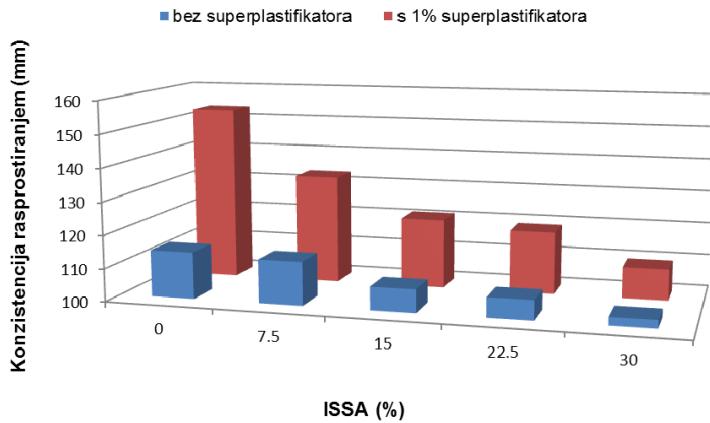
Neovisno o različitim mogućnostima upotrebe ISSA, do danas je primjena ISSA u betonskoj industriji uglavnom vezana kroz funkciju zamjene manjeg udjela cementa bilo da se radi o proizvodnji cementnog morta ili betona.

Primjena ISSA kao zamjene za dio cementa u cementnim mortovima bila je predmetom istraživanja brojnih autora.



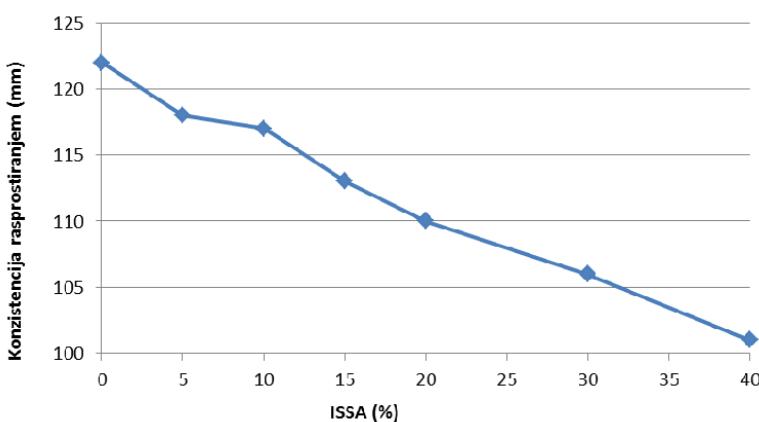
Slika 6: Shematski prikaz ciklusa u kojem se pepeo dobiven spaljivanjem mulja s UPOV-a koristi kao zamjena za dio originalnih sirovina u betonskoj industriji

Uobičajeni problemi koji se javljaju pri zamjeni dijela cementa s ISSA u cementnim mortovima i betonu vezani su uglavnom uz smanjenu obradljivost (slika 7 i slika 8) i povećanu potrebu za vodom što se može nadoknaditi kemijskim dodacima kao što su plastifikatori i superplastifikatori (slika 7). Prema nekim istraživanjima (Monzo i dr., 2003) zamjećen je nelinearan pad obradljivosti cementnih mortova s dodatkom ISSA, odnosno kod većih udjela ISSA u cementnom mortu pad obradljivosti je manje značajan.



Slika 7: Usporedba obradljivosti morta s dodatkom ISSA bez i s 1% superplastifikatora (Monzo i dr., 2003)

Postoje i neka istraživanja (Paya i dr., 2002) u kojim se tvrdi da se probleme vezane uz pad obradljivosti morta djelomično može riješiti dodavanjem letećeg pepela mortu s ugrađenim ISSA. Pritom su moguće dodatne koristi kao što je veći udio zamijenjenog cementa, produženo vrijeme hidratacije i sinergijski efekt više materijala s pucolanskim svojstvima na konačni proizvod. Pokazano je (Paya i dr., 2002) da je uz dodatak 20% letećeg pepela moguće nadomjestiti navedene nepovoljne utjecaje nastale u cementnom mortu dodatkom 10% ISSA kao zamjene za cement.

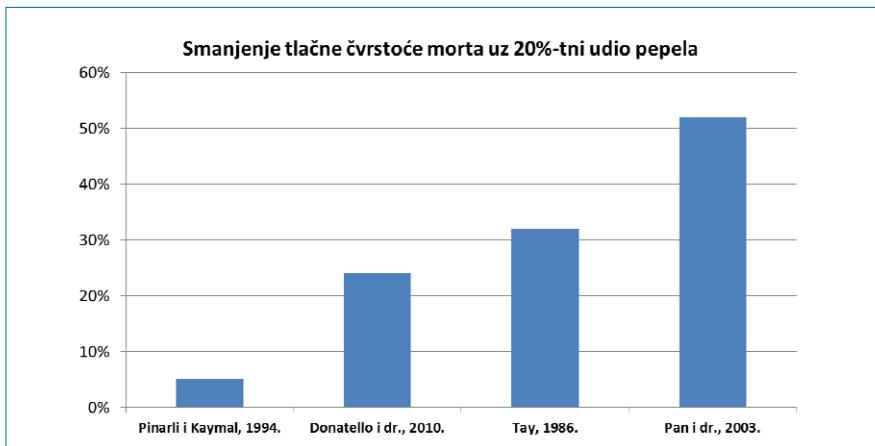


Slika 8: Obradljivost morta u ovisnosti udjelu ISSA (za cement CEM I 42,5R) (Garces i dr., 2008)

ISSA se u cementnim materijalima može koristiti ili kao pucolanski aktivan materijal, djelomično zamjenjujući cement, ili kao inertni filer, koji zamjenjuje pjesak i/ili fini agregat. Veći broj autora objavio je da djelomična zamjena portlandskog cementa s ISSA utječe na obradljivost i razvoj čvrstoće cementnih pasti, mortova i/ili betona (Monzo i dr., 1997; Donatello i Cheeseman, 2013; Monzo i dr., 2003; Pan i dr., 2003; Cyr i dr., 2007; Jamshidi i dr., 2011; Garces i dr., 2008).

