



# **Smjernice za primjenu mulja (pepela) u betonskoj industriji u okvirima kružnog gospodarstva**

Doc.dr.sc. **Marijana Serdar**, dipl.ing.građ.

Zavod za materijale

Građevinski fakultet

Sveučilište u Zagrebu

[mserdar@grad.hr](mailto:mserdar@grad.hr)



# Kružno gospodarstvo

Dostupna su dva načina:

1. Korištenje obnovljivih izvora, odnosno svodenje otpadnih materijala na biorazgradive (reciklira i oporabljuje priroda)
2. Recikliranje materijala kako bi se mogli kao resurs koristiti u istoj ili drugoj industriji (reciklira i oporabljuje industrija)

Nakon kraja uporabnog vijeka  
OTPAD POSTAJE U RESURS





# TEMELJNI ZAHTJEVI ZA GRAĐEVINE

1. Mehanička otpornost i stabilnost
2. Sigurnost u slučaju požara
3. Higijena, zdravlje i okoliš
4. Sigurnost i pristupačnost pri uporabi
5. Zaštita od buke
6. Gospodarenje energijom i očuvanje topline
7. Održiva uporaba prirodnih izvora

**UREDJA O USKLAĐIVANJU PODRUČJA GRAĐEVNIH PROIZVODA S  
UREDBOM (EU) BR. 305/2011 U PRIJELAZNOM RAZDOBLJU**



# TEMELJNI ZAHTJEVI ZA GRAĐEVINE

## 7. Održiva uporaba prirodnih izvora

Građevina mora biti projektirana, izgrađena i uklonjena tako da je uporaba prirodnih izvora održiva i da je posebno zajamčena:

- (a) ponovna uporaba ili recikliranje građevine, njezinih materijala i dijelova nakon uklanjanja,
- (b) trajnost građevine,
- (c) uporaba sirovina i sekundarnih materijala u građevini u skladu s okolišem.

# CEMENT

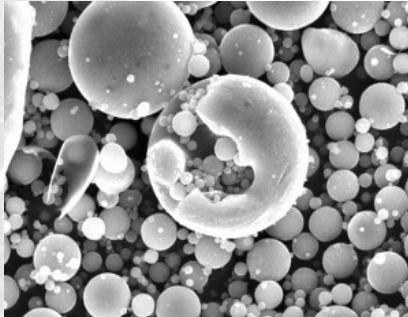
- PROBLEM: 7% ukupno svjetske emisije CO<sub>2</sub>



- CILJ: pronaći alternative cementnom klinkeru
- MOGUĆNOSTI: lokalno dostupni mineralni dodatci, nus-proizvodi drugih industrija



# Primjer letećeg pepela



Dostupne procijenjene količine u svijetu	ca. 250 milijuna t/y
Dostupne procijenjene količine u Njemačkoj	ca. 3 milijuna t/y
Dostupne procijenjene količine u Bosni i Hercegovini (Elektroprivreda TE Kakanj and TE Tuzla), BiH	800 000 t/y



Deponija TE Plomin, RH



## Primjer letećeg pepela

- Ukupni broj publikacija s riječi „fly ash” (leteći pepeo)  
**30,501**
- Ukupni broj publikacija s riječi „fly ash, concrete” (leteći pepeo, beton)  
**8,122**
- Prvo spominjanje kombinacije „fly ash i concrete” (leteći pepeo, beton)  
**1965. godine**

