



**PROJEKT:** **USPOSTAVNI ISTRAŽIVAČKI PROJEKT**

**REUSE OF SEWAGE SLUDGE IN CONCRETE INDUSTRY – FROM MICROSTRUCTURE TO INNOVATIVE CONSTRUCTION PRODUCTS (RESCUE)**

**BROJ PROJEKTA:** **7927**

**PROJEKT FINANCIRA:** **HRVATSKA ZAKLADA ZA ZNANOST**

**ELABORAT:** **IZVJEŠTAJ BR.13 –**

**RECIKLIRANJE MULJA S UREĐAJA ZA PROČIŠĆAVANJE U BETONSKOJ INDUSTRIJI - PREGLED STANJA NA PODRUČJU ISTRAŽIVANJA**

**VRSTA ELABORATA:** **TEHNIČKI IZVJEŠTAJ**

**UGOVOR:** 120-050/14

**GODINA ISTRAŽIVANJA:** 3 (01.09.2016. – 31.08.2017.)

**DATUM:** Kolovoz, 2017.

**IZRAĐIVAČ:** **GRAĐEVINSKI FAKULTET SVEUČILIŠTA U ZAGREBU**

**AUTORI:** Dražen Vouk, doc. dr. sc.  
Domagoj Nakić, mag. ing. aedif.  
Nina Štirmer, prof. dr. sc.  
Marijana Serdar, doc. dr. sc.  
Stanislav Tedeschi, prof. emer. dr. sc.

DEKAN GRAĐEVINSKOG FAKULTETA  
SVEUČILIŠTA U ZAGREBU

prof. dr. sc. Neven Kuspilić, dipl. ing. građ.



Sveučilište u Zagrebu  
Građevinski fakultet  
Zavod za hidrotehniku  
Katedra za zdravstvenu hidrotehniku i okolišno inženjerstvo



**Napomena:**

Ovaj Izvještaj predstavlja nadopunjeni Izvještaj br. 7 – Recikliranje mulja s uređaja za pročišćavanje u betonskoj industriji – pregled stanja na području istraživanja iz kolovoza 2016. godine. Prethodni izvještaj nadopunjen je novim saznanjima na temelju novoprikupljenih dodatnih literaturnih referenci, posebice iz perioda posljednjih godinu dana.



## Recikliranje mulja s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda u betonskoj industriji

-

### Pregled stanja na području istraživanja

#### KRATICE:

|                  |   |                                                                       |
|------------------|---|-----------------------------------------------------------------------|
| Al               | - | aluminij                                                              |
| As               | - | arsen                                                                 |
| Ca               | - | kalcij                                                                |
| Cd               | - | kadmij                                                                |
| C <sub>3</sub> A | - | trikalcij aluminat                                                    |
| ES               | - | ekvivalent stanovnik                                                  |
| EU               | - | Europska unija                                                        |
| FA               | - | leteći pepeo (eng. fly ash)                                           |
| Fe               | - | željezo                                                               |
| g                | - | gram                                                                  |
| Hg               | - | živa                                                                  |
| ISSA             | - | pepeo dobiven spaljivanjem mulja (eng. 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

Neminovno je da je otpad neizbježna posljedica ljudske aktivnosti. Osnovni problem vezan je uz činjenicu da pojedine otpadne tvari zagađuju okoliš. Na svjetskoj razini je posljednjih 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 generira najviše. 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 generiraju se čak i u slučaju pozitivnog ljudskog djelovanja na okoliš, primjerice kroz pročišćavanje otpadnih voda.

Pročišćavanje otpadnih voda i zbrinjavanje nusprodukata koji se pritom generiraju 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 nusprodukt svakog tehnološkog generiraju se određene količine mulja (prvenstveno kroz izdvajanje mulja iz primarnih i naknadnih taložnika). Generirani primarni (iz prethodnog taložnika) i biološki (iz naknadnih taložnika) mulj potrebno 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 et al., 2011). U Hrvatskoj se prema podacima dostupnim s postojećih UPOV-a ta vrijednost kreće oko 50 do 55 g ST/ES-dan.

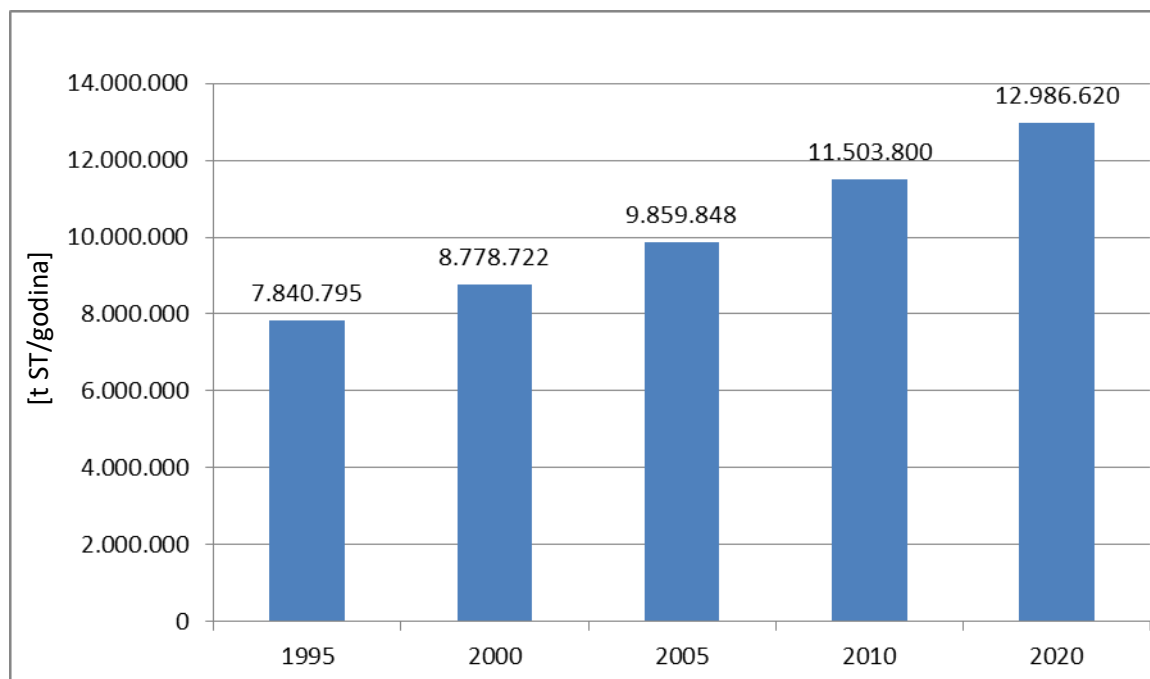
Mulj koji se generira na UPOV nastaje kao nusprodukt akumulacije krute tvari tijekom fizikalnih (taloženje), bioloških (mikrobiološka aktivnost) i kemijskih procesa (koagulacija, flokulacija). Mulj je složenog sastava i predstavlja mješavinu organskih i anorganskih tvari raspršenih u vodi, a može sadržavati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

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

Potrebno je istaknuti da se projekti izgradnje UPOV, 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 temeljiti samo na troškovima nastalim unutar kruga UPOV, 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, et al., 2003), a u



određenim okolnostima (odvoz i zbrinjavanje na većim udaljenostima) mogu biti i znatno veći uz povećanje negativnog sociološkog utjecaja.