ISSA je posebno kompatibilna s cementima s visokim udjelom C_3A kao vezivom u cementnim mortovima te u ovom slučaju nije zabilježen pad mehaničkih karakteristika nakon 28-dnevne njege (Yusuf i dr., 2012).

Unutar obrađenih istraživanja mogu se izdvajati dva značajna trenda: povećanjem udjela ISSA smanjuje se tlačna čvrstoća i povećanje finoće čestica ISSA općenito pridonosi čvrstoćama uz iste udjele ISSA. Ipak, uspoređujući rezultate pojedinih autora, zamjetne su značajne razlike u apsolutnim vrijednostima dobivenih rezultata. Primjerice, zamjena 20% portlandskog cementa s ISSA, dovodi do različitih smanjenja tlačne čvrstoće (slika 9).



Slika 9: Smanjenje tlačne čvrstoće morta uz 20%-tni udio ISSA prema različitim autorima

Očite razlike prema pojedinim autorima posljedica su prije svega različitih dimenzija uzorka morta i različitih primjenjenih v/c omjera. Značajnu ulogu igra i proces primjenjen za dobivanje ISSA: vrsta peći, temperatura, utjecaj različitih dodataka tijekom spaljivanja i sl. Upravo utjecaj primjenjenog postupka za dobivanje ISSA na fizikalne i kemijske karakteristike pepela, ali i karakteristike cementnih mortova i betona predstavlja jedno od nedovoljno obrađenih područja i tu se nalazi širok prostor za daljnja istraživanja.

Prema istraživanju Fontesa i dr. (2004.), cementni mortovi kod kojih je 10 – 30% cementa zamijenjeno s ISSA pokazali su jednakovrijedne vlačne čvrstoće s onima referentnih mortova tek za kasnije vrijeme vezivanja (od 28 dana), dok su tlačne čvrstoće referentnih mortova dosegnute uz daleko kraće vrijeme vezivanja (do 7 dana). Također, zamjećeno je da djelomična zamjena cementa s ISSA u betonu doprinosi povećanju ukupne poroznosti.

Tablica 5: Tlačne čvrstoće i poroznost cementnih mortova s dodatkom ISSA ($v/c = 0,50$) (Fontes i dr., 2004)

Udio zamjene cementa s ISSA	Tlačna čvrstoća		Poroznost [%]
	7 – dnevna [MPa]	28 – dnevna [MPa]	
0%	20,66	40,92	12,94
10%	36,01	39,0	13,62
15%	35,89	40,55	14,18
20%	30,93	39,5	15,27
30%	26,5	37,12	15,84

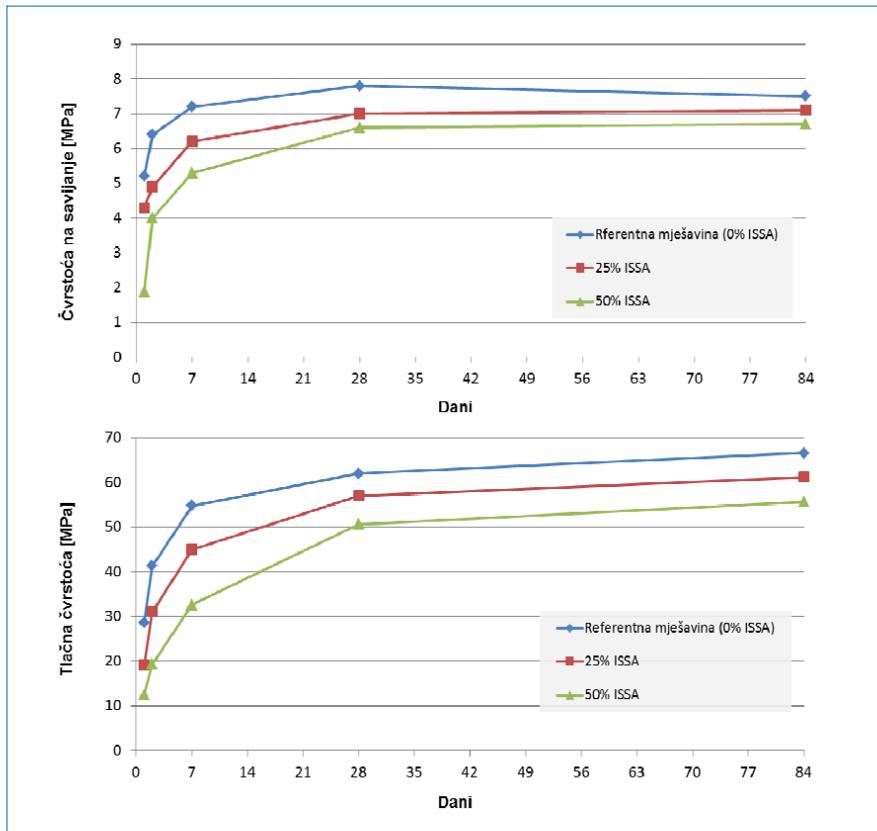
Tablica 6: Tlačne čvrstoće i poroznost betona s dodatkom ISSA ($v/c = 0,50$) (Fontes i dr., 2004)