*Pregled s baze Web of Science Core Collection*



# Primjer letećeg pepela

Tablica 2.39 Dvadeset i sedam (27) proizvoda iz skupine cemenata opće namjene

Glavni tipovi	Naznaka 27 proizvoda (tipova cementa opće namjene)	Sastav (udjeli u masenim % <sup>a</sup> )										Sporedni dodatni sastojci	
		Glavni sastojci											
		Klinker	Zgura visoke peći	SiO <sub>2</sub> pršina	Pucolan	Leteći pepeo	Pečeni škriljevac	Vapnenac		L	LL		
K	S	D <sup>b</sup>	P	Q	V	W	T		L	LL			
CEM I	Portlandski cement	CEM I	95-100									0-5	
	Portlandski cement s dodatkom zgure	CEM II/A-S	80-94	6-20								0-5	
		CEM II/B-S	65-79	21-35								0-5	
	Portlandski cement s dodatkom SiO <sub>2</sub> pršinom	CEM II/A-D	90-94		6-10							0-5	
		CEM II/A-P	80-94			6-20						0-5	
		CEM II/B-P	65-79			21-35						0-5	
	Portlandski cement s dodatkom pucolana	CEM II/A-Q	80-94				6-20					0-5	
		CEM II/B-O	65-79				21-35					0-5	
CEM II	Portlandski cement s dodatkom letećeg pepela	CEM II/A-V	80-94				6-20					0-5	
		CEM II/B-V	65-79				21-35					0-5	
		CEM II/A-W	80-94					6-20				0-5	
		CEM II/B-W	65-79					21-35				0-5	
	Portlandski cement s dodatkom pečenog škriljevca	CEM II/A-T	80-94						6-20			0-5	
		CEM II/B-T	65-79						21-35			0-5	
		CEM II/A-L	80-94							6-20		0-5	
	Portlandski cement s dodatkom vapnenca	CEM II/B-L	65-79							21-35		0-5	
		CEM II/A-LL	80-94								6-20	0-5	
		CEM II/B-LL	65-79								21-35	0-5	
	Miješani portlandske cement	CEM II/A-M	80-94				6-20					0-5	
		CEM II/B-M	65-79				21-35					0-5	
CEM III	Metalurški cement	CEM III/A	35-64	36-65								0-5	
		CEM III/B	20-34	66-80								0-5	
		CEM III/C	5-19	81-95								0-5	
CEM IV	Pucolanski cement <sup>c</sup>	CEM IV/A	65-89			11-35						0-5	
		CEM IV/B	45-64			36-55						0-5	
CEM V	Miješani cement <sup>c</sup>	CEM V/A	40-64	18-30		18-30						0-5	
		CEM V/B	20-38	31-50		31-50						0-5	

# Primjer letećeg pepela

- University of California, Berkeley CITRIS Headquarters (Sutardja Dai Hall), 2007 - 7000 m<sup>3</sup> betona koji je izrađen s cementom s 50 % klinkera i 50 % letećeg pepela
- University of Queensland's Global Change Institute (GCI), 2013 - prva konstrukcija napravljena od alkalno aktiviranih materijala na bazi zgure i letećeg pepela





# SMJERNICE ZA PRIMJENU PEPELA U BETONU

1	UVOD
1.1	Podrijetlo i karakteristike mulja
1.2	Termička obrada mulja
1.3	Korištenje pepela
2	SPECIFIKACIJE PEPELA
2.1	Općenito
2.2	Kemijski sastav
2.2.1	Sadržaj oksida
2.2.2	Sadržaj sulfata
2.2.3	Sadržaj teških metala
2.3	Fizikalna svojstva
2.3.1	Gustoća
2.3.2	Finoća mliva
2.3.3	Indeks aktivacije
2.3.4	Vrijeme vezanja
2.3.5	Potreba za vodom
2.3.6	Temperatura
2.3.7	Sadržaj zraka
2.4	Utjecaj na ostala svojstva morta i betona
2.4.1	Trajnosna svojstva
2.4.2	Deformacijska svojstva
2.5	Izluživanje teških metala
3	OZNAČAVANJE PEPELA

# DEFINICIJA PEPELA

- Pod pojmom „pepeo dobiven spaljivanjem mulja” smatra se pepeo koji je dobiven iz osušenog mulja, s preko 90% suhe tvari, spaljen na temperaturama većim od  $800^{\circ}\text{C}$

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



# KEMIJSKI SASTAV

- Sadržaj oksida
  - Razred C - pepeo koji sadrži više od 50 % kalcijevog oksida ( $\text{CaO}$ )
  - Razred S - pepeo koji sadrži više od 30 % silicijevog oksida ( $\text{SiO}_2$ ) plus aluminijev oksid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) plus željezov oksid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )
- Sadržaj sulfata
  - Kategorija 1 - sadržaj sulfata manji od 3,0 % mase
  - Kategorija 2 - sadržaj sulfata veći od 3,0 % mase
- Sadržaj teških metala



# Kemijski sastav - primjer

Kemijski sastav (maseni udio pojedinih oksida [mas. %])  
pepela razreda C

\*gubitak žarenjem 29,5 % mas.