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

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

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

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

1. Odlaganje (na odlagališta ili u prošlosti korišteno 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 zemljištima 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.

Prema navodima relevantnih EU Direktiva, recikliranju i gospodarenju muljem treba se dati prednost pred klasičnim pristupima koji uključuju njegovo odlaganje. Također, nakon 2020. godine na odlagališta se neće moći odlagati otpadni materijali s udjelom biorazgradive tvari većim od 35 % (što mulja s UPOV-a svakako jest) (Cieslik i dr., 2015).

S obzirom na značajne količine mulja koji svakodnevno nastaje, većinom od spomenutih rješenja nije moguće zbrinuti cjelokupan mulj čije se količine svakodnevno povećavaju zahvaljujući sve većem broju UPOV. 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 daljnjeg spaljivanja, ali u nekim istraživanjima se otišlo i korak dalje te se analizirala mogućnost primjene takvog mulja kao alternativnog goriva. Toplina i energija dobivena takvim procesima izgaranja osušenog kanalizacijskog mulja s razlogom se može smatrati obnovljivim izvorom energije (Husillos Rodriguez et al., 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) i vrlo je vjerojatno da će ta brojka u budućnosti još rasti (Donatello et al., 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), dok su prema drugim izvorima te količine čak i veće: Kruger i Adam (2015) procjenjuju da se U Europi, Sjevernoj Americi i Japanu zajedno generira više od 30 milijuna tona suhe tvari mulja godišnje.

Postupkom spaljivanja, masa mulja reducira se za oko 70%, a njegov volumen za čak do 90% (Lynn i dr., 2015).

Prakse čiste proizvodnje predstavljaju integralni pristup gospodarenja otpadom u industriji, kojima se ostvarivanjem veze između novih tehnologija, procesa i proizvoda postižu ciljevi poput ponovnog korištenja, recikliranja i održivog razvoja (Wolff et al., 2014). Ovakav pristup podrazumijeva ekonomičan i okolišno prihvatljiv sustav koji obuhvaća poboljšanja u iskorištavanju energije, korištenju sirovih materijala (kroz recikliranje otpada) te smanjenje emisija štetnih tvari i količine otpada.



Odabir optimalnog postupka obrade mulja na UPOV ovisi između ostalog i o konačnom zbrinjavanju pa je već kod izgradnje uređaja to nužno uzeti u obzir. Pojedine studijske analize, nakon cjelovite 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 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 uništavaju toksične organske komponente, minimiziraju se neugodni mirisi i olakšava daljnje gospodarenje muljem (konačno zbrinjavanje), a moguće je dobivanje energije (Tantawy et al., 2012).

Nizozemska i Švicarska, primjerice, cjelokupne količine proizvedenog mulja spaljuju, dok se u Njemačkoj spaljuje oko 55% (Herzel i dr., 2016) od ukupno generiranog mulja čije se količine procjenjuju na približno 2 milijuna t/ST godišnje (Kruger i Adam, 2015). Prema Destatisu (2013), u Njemačkoj se od preostale količine mulja trenutno najveći dio koristi u poljoprivredi i hortikulturi (oko 42%), a manji dio (oko 3%) se privremeno skladišti, dok niti jedan dio mulja ne završava na trajnim odlagalištima. U budućnosti se očekuje daljnji porast udjela mulja koji odlazi na spaljivanje najviše zbog rastuće zabrinutosti koja prati postupak zbrinjavanja mulja u poljoprivredi (Kruger i Adam, 2015). Trenutno se najveći dio generiranog pepela (ISSA) u Njemačkoj (oko 37%) koristi za zapunjavanje rovova i bušotina nastalih rudarenjem, dok se oko 29% odlaže (Kruger i Adam, 2015). Sličan udio (gotovo 29%) iskorištava se u građevinarstvu za namjene kao što je gradnja kolničkih konstrukcija, dok se najmanji udio (oko 5%) koristi direktno kao gnojivo.

Iako se najveći dio ISSA koji se generira diljem Svijeta odlaže na posebno uređena odlagališta, aktualna su istraživanja o mogućnostima ponovne upotrebe dobivenog ISSA kao recikliranog materijala što je posebno važno i zbog ubrzanog trošenja prirodnih sirovina, povećanih emisija CO<sub>2</sub> i dr. Objavljena su brojna istraživanja o mogućnostima ponovne upotrebe ISSA kao zamjene za dio gline u proizvodnji keramičkih materijala, cigli i opeka, zatim kao sirovine za proizvodnju laganog agregata, a posebna je pažnja posvećena mogućnostima primjene ISSA kao sirovine u proizvodnji portland cementa ili kao zamjena 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 svojstvo obradljivosti, vrijeme vezanja, 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 ocijenjene kao ograničene i nedostatne za sve brži razvoj koji uključuje korištenje fosfora kao resursa (Donatello et al., 2013). Uz današnje stope korištenja fosfora, procijenjeno je da su zalihe u prirodi dostatne za svega 50-100 godina ekonomski održivog iskorištavanja (Cordell et al., 2009). Najveće potrebe za fosforom dolaze iz industrije umjetnih gnojiva (cca 80%), industrije deterdženata (oko 12%) i industrije stočne hrane (cca 5%) (Smil, 2000).



Mogućnost ponovne upotrebe 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 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 ponovne upotrebe mulja. U prilog nastojanjima za proširenje svijesti o važnosti ponovne upotrebe mulja/ISSA ide i trenutni prijedlog strategije konačnog zbrinjavanja muljeva u Hrvatskoj koji je orijentiran na izgradnju četiri do pet spalionica mulja (WYG International Ltd, 2013).

U svakom slučaju, ističe se da spaljivanjem mulja s UPOV nastaju značajne količine ISSA koji također treba zbrinuti na odgovarajući način. Mogućnosti ponovne upotrebe ISSA uglavnom su vezane uz tehnologiju spaljivanja u mono-spalionicama 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 i komunalnog otpada dobiva pepeo koji po svojim karakteristikama i sastavu ne zadovoljava osnovne kriterije neophodne za njegovu ponovnu 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 cjelovito 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 odvođenjem 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 ekonomska bilanca njegovog konačnog odlaganja. Bila je, a u većini slučajeva je i danas 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 muljeva s UPOV-a u kojima je klasično odlaganje na uređena odlagališta praktički nemoguće (navod odgovarajuće direktive i pravilnika), a problem će dodatno zaoštriti realizacija Plana provedbe vodno-komunalnih direktiva.

Stoga je neminovna potreba da se projekti novih UPOV 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 za aglomeracije veće od 10.000 ES. Drugim riječima, pristupanjem EU, Hrvatska se obvezala do 2018. godine izgraditi sve UPOV kapaciteta većeg od 10.000 ES, uključivo i adekvatno zbrinjavanje muljeva. Navedeno će do 2018. godine u konačnici rezultirati puštanjem u pogon UPOV 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<sup>3</sup> mulja/godina). U slučaju odabira termičke obrade muljeva generiralo bi se oko 57.000 t ISSA/godina (21.000 m<sup>3</sup> ISSA/godina).