Udio zamjene cementsa s ISSA	Tlačna čvrstoća 28 – dnevna [MPa]	Poroznost [%]
0%	52,27	5,10
5%	53,05	5,28
10%	51,52	5,40

Uz već spomenutu dodatnu potrebu za vodom u mortovima s ISSA, smanjenje obradljivosti i duže vrijeme vezivanja, Cyr i dr. (2007) pokazali su i da negativan utjecaj ISSA na rane čvrstoće u kasnjim fazama vezivanja gubi na značaju (negativan utjecaj na čvrstoću nakon 28 dana je značajno smanjen u odnosu na čvrstoću nakon 7 dana) (slika 10).

U radu (Cyr i dr., 2007) kvantificirana je i povećana potreba za vodom u mortovima s korištenjem ISSA: +17% vode uz korištenje 25% ISSA te +34% uz korištenje 50% ISSA.

U radu Fontes i dr. (2004) analiziran je utjecaj zamjene 10 – 30% cementa s ISSA u mortovima i betonima visokih uporabnih svojstava i zaključeno je da udio zamjene od 5% do 10% zadovoljava sve postavljene zahtjeve (tablica 5 i tablica 6).

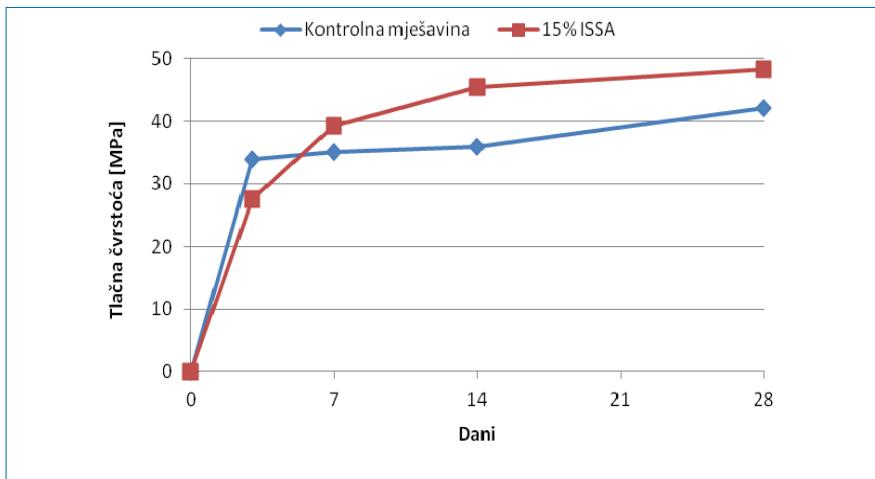


Slika 10: Čvrstoća na savijanje i tlačna čvrstoća morta s različitim udjelima ISSA kao zamjene za cement (Cyr i dr., 2007)

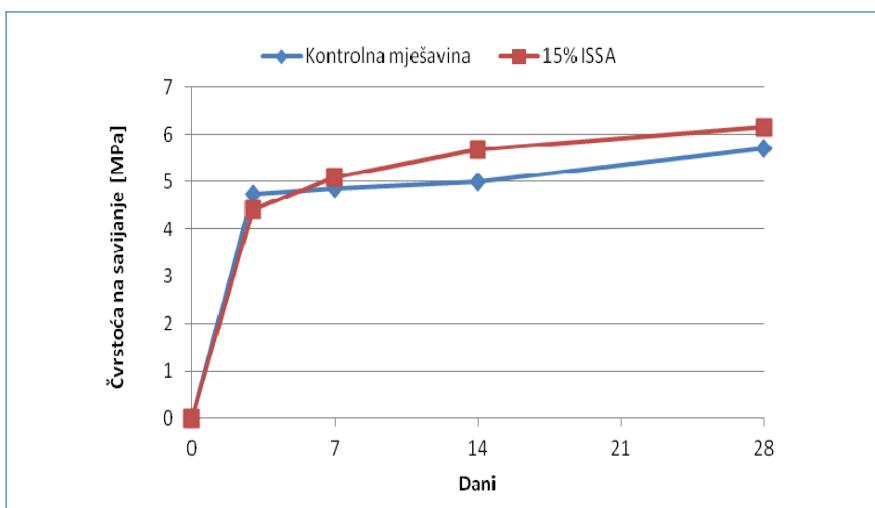
Prema Chen i dr. (2013) čvrstoća (tlačna i na savijanje) analiziranih mortova opada linearno s povećanjem udjela ISSA za zamjenu cementa u mješavini. Taj utjecaj objašnjavaju dvjema hipotezama: previše vode koja je potrebna u mješavinama s ISSA kako bi se održala obradljivost i sadržaj CaO u pepelu (manje od 10%) koji utječe na hidraulička svojstva. Prema ovom istraživanju, za mješavine s udjelom ISSA od 10% zabilježeni pad čvrstoće na savijanje i tlačne čvrstoće iznosio je manje od 25% u odnosu na kontrolne uzorke (bez dodatka ISSA).