Temp.	UPOV Koprivnica			UPOV Varaždin			
	neutral*	800 °C	900 °C	1000 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
Oksid							
CaO	64,83	92,82	93,13	93,83	54,85	56,83	62,40
SiO <sub>2</sub>	1,26	0,49	0,86	0,41	8,28	8,21	7,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,27	0,89	0,88	1,19	1,37	1,45	1,71
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,33	0,39	0,39	0,40	0,91	0,95	1,01
MgO	0,45	0,71	0,55	0,77	1,66	1,59	1,44
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,93	0,80	0,45	0,83	10,25	11,03	11,98
TiO <sub>2</sub>	0,03	0,04	0,03	0,05	0,12	0,15	0,15
Na <sub>2</sub> O	0,05	0,04	0,10	0,03	0,19	0,19	0,20
K <sub>2</sub> O	0,10	0,12	0,55	0,13	0,62	0,62	0,64
SO <sub>3</sub>	0,73	1,40	0,87	1,15	9,50	9,88	10,67
ostatak	0,52	2,37	2,19	1,20	12,25	9,10	2,76

Kemijski sastav (maseni udio pojedinih oksida [mas. %]) pepela razreda S

Temp.	UPOV Karlovac			UPOV Zagreb		
	800 °C	900 °C	1000 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
Oksid						
CaO	37,64	39,42	42,12	23,51	24,63	27,00
SiO <sub>2</sub>	7,94	3,94	2,87	20,77	23,02	25,67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,46	14,29	11,72	7,48	7,61	8,50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,21	8,23	9,46	5,72	5,93	7,02
MgO	4,23	4,34	4,53	2,50	2,85	3,00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	16,02	16,11	17,21	10,40	10,87	11,98
TiO <sub>2</sub>	0,76	0,82	1,03	0,36	0,41	0,52
Na <sub>2</sub> O	0,28	0,30	0,28	0,15	0,17	0,15
K <sub>2</sub> O	1,31	1,30	1,26	0,54	0,54	0,57
SO <sub>3</sub>	5,83	6,31	7,66	4,75	5,15	5,88
ostatak	1,32	4,94	1,86	23,82	18,68	9,71



# Kemijski sastav - primjer

Sadržaj teških metala u pepelu i neutralu (odnosno mulju s UPOV-a Koprivnica) - analize rađene u zlatotopci i pH vrijednosti analiziranih uzoraka

\*< DL – ispod granice detekcije

Parametar	Temp. Jed. mjere	UPOV Karlovac			UPOV Koprivnica			UPOV Varaždin		UPOV Zagreb		
		800 °C	900 °C	1000 °C	neutral *	800 °C	900 °C	800 °C	1000 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
Cu	mg/kg	207	89	142	20.0	33.1	28.8	136	203	533	220	470
Zn	mg/kg	243	211	920	59.6	815	240	963	278	655	511	770
Cr	mg/kg	21.9	8.8	20.2	1.8	2.7	0.8	38.1	43.5	42.5	48.0	43.0
Co	mg/kg	29.8	9.1	18.5	6.0	18.4	8.2	3.1	2.0	6.7	8.2	0.6
Ni	mg/kg	89.0	26.6	52.3	-	172	94.6	94	121	83.0	94.7	85.5
Cd	mg/kg	2.4	2.2	0.9	0.1	1.2	0.3	0.04	< DL	< DL	1.2	< DL
Pb	mg/kg	70.4	25.8	94.5	-	7.0	3.3	61.5	44.0	28.2	92.2	70.7
Se	mg/kg	8.1	9.8	6.3	0.07	4.0	0.1	4.9	6.0	1.1	1.8	1.0
As	mg/kg	9.4	18.1	11.6	0.1	5.5	0.2	2.4	2.3	5.1	5.2	5.4
Sr	mg/kg	140	74.8	129	11.7	89.2	17.6	230	263	192	103	216
Mo	mg/kg	16.9	20.4	14.2	2.1	16.0	9.8	18.6	12.7	15.1	11.8	16.2
Ba	mg/kg	71.1	79.8	100	-	15.0	-	580	447	553	586	612
V	mg/kg	21.3	25.7	28.9	-	21.3	-	281	274	70.7	65.1	64.7
Hg	mg/kg	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	0.1	0.1	< DL	< DL	< DL
pH	-	10.89	11.20	11.97	-	12.23	12.30	12.40	12.30	11.80	12.10	12.30