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

### 3. Svojstva mulja s UPOV

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 nusprodukata koje je potrebno sakupiti i obraditi prije nego što se kontrolirano zbrinu.



Na UPOV 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 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 utječu na promjenu njihovog sastava.

**Tablica 2. Koncentracija suhe tvari u mulju u pojedinim fazama pročišćavanja (Metcalf and Eddy, 2003)**

| 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                        |



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

Obrada otpadnog mulja izdvojenog na UPOV 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 spriječili 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 et al. (2013) navodi 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 (cijedenje) mulja kojom se dobiva muljni kolač s 18-35 %ST.

Kalorijska vrijednost osušenog kanalizacijskog mulja je oko 8300 J/g (1990 kcal/kg) (Husillos Rodriguez et al., 2013).

pH vrijednost kanalizacijskog mulja može varirati od 6 do 12, ali je generalno lužnat (Al-Sharif i Attom, 2013).

**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 | 1           | 5             | 25               | 90          | 330           |
| Smanjenje obujma (%)              | 100         | 20            | 4                | 1,11        | 0,30          |

## 4. Obrada mulja na UPOV

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

U okvirima nastojanja za ponovnom upotrebom (recikliranjem) mulja izuzetno je važno imati u vidu da različite mogućnosti ponovne upotrebe 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 ponovno 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 ocjenjuje poželjnim.

Tijek obrade mulja na UPOV najčešće prolazi tri osnovne faze:

- zgušnjavanje,
- stabilizacija,
- 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 daljnjeg 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, preporuča se primijeniti anaerobna stabilizacija. Naime, to je jedini biološki postupak kojim se može iskoristiti energijska razina mulja. Bioplin, koji je proizvod anaerobne stabilizacije sadrži oko 2/3 metana i 1/3 ugljik-dioksida i ima donju ogrjevnu moć od 6,63 kWh/m<sup>3</sup> plina.

Dehidracija mulja je postupak kojim se iz mulja uklanja sadržaj vode. Ovisno o svojstvima zgusnutog mulja, primijenjenom tehnološkom rješenju te mogućnosti dodavanja određenih kemijskih sredstava (CaO, FeCl<sub>3</sub> i dr.), dehidracijom se postiže koncentracija suhe tvari u mulju 25-35 %ST. Dva su osnovna tehnološka rješenja dehidracije mulja:

- fizikalno uklanjanje vode (polja za sušenje mulja),
- mehaničko uklanjanje vode (centrifuge, trakaste filter prese, vakuumske filter prese).



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 piljevina, zbog poboljšanja odnosa ugljika i dušika sadrži 40-50% suhe tvari.

Uz prethodno izdvojena tri osnovna postupka obrade mulja, izdvajaju se i dodatne 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 m<sup>2</sup> vodoravne površine. To odgovara toplinskoj energiji od 100 do 110 litara loživog ulja po m<sup>2</sup> godišnje. U klimatskim uvjetima karakterističnim za veći dio područja Hrvatske, sunčeva energija omogućava isparavanje oko 800 kg vode po m<sup>2</sup> godišnje.

U slučaju kada, iz bilo kojih razloga, ne postoji mogućnost korištenja mulja u poljoprivredne i slične namjene, tada se kod većih UPOV (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 dodavanja 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 (lebdećeg 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, ugljik-monoksid), ulja, katran i pougljena kruta 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 et al., 1995; Taruya et al., 2002; Cheeseman et al., 2005; Chiou et al., 2006; Chen et al., 2006; Cyr et al., 2007; Lin et al., 2007; Petavratzi et al., 2007; Chen et al., 2009; FHWA-RD-97-148, 2012; Donatello et al., 2013; Chen et al., 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 Planu gospodarenja otpadom u Republici Hrvatskoj za razdoblje 2007.-2015. godine (NN 85/07) 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 tijela nadležnih za gospodarenje otpadom*“.

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 odlagalištima nije dopušteno. U istom se dokumentu navodi da je na odlagališta otpada zabranjen prihvrat, između ostalog i: „*komunalnog otpada ukoliko mu masa biorazgradive komponente premašuje 35% od ukupne mase*“. Biološki stabiliziran mulj sadrži uvijek 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 golemih financijskih 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 temeljom 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 konačnog odlaganja, odnosno 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“.

U Zakonu o vodama (NN 153/2009, 63/2011, 56/2013, 14/2014), članak 69, koji se odnosi na mulj, glasi:

„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“.

Strategijom gospodarenja otpadom Republike Hrvatske (NN 130/05) navedeno je kako se muljem upravlja prema EU praksi i mogućnost. U načelu moguće je ponovno 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 primijeniti 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 nalaze 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 vrst otpada koji 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 sadržaj propisanih tvari je 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 rekultiviranja 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) je na snazi 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, kemijskoj 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:

- tlu na kojem postoji opasnost od ispiranja mulja u površinske vode,
- tlu krških polja, plitkom ili skeletnom tlu krša,
- u priobalnom i vodozaštitnom području.

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 sa 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 sa 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 prihvata 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.

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 bioplina). 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 Europi je prisutan trend povećanja količina stabiliziranog i dehidriranog mulja s UPOV 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 (European Commission, 2010).

Različite vrste peći se koriste za spaljivanje stabiliziranog i dehidriranog mulja. Najčešće korištene su peći s izgaranjem u vrtložnom sloju (eng. fluidised bed) (Donatello et al., 2013; Cyr et al., 2007; Garcés et al., 2008; Monzo et al., 2003; FHWA-RD-97-148, 2012). Od ostalih tipova peći za spaljivanje mulja izdvaja se modularna spalionica (Pan et al., 2003) i električna prigušena peć (eng. electrical muffle furnace) (Tantawy et al., 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 građevinskih materijala (cementni mort, beton, opeka), ali i za ostale namjene (poboljšivač tla, cestogradnja i dr.).