Rezultati objavljeni u Monzo i dr. (1996 i 1997) ističu se od ostalih, jer su zabilježena umjerena povećanja tlačnih čvrstoća mortova s dodatkom ISSA u odnosu na kontrolne uzorke. U njima je pokazan prosječan porast čvrstoće od 8,3 do 15,3% kada je 15% cementa zamijenjeno s ISSA u mortovima s omjerom mi-

ješanja 3 : 1. Ovi uzorci njegovani su potapanjem u vodu pri 40°C i upravo se umjereno povišena temperatura njege smatra uzrokom drugačijih zabilježenih rezultata.



Slika 11: Tlačna čvrstoća uzorka cementnog morta s dodatkom ISSA (Monzo i dr., 1996)



Slika 12: Čvrstoća na savijanje uzorka cementnog morta s dodatkom ISSA (Monzo i dr., 1996)

Usprkos smanjenju tlačne čvrstoće u cementnim kompozitima s dodatkom ISSA kao zamjene dijela cementa, mnogi su autori pokazali određeni stupanj pucolanske aktivnosti ISSA. Pucolanski materijal je, prema definiciji, silikatni i aluminatni materijal koji, uz prisutnost vlage, kemijski reagira s kalcijevim hidroksidom pri uobičajenim temperaturama i formira spojeve koji imaju cementne karakteristike.

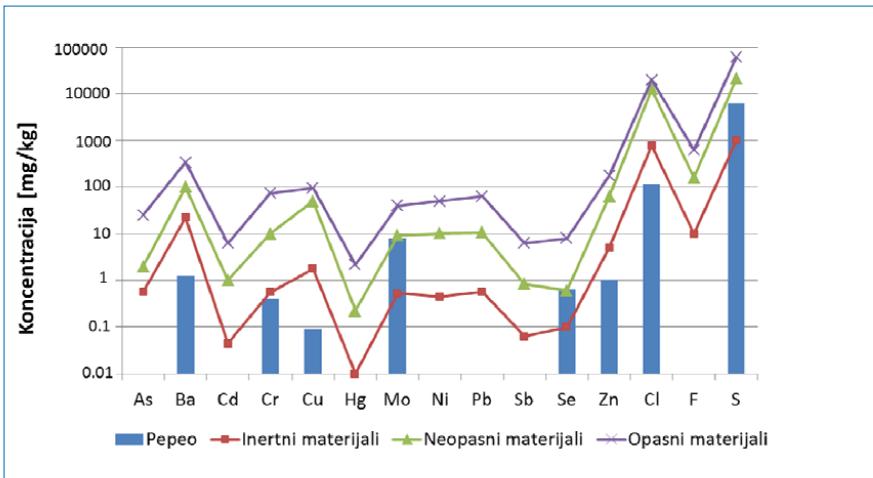
Značajni sadržaji SiO_2 i Al_2O_3 u ISSA upućuju na mogućnost primjene ovog materijala kao pucolanskog. Direktnim metodama Jamshidi i dr. (2011) odredili su pucolansku aktivnost ISSA od 37,86%, dok su Fontes i dr. (2004) došli do vrijednosti od 70,53%.

Utjecaj vrste komercijalno dostupnog cementa također ima utjecaj na ponašanje mortova u kojima je određeni udio cementa zamijenjen s ISSA (Garces i dr., 2008). Prema tom istraživanju, cement CEM II/B-M (V-LL) istaknut je kao najprikladniji (među analiziranim vrstama cementa) za izradu mortova s određenim udjelom ISSA. Mortovi s ISSA (10, 20 i 30%) imali su manju čvrstoću na savijanje u odnosu na mortove izrađene sa 100% cementa. Osim čvrstoće na savijanje ispitivan je i utjecaj ISSA na tlačnu čvrstoću morta. Općenito najveće vrijednosti tlačne čvrstoće dobivene su na uzorcima morta izrađenog s cementom CEM I 52,5 R, zbog toga što je nominalna čvrstoća tog cementa najveća. Najmanje vrijednosti dobivene su s cementom CEM II/B-L 32,5 N. Kod svih mortova tlačna čvrstoća se smanjivala povećanjem udjela ISSA.

Tlačna čvrstoća mortova dobivenih uz korištenje ISSA veća je što je veća finoga čestica (sitnija granulacija) ISSA. Poboljšanja su prisutna uslijed pucolanskih svojstava čestica ISSA (Donatello i dr., 2010a). Značajno je međutim smanjenje obradljivosti takvih mortova uslijed nepravilnog oblika čestica ISSA, kao i povećana apsorpcija vode na površini čestica pepela (Monzo i dr., 2003).

Prema istraživanju Baeza-Broton i dr. (2014), uzorci s udjelom ISSA kao zamjene za cement u betonu do 5% pokazali su čak nešto veće tlačne čvrstoće u odnosu na referentne uzorke. Udjeli ISSA veći od 5% daju nešto manje vrijednosti tlačne čvrstoće, ali još uvijek iznad 90% tlačne čvrstoće kontrolnih uzoraka (Baeza-Broton i dr., 2014).

Ekološki utjecaj ISSA prilikom korištenja u cementnim kompozitima obrađen je od strane više autora, prije svega analiziranjem izluživanja iz betonskih uzoraka te je zaključeno da je ono po svim parametrima unutar dopuštenih granica za razliku od izluživanja iz samog pepela s odlagališta (slika 13) (Chen i dr., 2013, Donatello i Cheeseman, 2013).