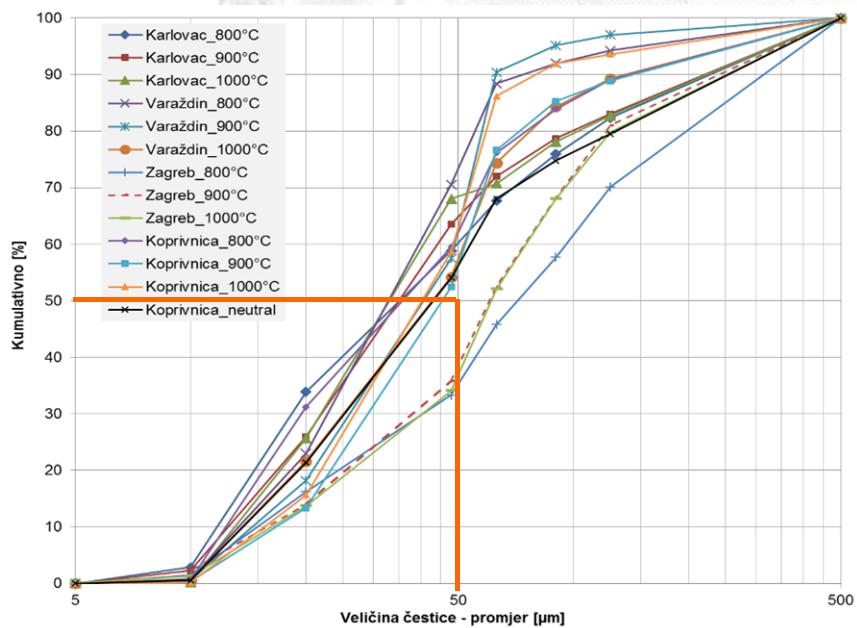


## FIZIKALNA SVOJSTVA

- Gustoća čestica - prema normama HRN EN 1097-7 ili ASTM C-188
- Veličina čestica - mokrim sijanjem prema normi HRN EN 451-2 ili prosijavanjem uz zrak prema normi HRN EN 933-10
- Indeks aktivacije - čvrstoća pri različitoj starosti prema normi HRN EN 196-1
- Potreba za vodom - utjecaj na konzistenciju prema normi HRN EN 196-3
- Vrijeme vezivanja - prema normi HRN EN 196-3
- Temperatura svježeg morta/betona
- Sadržaj zraka

# Finoća mliva

- Finoća mliva definira se kao maseni udio čestica pepela koje se zadržavaju na situ veličine otvora 0,050 mm. Prema veličini čestica pepeo se dijeli u dvije kategorije:
  - Kategorija N - finoća mliva manja od 50 %, varira unutar 10 %
  - Kategorija S - finoća mliva veća od 50 %, varira unutar 10 %



*Granulometrijski sastav proizvedenih pepela u ovisnosti o porijeklu mulja (lokaciji UPOV-a) i primjenjenoj temperaturi spaljivanja te granulometrijski sastav neutrala s UPOV-a Koprivnica*

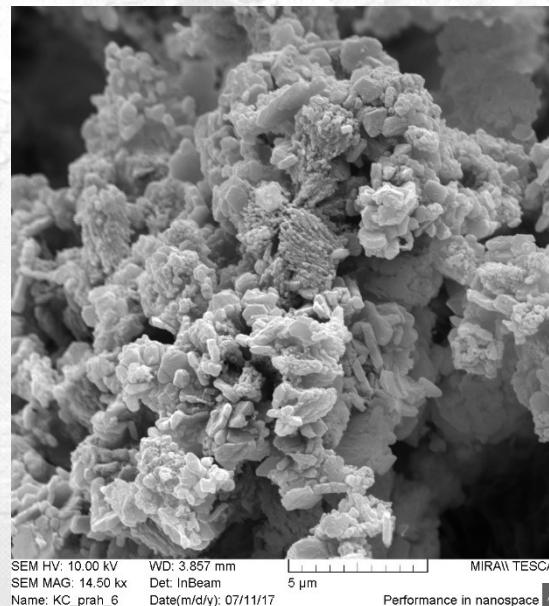
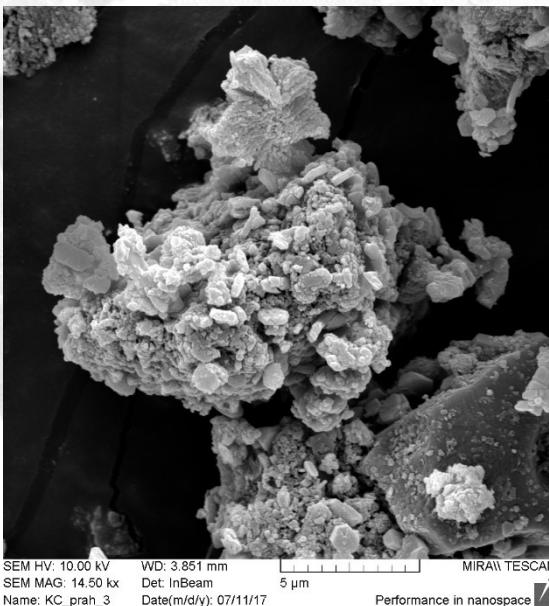