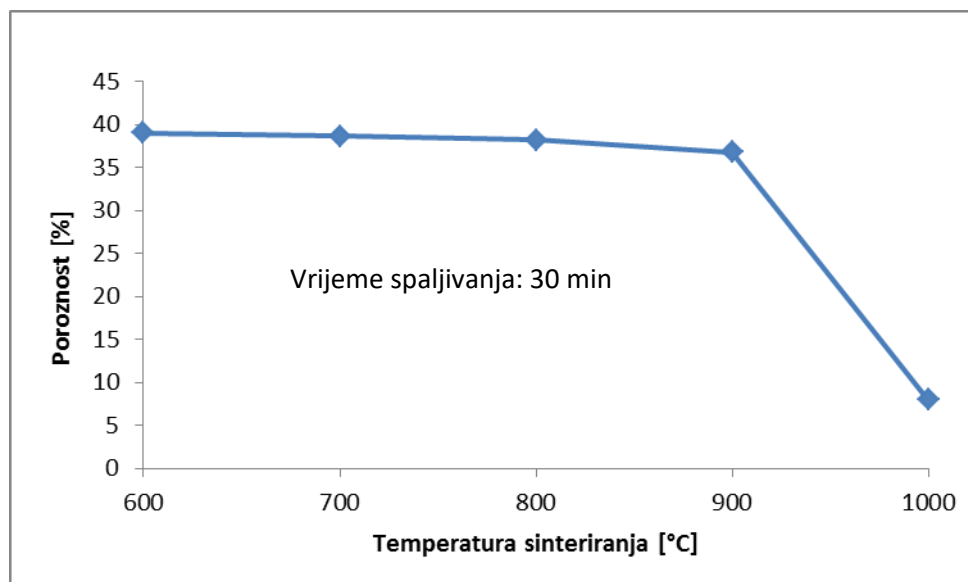
Kalorijska vrijednost mulja slična je onoj smeđeg ugljena, ali treba obratiti pozornost na činjenicu da je to kalorijska vrijednost organskog dijela mulja, dok anorganski dio nema kalorijsku vrijednost. Stoga je uobičajeno potrebno mulj dovesti barem do razine od 28 do 33 % ST kako bi moglo doći do auto-termičkog sagorijevanja bez dodavanja vanjskog goriva za održavanje procesa (Donatello et al. 2013). U stabiliziranom i dehidriranom stanju mulj ima kalorijsku vrijednost u rasponu 12-20 MJ/kg (Donatello et al., 2004).

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

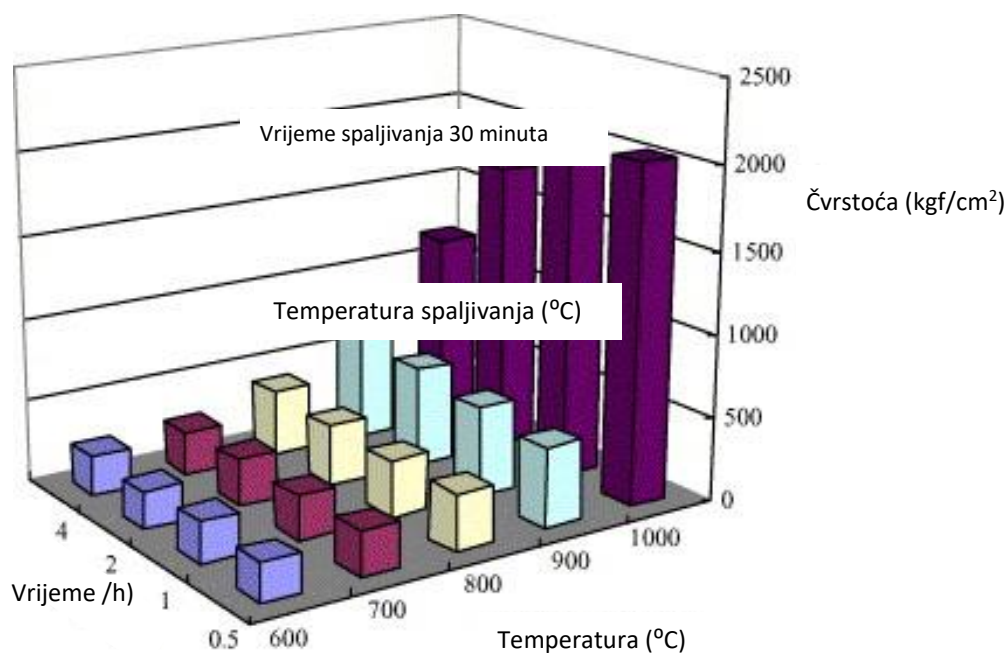
Prilikom povišenja temperature spaljivanja s 800°C na 900°C dolazi do smanjenja apsorpcije vode od strane ISSA, a iznad 1000°C apsorpcija vode značajno opada (apsorpcija pri 1000°C iznosi manje od 0,3%). Povećanjem temperature, masa ISSA opada, uslijed dodatnog oksidiranja organske tvari, a time dolazi i do povećanja gustoće (specifične težine) 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, specifičnoj težini, apsorpciji vode, veličini pora i mineralnom sastavu ISSA) također variraju s promjenama temperature: s povećanjem temperature dolazi do povećanja čvrstoća.



Primjerice, pri promjeni temperature spaljivanja s 900°C na 1000°C dolazi do znatnog povećanja tlačne čvrstoće sinteriranih uzoraka koja doseže 2040 kgf/cm<sup>2</sup> (Lin et al., 2006).



Slika 2. Utjecaj temperature spaljivanja mulja na poroznost ISSA (Lin et al., 2006)



Slika 3. Utjecaj temperature spaljivanja on tlačnu čvrstoću sinteriranih uzoraka



Temperatura spaljivanja mulja ima značajan utjecaj na mikrostrukutru i pucolanska svojstva dobivenog ISSA. Na temperaturi iznad 900 – 950°C dolazi do stvaranja klinkera, odnosno povećanja kristalizacije i slabljenja pucolanskih svojstava ISSA (Merino et al., 2005, Tantawy et al., 2012; FHWA-RD-97-148, 2012).

Fontes i sur. (2016) također navode presudan utjecaj primijenjene temperature spaljivanja, ali i granulometrije dobivenog pepela na njegovu reaktivnost. Ovi autori indeks pucolanske aktivnosti pepela odredili su s vrijednosti 91 % što je značajno iznad potrebnih 75 % za klasifikaciju materijala kao pucolanskog.

Prema nekim istraživanjima, optimalna temperatura spaljivanja mulja sa stajališta očuvanja pucolanskih svojstava pepela je oko 800°C (Tantawy et al., 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 dodavanja određenih kemikalija, vapna gline i dr. (FHWA-RD-97-148, 2012), s ciljem poboljšanja karakteristika ISSA.

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

ISSA je materijal usporediv s laganim pjeskom, gustoće nešto manje od gustoće cementa. Također, pokazano je da gustoća dobivenog ISSA povećava s povećanjem temperature spaljivanja mulja (Lynn i dr., 2015).

Na temelju pregleda dosadašnjeg stanja na području istraživanja, Lynn i dr. (2015) došli su do podatka o prosječnom gubitku žarenjem (LOI) za analizirane ISSA od 3,5% čime se ovaj materijal može smatrati pogodnim za primjenu u cementnim materijalima (uvjet od manje od 5% LOI prema normi EN 197).

## 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  $\mu\text{m}$ , sa srednjom vrijednosti promjera od oko 26  $\mu\text{m}$  (Coutand et al., 2006; Yusuf et al., 2012). Relativno velik je udio čestica (čak do 90% za neke dobivene ISSA) manji od 75  $\mu\text{m}$  (Yusuf et al., 2012). ISSA se sastoji od nepravilnih čestica s velikom specifičnom površinom što rezultira većim potrebama za vodom pri



korištenju u cementnim mortovima i betonima. Oblik čestica ISSA je nepravilan bez obzira na primijenjenu temperaturu spaljivanja (Naamane i dr., 2016).