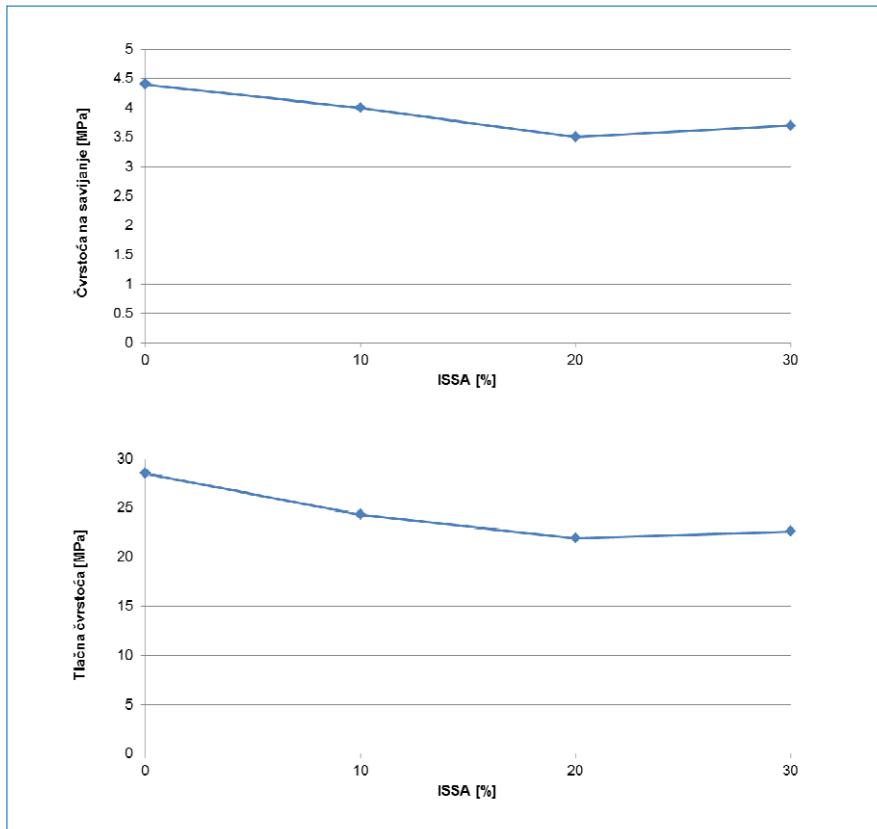
Slika 13: Usporedba koncentracija karakterističnih elemenata u analiziranom ISSA i graničnih vrijednosti istih elemenata prema normativu (Chen i dr., 2013)

7.2.1. Proizvodnja betona korištenjem ISSA kao zamjene dijela agregata

Budući su karakteristike ISSA slične karakteristikama prilično skupe gline, te da u mnogim dijelovima svijeta postoji manjak dostupnog agregata za proizvodnju betona, postoje istraživanja u cilju zamjene dijela agregata u betonu muljem, odnosno s ISSA. Zaključeno je da se mulj, odnosno pepeo nastao njegovim spajnjanjem mogu sinteriranjem (zasebno ili zajedno) koristiti u proizvodnji običnog ili pak laganog agregata. U cilju ostvarenja energetskih ušteda, mješavina samog pepela (ISSA) bila bi prikladnija za proizvodnju agregata obične gustoće (volumenske mase). Mješavine s udjelom mulja manjim od 10% dobre su za dobivanje agregata male do srednje gustoće, dok su mješavine s većim udjelima mulja (20 – 30%) prikladnije za sinteriranje agregata manjih gustoća (Chiou i dr., 2006).

Trojne mješavine ISSA, gline i mulja koje sadrže do 64% ISSA rezultiraju stvaranjem agregata malih gustoća s karakteristikama sličnim komercijalno dostupnom Lytag-u (Wainwright i Cresswell, 2001).

Drugi način je primjena ISSA u cementnim mortovima i betonima kao zamjena dijela finog agregata (Dunster, 2007). Prema nekim istraživanjima, betoni u kojima je do 30% pijeska zamjenjeno s ISSA pokazuju smanjenje tlačne čvrstoće, nakon 28 dana i to u iznosu od 22% (Khanbilvardi i Afshari, 1995) (slika 14).



Slika 14: Čvrstoća na savijanje i tlačna čvrstoća betona s različitim udjelima ISSA kao zamjene za pjesak (Khanbilvardi i Afshari, 1995)

Jedna od osnovnih karakteristika laganih agregata je porozna struktura te stoga znatna apsorpcija vode. Budući da ISSA ima slična svojstva, moguće ga je koristiti kao dodatak betonu i to direktno, u obliku u kojem dolazi od proizvođača, bez ikakvih dodatnih tretiranja. Kosior-Kazberuk (2011) je u svom istraživanju dio laganog agregata frakcije 0 – 4 mm u betonu zamjenila s ISSA (budući veličina čestica korištenog ISSA nije prelazila 4 mm), i to u različitim udjelima: 0%, 10%, 25%, 50% i 100% u odnosu na ukupni volumen aggregata. Korišteni pepeo imao je nasipnu gustoću od 500 kg/m^3 , te specifičnu masu od 2520 kg/m^3 čime se svrstao u kategoriju laganog aggregata (gustoća manja od 1800 kg/m^3). Pokazano je da se u mješavinama s udjelima pepela od 50% i 100% ukupnog volumea aggregata obradljivost značajno smanjila te je stoga bilo potrebno povećati