## Indeks aktivacije

- Preporuča se ispitivanje ranih čvrstoća (1 i 3 dana) te kasnijih čvrstoća (28 i 90 dana)
- Rane čvrstoće (1-dnevne) najosjetljivije su na dodatak pepela, dok se razlike u odnosu na referentnu mješavinu u relativnim odnosima smanjuju za 7-dnevne i posebice 28-dnevne čvrstoće
- Ne preporuča se koristiti pepeo kao dodatak betonu ako je dostignuta 28-dnevna čvrstoća uzorka s 20% pepela manja od 75% vrijednost 28-dnevne čvrstoće uzorka s portlandskim cementom

# Sadržaj zraka

- Može se očekivati povećanje sadržaja zraka s povećanjem udjela dodanog pepela
- Ne preporuča se koristiti pepeo kao dodatak betonu ako je zabilježeno povećanje sadržaja zraka 5 puta veće u odnosu na mješavine pripremljene s cementom



*Mikroografi pepela s UPOV-a Koprivnica*



# Svojstva trajnosti

- Koncept ekvivalentnih uporabnih svojstava betona prema normi HRI CEN/TR 16639:2014 (engl. equivalent concrete performance concept ECPC)
- Svojstva trajnosti:
  - otpornost prema karbonatizaciji (razred izloženosti okolišu XC)
  - otpornost prema prodoru klorida (razred izloženosti okolišu XD i XS)
  - otpornost na smrzavanje i odmrzavanje (razred izloženosti okolišu XF)
  - otpornost prema sulfatima (razred izloženosti okolišu XA).

# Pokazatelji (indikatori) trajnosti

Mehanizam degradacije	Razred okoliša	Indikator trajnosti	Ispitna metoda
Karbonatizacija	XC	Dubina karbonatizacije	RILEM CPC 18 HRS CEN/TS 12390-10:2008
Prodor klorida	XD XS	Koeficijent difuzije klorida	NT BUILD 443 HRN EN 12390-11:2015
		Koeficijent migracije klorida	NT BUILD 492
Smrzavanje i odmrzavanje	XF1 i XF3	Dinamički modul elastičnosti	CEN/TR 15177
	XF2 i XF4	Masa oljuštenog materijala	CEN/TS 12390-9 :2006
Sulfatna otpornost	XA	Promjena volumena, mase i mehaničkih svojstava	ASTM C 1012 ASTM C-452





# Izluživanje teških metala

- Pravilnik o načinima i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada (NN 114/15):
  - inertan otpad
  - opasni otpad
  - neopasni otpad.
- Osim samog pepela, potrebno je ispitati i izluživanje teških metala iz očvrsnulog cementnog proizvoda (paste, morta ili betona), kako bi se:
  - provjerila sigurnost proizvoda s pepelom za zdravlje ljudi i okoliša
  - nakon završetka uporabnog vijeka mortovi (betoni) s ugrađenim pepelom mogli odložiti na odgovarajuća odlagališta otpada
  - omogućilo recikliranje na način da se koristi u proizvodnji novih proizvoda betonske industrije u obliku recikliranog agregata



# OZNAČAVANJE

- Način dobivanja pepela (lokacija, UPOV, metoda tretiranja mulja)
- Kemijski sastav, s naglaskom na sadržaj oksida (posebno kalcijevog, aluminijevog, silicijevog i željezovog) te sadržaj sulfata, fosfora i teških metala
- Utjecaj na potrebu za vodom i obradljivost paste, morta ili betona, u usporedbi s portlandskim cementom CEM I
- Utjecaj na tlačnu čvrstoću morta, u usporedbi s referentnim cementnim mortom, sve prema HRN EN 196-1
- Utjecaj na pokazatelj trajnosti, prema konceptu ekvivalentnih uporabnih svojstava betona
- Izluživanje teških metala iz pepela i očvrnsnule paste, morta ili betona

# Leteći pepeo i pepeo dobiven spaljivanjem mulja



- Ukupni broj publikacija s riječi „flying ash“ (letenje pepeo)  
**30,1041**
- Ukupni broj publikacija s riječi „flying slag concrete“ (pepeo, beton)  
**81552**
- Prvo spominjanje kombinacije „flying slag concrete“ (letenje pepeo, beton)  
**1906. godine**

*Pregled s baze Web of Science Core Collection*



**HVALA NA PAŽNJI!**

---

Marijana Serdar  
[mserdar@grad.hr](mailto:mserdar@grad.hr)