Prema drugim literaturnim podacima srednja veličina čestica ISSA kreće se od 8 do 263  $\mu\text{m}$  s česticama veličine do približno 700  $\mu\text{m}$ .

Prema Li i dr. (2017) srednja veličina čestica ISSA je 56  $\mu\text{m}$ , a pH je oko 8.45. Istu srednju veličinu čestica pepela (56  $\mu\text{m}$ ) navode i Pavlik i sur. (2016).

Točan raspon veličina čestica pepela ovisi o postupcima obrade mulja, udjelu industrijskih voda u otpadnoj vodi i tipu sustava odvodnje (Donatello et al., 2013).

## Sastav ISSA

Otpriblike jednu trećinu krute tvari mulja s UPOV 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 et al., 2007; Donatello et al., 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 kvartz ( $\text{SiO}_2$ ), kalcij fosfat ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) i hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Pavlik i sur. (2016) također navode značajan udio amorfnе faze u ISSA (41 %) što je temeljna pretpostavka za eventualni razvoj pucolanske aktivnosti.

Često je u ISSA prisutna povećana koncentracija sulfata što je direktna posljedica kemijskih spojeva korištenih u nekim postupcima pročišćavanja otpadne vode (Monzo et al., 1997).

Struktura ISSA je porozna, s česticama nepravilna oblika (Cyr et al., 2007), odnosno riječ je o neplastičnom, praškastom materijalu.

I drugi autori (Helena Lopes et al., 2003; Chen et al., 2013) također iskazuju značajan utjecaj porijekla otpadnih voda te vrste i količine aditiva tijekom njihove obrade kao i obrade mulja na sastav ISSA.

Stvarna specifična težina ISSA varira prema pojedinim autorima (ali ne značajnije): 2300 – 3200  $\text{kg/m}^3$  (Chen et al., 2013), 2620  $\text{kg/m}^3$  (Garces et al., 2008), 2860  $\text{kg/m}^3$  (Merino et al., 2005).

ISSA može pridonijeti zahtjevima za  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u proizvodnji klinkera, dok značajni sadržaji Cao mogu pridonijeti manjem smanjenju emisija  $\text{CO}_2$  smanjenjem udjela vapnenačkog materijala.

**Tablica 4. Udio kemijskih spojeva u ISSA (rezultati prema istraživanjima i lokacijama nastanka mulja)**

| Lokacija porijekla mulja       | Valencija, Španjolska (Paya et al.,2002; Monzo et al.,2003) | Valencija, Španjolska (Baeza-Brotons et al.,2014) | Toulouse, Francuska (Coutand et al., 2006; Cyr et al., 2007; Cyr et al., 2012) | Bialystok, Poljska (Kosior-Kazberuk, 2010) | Tokyo, Japan (Suzuki et al., 1997) | Yorkshire, UK (Donatello et al., 2004) | Alegria, Brazil (Fontes et al., 2004) | Valencija, Španjolska (Garces et al.,2008) | Minia Governorate, Egipat (Tantawy et al.,2012) | Taipei, Taiwan (Pan et al.,2003) | Vizcaya, Španjolska (Merino et al.,2005) |
|--------------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------------|
| Kemijski spoj                  | Udio u ISSA [%]                                             |                                                   |                                                                                |                                            |                                    |                                        |                                       |                                            |                                                 |                                  |                                          |
| SO <sub>3</sub>                | 12.40                                                       | 8.95                                              | 2.80                                                                           | 0.60                                       | -                                  | 3.00                                   | 6.38                                  | 11.10                                      | 4.04                                            | 2.38                             | -                                        |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7.40                                                        | -                                                 | 4.70                                                                           | 10.32                                      | 8.50                               | 17.00                                  | 12.48                                 | 10.00                                      | 17.05                                           | 7.21                             | 20.00                                    |
| SiO <sub>2</sub>               | 20.80                                                       | 17.27                                             | 34.20                                                                          | 34.68                                      | 48.20                              | 36.00                                  | 39.02                                 | 19.20                                      | 39.03                                           | 50.60                            | 25.40                                    |
| CaO                            | 31.30                                                       | 30.24                                             | 20.60                                                                          | 15.42                                      | 4.10                               | 13.00                                  | 10.12                                 | 30.60                                      | 5.80                                            | 1.93                             | 21.05                                    |
| MgO                            | 2.60                                                        | 3.22                                              | 1.90                                                                           | 2.65                                       | 1.90                               | 2.00                                   | 1.89                                  | 2.70                                       | 1.93                                            | 1.48                             | 1.63                                     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 14.90                                                       | 9.64                                              | 12.60                                                                          | 6.32                                       | 18.70                              | 11.00                                  | 19.09                                 | 8.90                                       | 15.13                                           | 12.80                            | 7.64                                     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 6.70                                                        | 14.25                                             | 14.80                                                                          | 18.17                                      | 5.60                               | 12.00                                  | 4.94                                  | 12.30                                      | 13.12                                           | 1.67                             | 14.20                                    |
| TiO <sub>2</sub>               | -                                                           | -                                                 | 0.90                                                                           | 0.41                                       | -                                  | -                                      | -                                     | 1.00                                       | -                                               | -                                | 0.29                                     |
| Na <sub>2</sub> O              | -                                                           | 0.94                                              | 1.00                                                                           | 0.70                                       | 0.60                               | -                                      | 1.26                                  | 0.80                                       | 0.43                                            | 0.32                             | 0.48                                     |
| K <sub>2</sub> O               | -                                                           | 1.28                                              | 1.70                                                                           | 1.30                                       | 0.90                               | 1.50                                   | 1.76                                  | 1.40                                       | 0.62                                            | 1.70                             | 0.78                                     |
| Ostalo                         | 3.90                                                        | 14.21                                             | 4.80                                                                           | 9.43                                       | 11.50                              | 4.50                                   | 3.06                                  | 2.00                                       | 2.85                                            | 19.91                            | 8.53                                     |