udio vode. Uzrok tomu je rastresitost i gruba struktura čestica ISSA. Nepravilne čestice s izrazito proširenom ukupnom površinom dominiraju u pripravljenim mješavinama. Uzorci s udjelima zamjene agregata s ISSA do 25% pokazali su potpuno drugačije ponašanje u odnosu na one s udjelima zamjene od 50% i 100%. Zaključeno je da se apsorpcija vode povećava zajedno s povećanjem udjela ISSA. Ispitivanja čvrstoće dobivenih uzoraka pokazala su rezultate istog reda veličine kao čvrstoće kontrolnih uzoraka. Ipak, uzorci s udjelima zamjene od 50% i 100% pokazali su najznačajniji pad tlačne čvrstoće (iznose od 60% do 70% tlačne čvrstoće kontrolnih uzoraka). Kasne čvrstoće (nakon 90 i 180 dana njege) uzoraka s udjelima zamjene do 25% pokazale su se čak većima od tlačnih čvrstoća kontrolnih uzoraka. Uzrok ovomu leži u pucolanskim svojstvima korištenog pepela (iako korišten kao zamjena za dio agregata, pepeo je djelovao i kao vezivno sredstvo). Ispitivanjem tlačne čvrstoće ustanovljen je značajan pad dobivenih vrijednosti (gotovo tri puta) na uzorcima s udjelima zamjene od 50% i 100% u odnosu na kontrolne uzorke. Uzorci s manjim udjelima zamjene (do 25%) pokazali su bolje rezultate, te su čvrstoće s produljenjem vremenom njege (za 90 i 180 dana) dosegle vrijednosti postignute na kontrolnim uzorcima. U istom istraživanju analizirane su i vrijednosti izluživanja teških metala iz pripremljenih uzoraka te je zaključeno da su sve unutar dopuštenih granica, štoviše da su dobivene vrijednosti gotovo zanemarive. Kosior-Kazberuk (2011) zaključuje da je 25% prihvatljiv udio zamjene laganog agregata s ISSA u betonima korištenim za nosive elemente, dok se veći udjeli zamjene mogu primijeniti u betonima za nekonstrukcijske primjene.

Povećani zahtjevi za vodom uslijed poroznije strukture ISSA, u usporedbi s pijeskom, ograničavaju omjer zamjene pijeska s ISSA na do 5 – 10% mase (Donatello i Cheeseman, 2013). Međutim, mogućnosti ove primjene još nisu dovoljno istražene. Prema Chen i dr. (2013) optimalni udjeli zamjene originalnih sirovina s ISSA su 10% pri zamjeni cementa i 2% pri zamjeni pijeska.

8. Reference

- Agrawal, D., Hinge, P., Waghe, U.P., Raut, S.P., 2014. Utilization of industrial waste in construction material – A review. *Int. J. Inn. R. Sci., Eng. Tech.* Vol. 3 (Issue 1).
- Al Sayed, M.H., Madany, I.M., Buali, A.R.M., 1995. Use of sewage sludge ash in asphaltic paving mixes in hot regions. *Constr. Build. Mater.* 9 (1), 19-23.
- Alleman, J.E., Berman, N.A., 1984. Constructive sludge management: biobrick. *J. Environ. Eng. Div. ASCE* 110, 301-311.
- Al-Sharif, M.M., Attom, M.F., 2013. A geoenvironmental application of burned wastewater sludge ash in soil stabilization. *Environ. Earth Sci.*, DOI 10.1007/s12665-013-2645-z.
- Anderson, M., 2002. Encouraging prospect for recycling incinerated sewage sludge ash (ISSA) into clay-based building products. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, Vol. 77, No. 2, pp. 352-360.
- Baeza-Brottons, F., Garces, P., Paya, J., Saval, J.M., 2014. Portland cement systems with addition of sewage sludge ash. Application in concretes for the manufacture of blocks, *Journal of Cleaner Production* (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.clerpo.2014.06.072>.
- Bhatty, J.I., Reid, J.K., 1989. Compressive strength of municipal sludge ash mortars. *ACI Mater.* 86, 394-400.
- Cheeseman, C.R., Virdi, G.S., 2005. Properties and microstructure of lightweight aggregate produced from sintered sewage sludge ash. *Resour. Conserv. Recy.* 45 (1), 18-30.
- Chen, C.H., Chiou, I.J., Wang, K.S., 2006. Sintering effect on cement bonded sewage sludge ash. *Cem. Concr. Compos.* 28, 26-32.
- Chen, L., Lin, D.F., 2009. Stabilization treatment of soft subgrade soil by sewage sludge ash and cement. *J. Hazard. Mater.* 162 (1), 321-327.
- Chen, M., Blanc, D., Gautier, M., Mehu, J., Gourdon, R., 2013. Environmental and technical assessments of the potential utilization of sewage sludge ashes (SSAs) as secondary raw materials in construction. *Waste Manage.* 33, 1268-1275.

- Chiou, I.J., Wang, K.S., Chen, C.H., Lin, Y.T., 2006. Lightweight aggregate made from sewage sludge and incinerated ash. *Waste Manage.* 26, 1453-1461.
- Cordell, D., Drangert, J.O., White, S., 2009. The story of phosphorus: global food security and food for thought. *Glob. Environ. Change* 19, 292-305.
- Coutand, M., Cyr, M., Clastres, P., 2006. Use of sewage sludge ash as mineral admixture in mortars. *Construction Materials.* 159, Issue CM4, 153-162.
- Cyr, M., Coutand, M., Clastres, P., 2007. Technological and environmental behaviour of sewage sludge ash (SSA) in cement-based materials. *Cem. Concr. Res.* 37, 1278-1289.
- Cyr, M., Idir, R., Escadeillas, G., 2012. Use of metakaolin to stabilize sewage sludge ash municipal solid waste incineration fly ash in cement-based materials. *J. of Hazard. Mater.* 243, 193-203.
- Donatello, S., Cheeseman, C., Tyrer, M., Biggs; A., 2004. Sustainable construction products containing sewage sludge ash., Department of Civil and Environmental Engineering, South Kensington campus, Imperial College London, SW7 2AZ. *Akristos Ltd., Innovation Centre 1, Keele University Business Park, Keele, Staffordshire, ST5 5NB.
- Donatello, S., Tyrer, M., Cheeseman, C.R., 2010a. Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. *Cem. Concr. Compos.* 32, 63-71.
- Donatello, S., Tyrer, M., Cheeseman, C.R., 2010b. EU landfill acceptance criteria and EU Hazardous Waste Directive compliance testing of incinerated sewage sludge ash. *Waste Manage.* 30, 63-71.
- Donatello, S. and Cheeseman, C.R., 2013. Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA): A review. *Waste Manage.* 33, 2328-2340.
- Dunster, A., BRE, 2007. Incinerated sewage sludge ash (ISSA) in autoclaved aerated concrete (AAC). WRT 177 / WR0115.
- Elled, A.L., Amand, L.E., Leckner, B., Andersson, B.A., 2007. The fate of trace elements in fluidised bed combustion of sewage sludge and wood. *Fuel* 86, 843-852
- European Commission, 2010. Environmental, economic and social impacts of the use of sewage sludge on land. In: Final Report. Part I: Overview Report, pp. 3-8.
- FHWA-RD-97-148, 2012. User Guidelines for Waste and Byproduct Materials in Pavement Construction: Sewage Sludge Ash – Material Description.
- Fontes, C.M.A., Barbosa, M.C., Toledo Filho, R.D., Goncalves, J.P., 2004. Potentiality of sewage sludge ash as mineral additive in cement mortar and high performance concrete. *Intern. RILEM Confe. on the Use of Recycled Materials in Buildings and Structures*, 797-806.

- Garces P., Perez-Carrion, M., Garcia-Alcocel, E., Paya, J., Monzo, J., Borrachero, M.V., 2008. Mechanical and physical properties of cement blended with sewage sludge ash. *Waste Manage.* 28, 2495-2502.
- Husillos Rodriguez, N., Martinez-Ramirez, S., Blanco-Varela M.T., Donatelo, S., Guillem, M., Puig, J., Fos, C., Larrotcha, E., Flores, J., 2013. The effect of using thermally dried sewage sludge as an alternative fuel on Portland cement clinker production. *Journal of Cleaner Production.* 52, 94-102.
- Jamshidi, A., Mehrdadi, N., Jamshidi, M., 2011. Application of sewage dry sludge as fine aggregate in concrete. *J. Envir. Stud.* Vol. 37, No. 59.
- Khanbilvardi, R., Afshari, S., 1995. Sludge ash as fine aggregate for concrete mix. *J. Environ. Eng.-ASCE* 121, 633–637.
- Kocks Consult GmbH, 2010. Konceptualna studija zbrinjavanja otpadnog mulja – CUPOV Zagreb, Zagrebačke otpadne vode, Zagreb.
- Kosior-Kazberuk, M., 2011. Application of SSA as Partial Replacement of Aggregate in Concrete. *Polish J. of Environ.* Vol. 20, No. 2, 365-370.
- Lam, C.H.K., Barford, J.P., McKay, G., 2010. Utilization of incineration waste ash residues in Portland cement clinker. *Chem. Eng. Trans.* 21, 757-762.
- Leonard, A., 2011. Management of wastewater sludge's: a hot topic at European level. *J. Residuals Sci. Tech.* 8, 38.
- Lin, D.F., Lin, K.L., Hung, M.J., Luo, H.L., 2007. Sludge ash/hydrated lime on the geotechnical properties of soft soil. *J. Hazard. Mater.* 145 (1-2), 58-64.
- Lin, K.L., Lin, D.F., Luo, H.L., 2009. Influence of phosphate of the waste sludge on the hydration characteristics of eco-cement. *J. Hazard. Mater.* 168, 1105-1110.
- Lin, Y., Zhou, S., Li, F., Lin, Y., 2012. Utilization of municipal sewage sludge as additives for the production of eco-cement. *J. Hazard. Mater.* 213-214, 457-465.
- Lopes, M.H., Abelha, P., Lapa, N., Oliveira, J.S., Cabrita, I., Gulyurtlu, I., 2003. The behaviour of ashes and heavy metals during co-combustion of sewage sludges in a fluidised bed. *Waste Manage.* 23, 859-870.
- Merino I., Arevalo, L.F., Romero, F., 2005. Characterization and possible uses of ashes from wastewater treatment plants. *Waste Manage.* 25, 1046-1054.
- Metcalf and Eddy Inc., 2003. *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*, Mc Graw Hill, New York, str. 1457.
- Milieu Ltd, 2010. Environmental, economic and social impacts of the use of sewage sludge on land, Final Report, Part III: Project Interim Reports, Brussels.