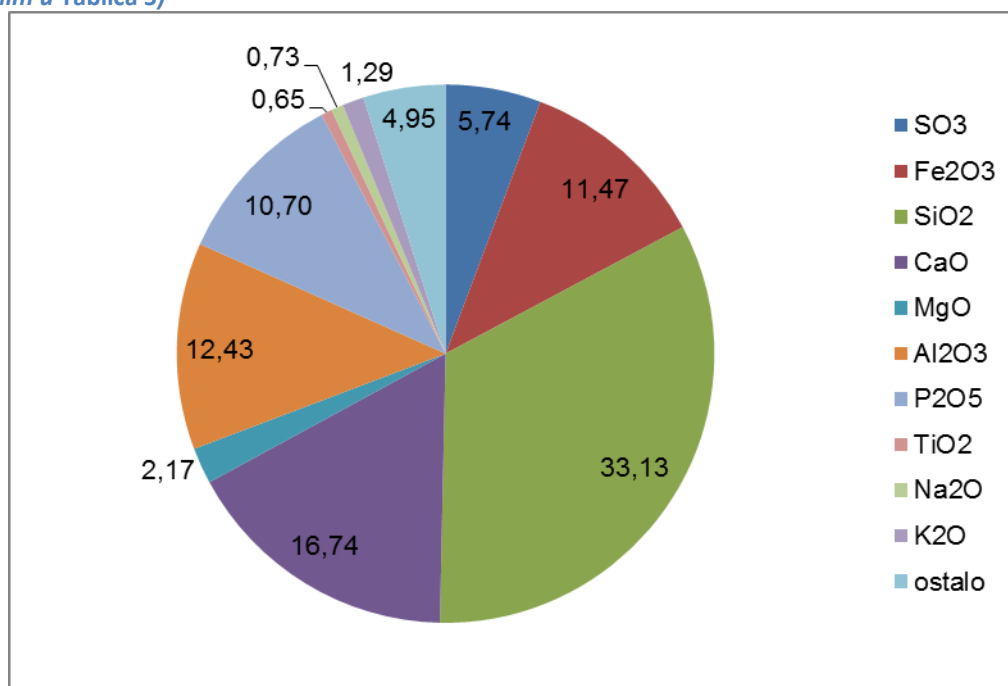




Tablica 5. Minimalne, maksimalne i srednje vrijednosti udjela pojedinog kemijskog spoja u ISSA na temelju rezultata istraživanja navedenih u Tablici 1. i usporedba s rezultatima kemijske analize ISSA dobivenog spaljivanje mulja s UPOV u Zagrebu

| Kemijski spoj                  | Udio u ISSA [%] |          |         |        |
|--------------------------------|-----------------|----------|---------|--------|
|                                | Minimum         | Maksimum | Srednje | Zagreb |
| SO <sub>3</sub>                | 0.60            | 12.40    | 5.74    | 2.54   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4.70            | 20.00    | 11.47   | 4.96   |
| SiO <sub>2</sub>               | 17.27           | 50.60    | 33.13   | 19.16  |
| CaO                            | 1.93            | 31.30    | 16.74   | 47.07  |
| MgO                            | 1.48            | 3.22     | 2.17    | 3.20   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 6.32            | 19.09    | 12.43   | 9.14   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 1.67            | 18.17    | 10.70   | 6.62   |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.29            | 1.00     | 0.65    | 0.88   |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.32            | 1.26     | 0.73    | 0.18   |
| K <sub>2</sub> O               | 0.62            | 1.76     | 1.29    | 0.56   |

Slika 4. Srednja vrijednost udjela pojedinog kemijskog spoja u ISSA (prema rezultatima istraživanja navedenim u Tablica 5)





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 (Weisbusch i Seyfried, 1997; Anderson i Skerratt, 2003). Elementi prisutni u ISSA s manjim udjelima mogu još značajnije varirati i biti pod značajnim 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 et al., 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 odlaže, glavni problem po pitanju izluživanja teških metala predstavljaju 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 et al., 2010b, Chen et al., 2013).

Osnovni minerali koji čine ISSA su  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  što stvara dobre pretpostavke za korištenje u obliku mineralnog dodatka kompozitnim materijalima na bazi Portland cementa. Značajan je i udio  $\text{CaO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Baeza-Broton et al., 2014).

Većina ISSA sadrži fosfor i heksavalentni krom (Higuchi et al., 2014). Donatello et al., (2008) ističe da ISSA sadrži visoke udjele fosfata, uobičajeno 10% do 20% masenog udjela u obliku  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Dodatkom ISSA s većim udjelom fosfora pri proizvodnji cementnog morta i betona, fosfor može odgoditi reakcije vezivanja cementa što uobičajeno rezultira nešto nižim početnim čvrstoćama betona. Također, može doći do otpuštanja heksavalentnog kroma iz očvrstle i slegnute mase.

Prema Naamane i dr. (2016), udio vezanog vapna u mulju povećava se za čak 779% prilikom povećanja temperature spaljivanja mulja od  $300^\circ\text{C}$  na  $800^\circ\text{C}$ . Ovo ukazuje na značajne mikrostrukturne promjene ISSA uzrokovane procesom spaljivanja, što direktno utječe i na eventualna pucolanska svojstva tako dobivenog pepela. Prema nekim istraživanjima (Tantawy i dr., 2012) na temperaturama iznad  $800^\circ\text{C}$  smanjuje se sadržaj vezanog vapna te se iz toga nameće zaključak da bi ISSA dobiven na temperaturi od  $800^\circ\text{C}$  trebao biti optimalnih pucolanskih karakteristika.

Chen i Poon (2016) navode izrazito nepravilnu i poroznu strukturu čestica pepela na temelju SEM prikaza.

Li i sur. (2017) za pepeo dobiven iz trenutno najveće i najmodernije spalionice mulja u Hong Kongu navode nisku razinu hidrauličke reaktivnosti i pucolanske aktivnosti što je posljedica niskih udjela  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{CaO}$  te relativno visokih udjela fosfora, sumpora i klora.



## 7. Mogućnosti primjene ISSA

### 7.1. Općenito

U posljednja dva desetljeća, razvijeni su različiti načini recikliranja i korištenja mulja s UPOV i ISSA dobivenog njegovim spaljivanjem (Donatello and Cheeseman, 2013): proizvodnja keramike (keramičke pločice), opeke (crijep, cigla, fasade), 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 et al., 1996), betonskim mješavinama (Tay, 1987; Tay i Show, 1991), u proizvodnji opekarskih proizvoda (Alleman i Berman, 1984), kao zamjena za dio finog agregata u mortovima (Bhatty i Reid, 1989) te u asfaltnim mješavinama (Al Sayed et al., 1995).

Upotreba mulja s UPOV 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 et al., 2014). Prema istom izvoru spaljivanje mulja s UPOV primarni je način njegova zbrinjavanja u Nizozemskoj, Belgiji, Njemačkoj, Austriji i Švicarskoj, dok je odlaganje na odlagalištima 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 nusprodukt, budući da posjeduje 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 et al., 2013), jedina negativna posljedica ovog postupka je blaga redukcija formiranja minerala alita (dikalcijev silikat) u dobivenom cementu, odnosno odgoda njegove kristalizacije pri čemu je za formiranje minerala belita (trikalcijev silikat) zamićen 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 proizvodnji cementa potreba za fosilnim gorivima u modernim cementnim pećima mogla smanjiti čak i do 70% (Husillos Rodriguez et al., 2013). Ovakav pristup zbrinjavanju kanalizacijskog mulja možda je i najobuhvatniji budući se koristi kao alternativno gorivo pri čemu se produkt sagorijevanja (pepeo) direktno ugrađuje u otopljeni klinker bez potrebe za zasebnim odlaganjem. Time se reducira i potreba za gorivom pri procesu spaljivanja, ali i potreba za sirovim materijalom iz prirode u proizvodnji cementa te se osigurava siguran i prikladan način konačnog zbrinjavanja kanalizacijskog mulja.

Istraživana je i mogućnost primjene mulja s UPOV za imobilizaciju olova, cinka i kadmija u zagađenim tlima (primjerice od posljedica rudarske aktivnosti) (Theodoratos et al., 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 te je potvrđena teza da je mulj s UPOV 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 enormnim potencijalom za korištenje otpadnih materijala generiranih unutar područja građevinarstva, ali i kroz aktivnosti u drugim sektorima. Korištenje takvih materijala omogućava smanjenje u potrošnji energije, pridonosi očuvanju prirodnih (ne)obnovljivih resursa te reducira 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 niski kako bi se izbjegao neželjeni gubitak određenih svojstava dobivenih materijala (Baeza-Broton et al., 2014).

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

1. Korištenje ISSA proizvodnji sinteriranih materijala
2. Korištenje ISSA proizvodnji laganog agregata
3. Korištenje mulja/ISSA pri izgradnji prometnica
4. Korištenje mulja/ISSA pepela 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, opeka (cigle, crijep, fasade) i dr. Da 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, Si, Ca i P (Taruya et al., 2002; Cyr et al., 2007; Petavratzi et al., 2007).

Negativan utjecaj na konačnu cijenu keramičkih materijala s dodatkom ISSA u velikoj mjeri ima i transport mulja/ISSA budući su UPOV 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 et al., 2002).

Postoje i istraživanja o primjeni ISSA u proizvodnji laganog agregata, gdje ISSA zamjenjuje dio cementa ili pijeska. Lagani agregati proizvedeni dodavanjem ISSA pokazali su se dobrim u usporedbi s komercijalnim proizvodima na bazi sinteriranog letećeg pepela od ugljena (Cheeseman and Virdi, 2005; Chiou et al., 2006). Chen et al. (2006) je na Tajvanu proveo istraživanja o korištenju ISSA u mješavinama s portland cementom za proizvodnju laganih pjenastih materijala sinteriranjem te je zaključeno da visoke temperature sinteriranja (između 1000°C i 1093°C) značajno doprinose povećanju tlačne čvrstoće dobivenih proizvoda (uzorci kocke stranice 25 mm). 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 dodatnog 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 et al., 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 et al., 2007; Chen i Lin, 2009b) te kao zamjena za vapnenac s ulogom mineralnog filera ili kao dio finog agregata u asfaltnim mješavinama pri cestogradnji (Al Sayed et al., 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 et al., 1995; Sato et al., 2013). Sato (2013) se bavio ispitivanjem asfaltnih mješavina uz upotrebu originalnog pepela te, zasebno, uz upotrebu mljevenog pepela (veća finoća čestica pepela). Zaključeno je da se pepeo može koristiti kao filer u asfaltnim mješavinama, ali kvaliteta tako dobivenih mješavina ipak je nešto niža 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 mješavinama 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 et al., 1995; **FHWA-RD-97-148**, 2012).

Stabilizacija tla je uobičajena inženjerska tehnika korištena za poboljšanje fizikalnih 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 ljuski, letećeg pepela od ugljena i čelika (Al-Sharif i Attom, 2013).

Glinovita tla su karakterizirana visokim potencijalom za bubrenjem i skupljanjem, 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). Nadalje, povećanje udjela dodanog pepela do 7,5% suhe tvari tla rezultira povećanjem maksimalne suhe gustoće, dok će povećanje udjela pepela iznad 7,5% uzrokovati pad suhe gustoće.



Ovom trendu odgovara i ponašanje rasta/pada tlačne čvrstoće tla s dodatkom pepela (do 7,5% dodanog pepela uzrokuje rast tlačne čvrstoće tla, dok daljnje dodavanje pepela dovodi do pada tlačne čvrstoće tla). Potencijal bubrenja tla značajno je smanjen uz dodatak pepela. Uspješno su poboljšana osnovna svojstva mekog temeljnog tla i korištenjem mješavine pepeo/cement. Primijećen je značajan pad vrijednosti indeksa plastičnosti tako dobivenog tla što dovodi i do promjene kategorije od slabo nosivog do srednje nosivog temeljnog tla (Lin et al., 2007; Chen i Lin, 2009). Zabilježen je i utjecaj na bubrenje tla, odnosno što je veći udio dodanog pepela/cementa, bubrenje tla je manje, dok se tlačna čvrstoća dobivenog tla povećava, kao i ocjena ukupne čvrstoće i nosivosti temeljnog tla. Prema rezultatima triaksijalnih tlačnih testova (Lin et al., 2007), uz korištenje mješavine pepela 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 i pepela dobivenog spaljivanjem biomase, na način da se zgusnuti mulj s UPOV (bez prethodne stabilizacije i dehidracije) zapravo stabilizira dodavanjem pepela dobivenog spaljivanjem biomase (Pavšić et al., 2014). Ovim istraživanjem dokazana je mogućnost stvaranja „kontroliranog materijala niske 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 zatrpavanje rovova, pri izradi upornjaka mostova te u postupcima izrade temelja. U proizvodnji ovakvog kompozitnog materijala dodatno se može uključiti i reciklirani agregat za dobivanje materijala niskih čvrstoća i sličnih karakteristika.

Korištenje ISSA u proizvodnji građevinskih materijala predstavlja put ka cirkularnoj ekonomiji i donosi značajne koristi kao što su smanjenje troškova povezanih sa zbrinjavanjem mulja kroz izbjegavanje troškova vezanih za odlaganje ISSA, ali i smanjenjem ekoloških problema povezanih s izluživanjima toksičnih, a topivih elemenata prisutnih u ISSA (Smol i dr., 2015).



## 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, pucolanski materijali ili latentni hidraulički materijali koji fino usitnjeni mogu biti dodani u beton i/ili cementne mortove na bazi Portland 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 Portland cementa. Budući da ISSA ne posjeduje kalorijsku vrijednost, ne može se koristiti kao alternativno gorivo u proizvodnji cementa. Osnovni elementi prisutni u Portland cementu su Ca, Si, Al i Fe. Ovi elementi prisutni su u značajnim udjelima, kao glavni elementi i u ISSA, uz značajnu prisutnost i P. Stoga se ISSA može djelomično koristiti kao sirovina za proizvodnju cementa (Donatello et al., 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 et al., 2013; Lin et al., 2012, Stasta et al., 2006)

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 et al., 2009; Donatello et al., 2013). Lam et al. (2010) su pokazali da klinker proizveden uz udio ISSA od 2% posjeduje zadovoljavajuće karakteristike. Pri korištenju ISSA kao sirovine za dobivanje klinkera preporuča se predtretman ISSA kako bi se iz njega uklonio fosfor (Donatello et al., 2013). Prema Lynn i dr. (2015), također se vrijeme vezivanja produžuje za mješavine s dodanim ISSA i to prosječno oko 35% za svakih 10% dodanog ISSA. Piasta i Lukawska (2016) također navode produljenje vremena vezivanja cementnih pasta s 10 i 20 %-tnim udjelima pepela u odnosu na referentnu mješavinu. Navedeno je posebice slučaj za krajnja vremena vezivanja, dok su početci vezivanja još uvijek relativno usporedivi s vremenima zabilježenim na referentnim mješavinama.

Primjena mulja s UPOV 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 et al., 2013). Pritom se kemijskom i





toplinskom energijom stvorenom reakcijama mulja i vapna isparava vlaga iz mulja te dolazi do reakcija mineralizacije organske tvari.