- Monzo, J., Paya, J., Borrachero, M.V., Corcoles, A., 1996. Use of sewage sludge ash (SSA9 – cement admixtures in mortars. *Cem. Concr. Res.* 26, 1389-1398.
- Monzo, J., Paya, J., Borrachero, M.V., Bellver, A. Peris-Mora, E., 1997. Study of cement-based mortars containing spanish ground sewage sludge ash. *Stud. Environ. Sci.* 71, 349-354.
- Monzo, J., Paya, J., Borrachero, M.V., Girbes, I., 2003. Reuse of sewage sludge ashes (SSA) in cement mixtures: the effect of SSA on the workability of cement mortars. *Waste Manage.* 23, 373-381.
- Murakami, T., Suzuki, Y., Nagasawa, H., Yamamoto, T., Koseki, T., Hirose, H., 2009. Combustion characteristics of sewage sludge in an incineration plant for energy recovery. *Fuel process. Technol.*, Vol. 90, No. 6, pp. 778-783.
- Nowak, O.; Kuehn, V.; Zessner, M., (2003), Sludge management of small water and waste-water treatment plants, *Water Science and Technology*, Vol 48, 11-12, 33-41.
- OTV, (1997): Traiter et Valoriser les Boues. Ligue de France: Aubin Imprimeurs.
- Pan, S.C., Tseng, D.H., Lee, C.C., Lee, C., 2003. Influence of the fineness of sewage sludge ash on the mortar properties. *Waste Manage.* 33, 1749-1754.
- Pavšič, P., Mladenovič, A., Mauko, A., Kramar, S., Dolenec, M., Vončina, E., Pavšič-Vrtač, K., Bukovec, P., 2014. Sewage sludge/biomass ash based products for sustainable construction. *Journal of Cleaner Production.* 67, 117-124.
- Paya, J., Monzo, J., Borrachero, M.V., Amahjour, F., Girbes, I., Velazquez, S., Ordóñez, L.M., 2002. Advantages in the use of fly ashes in cements containing pozzolanic combustion residues: silica fume, sewage sludge ash, spent fluidized bed catalys and rice husk ash. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 77, 331-335.
- Perez-Carrion, M., Baeza-Brotoms, F., Paya, J., Saval, J.M., Zornoza, E., Borrachero, M.V., Garcés, P., 2014. Potential use of sewage sludge ash (SSA) as a cement replacement in precast concrete blocks. *Mater. Construcc.* 64 (313), e002 <http://dx.doi.org/10.3899/mc.2014.06312>.
- Pinarli, V., Kaymal, G., 1994. An innovative sludge disposal option-reuse of sludge ash by incorporation in construction materials. *Environ. Technol.* 15, 843-852.
- Sato, Y., Oyamada, T., Hanehara, S., 2013. Applicability of sewage sludge ash (SSA) for paving materials: A study on using SSA as filler for asphalt mixture and base course material. *Third International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies*.
- Suzuki, S., Tanaka, M., Kaneko, T., 1997. Glass-ceramic from sewage sludge ash. *Journal of Materials Science* 32, 1775-1779.

- Tantawy, M.A., El-Roudi, A.M., Abdalla E.M., Abdelzaher, M.A., 2012. Evaluation of the pozzolanic activity of sewage sludge ash. *ISRN Chemical Engineering*, vol. 2012, Article ID 487037, 8 pages.
- Taruya, T., Okuno, N., Kanaya, K., 2002. Reuse of sewage sludge as raw material of portland cement. *Water Sci, Technol.*, 46(10), 255-8.
- Tay, J.H., 1987. Sludge ash as a filler for portland cement concrete, *J. Environ. Eng. Div. ASCE* 113, 345-351.
- Tay, J.H., Show, K.Y., 1991. Clay blended sludge as lightweight aggregate concrete materials. *J. Environ. Eng. Div. ASCE* 117, 834-844.
- Theodoratos, P., Moirou, A., Xenidis, A., Paspaliaris, I., 2000. The use of municipal sewage sludge for the stabilization of soil contaminated by mining activities. *Journal of Hazardous Materials*. B77, 177-191.
- Valderrama, C., Granados, R., Cortina, J.L., 2013. Stabilisation of dewatered sewage sludge by lime addition as raw material for the cement industry: Understanding process and reactor performance. *Chemical Engineering Journal*. 232, 458-467.
- Vouk, D., Malus, D., Nakić, D., Zbrinjavanje mulja s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda // XIII. Međunarodni simpozij Gospodarenje otpadom Zagreb, 2014.
- Wainwright, P.J., Cresswell, D.J.F., 2001. Synthetic aggregates from combustion ashes using an innovative rotary kiln. *Waste Manage.* 21 (3), 241-246.
- Wang, K.S., Chiou, I.J., Chen, C.H., Wang, D., 2005. Lightweight properties and pore structure of foamed material made from sewage sludge ash. *Construction and Building Materials.* 19, 627-633.
- WYG International Ltd & WYG savjetovanje d.o.o. & WYG Ireland & FCG International Ltd: Obrada i zbrinjavanje otpada i mulja generiranog pročišćavanjem otpadnih voda na javnim sustavima odvodnje otpadnih voda gradova i općina u hrvatskim županijama, Tehničko-ekonomska studija, Projekt zaštite voda od onečišćenja na priobalnom području 2, 2013.
- Yusuf, R.O., Moh'd Fadhil, M.D., Ahmad, H.A., 2012. Use of sewage sludge ash (SSA) in the production of cement and concrete – a review. *Int. J. Global Environmental Issues*, Vol. 12, Nos. 2/3/4. 214-228.



9 789536 272808