Neovisno o različitim mogućnostima ponovne 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.

Prema Lynn i dr. (2015), mješavine s ISSA generalno zadovoljavaju važeća ograničenja SAI (strength activity indeks) dana za primjenu letećeg pepela u cementnim materijalima uz udjele zamjene cementa s ISSA do 20%.

Prema istraživanju Fontesa (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, zabilježeno je da djelomična zamjena cementa s ISSA u betonu doprinosi povećanju ukupne poroznosti. Isti trend povećanja poroznosti cementnih pasta s ugrađenim pepelom zabilježili su i Pavlik i sur. (2016). Ovi autori zaključuju da su mogući udjeli zamjene cementa pepelom u praktičnoj primjeni do 10 % mase.

**Tablica 6 Tlačne čvrstoće i poroznost cementnih mortova s dodatkom ISSA (v/c=0,50) (Fontes et al., 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                | 13.62         |
| 15%                         | 35.89            | 40.55             | 14.18         |
| 20%                         | 30.93            | 39.5              | 15.27         |
| 30%                         | 26.5             | 37.12             | 15.84         |

**Tablica 7 Tlačne čvrstoće i poroznost betona s dodatkom ISSA (v/c=0,50) (Fontes et al., 2004)**

| Udio zamjene cementa s ISSA | 28 – dnevna tlačna čvrstoća [Mpa] | Poroznost [%] |
|-----------------------------|-----------------------------------|---------------|
| 0%                          | 52.27                             | 5.10          |
| 5%                          | 53.05                             | 5.28          |
| 10%                         | 51.52                             | 5.40          |



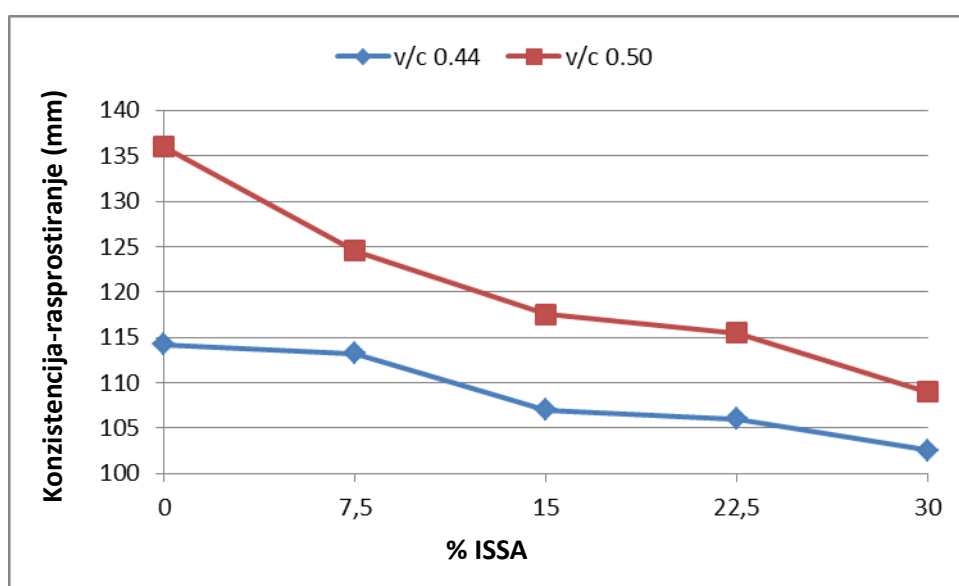


S druge strane, Fontes i sur. (2016) navode pozitivne promjene u strukturi pora morta s povećanjem udjela dodanog pepela na način da čestice pepela prekidaju kontinuirane pore što direktno utječe na smanjenje prodora vode u odnosu na referentni mort. Navedeno direktno utječe na poboljšanje trajnosnih svojstava morta u kom pogledu se dodatak pepela može ocijeniti pozitivnim. Ovi autori također ističu da dodatak pepela značajnije utječe na trajnosna i fizikalna svojstva morta (smanjenje propusnosti i smanjenje obradivosti) nego na same mehaničke karakteristike.

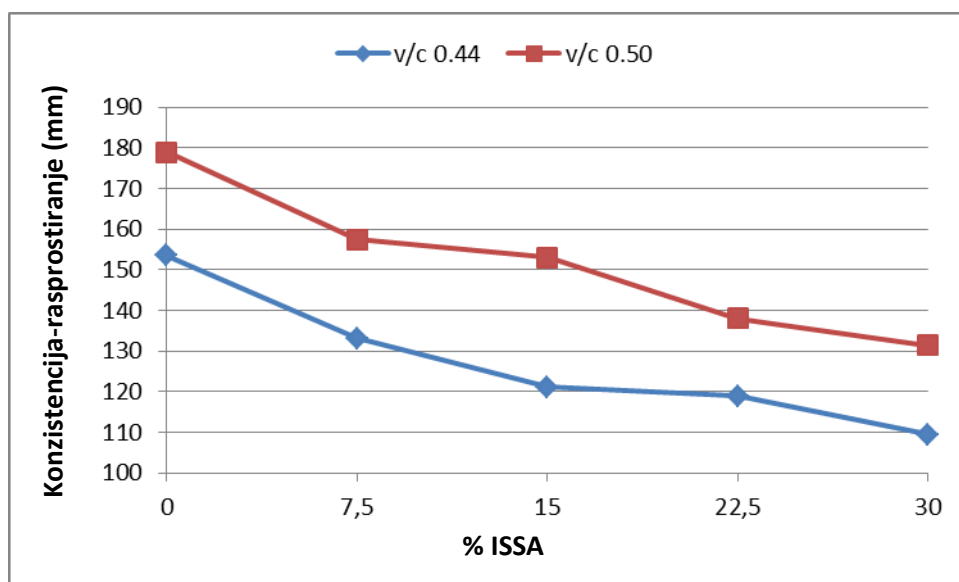
Chen i Poon (2016) zaključuju da korištenje pepela u mortovima uzrokuje povećanje ukupnog skupljanja sušenjem tijekom perioda od 100 dana (zabilježeno ukupno povećanje skupljanja u iznosu oko 10 % za mort s 20 %-tnim udjelom pepela u odnosu na referentni mort).

Za finoću čestica ISSA od 500 m<sup>2</sup>/kg, početno vrijeme slijeganja cementnog morta iznosilo je oko 3h, dok konačno vrijeme slijeganja iznosilo oko 4h. Usporedbe radi, tipična početna i konačna vremena slijeganja za obične Portland cementnog morta su 2-4h, odnosno 5-8h (Yusuf et al., 2012). Konačno vrijeme slijeganja cementnog morta s dodatkom ISSA je dakle nešto kraće u odnosu na tipične vrijednosti. U slučaju povećanja finoće čestica ISSA na 780-1000 m<sup>2</sup>/kg, početno i konačno vrijeme slijeganja cementnog morta s dodatkom ISSA se produžuje na 3,5-5h, odnosno 7-8h (Yusuf et al., 2012). Generalni je zaključak da je vrijeme slijeganja to duže što je veća finoća čestica ISSA.

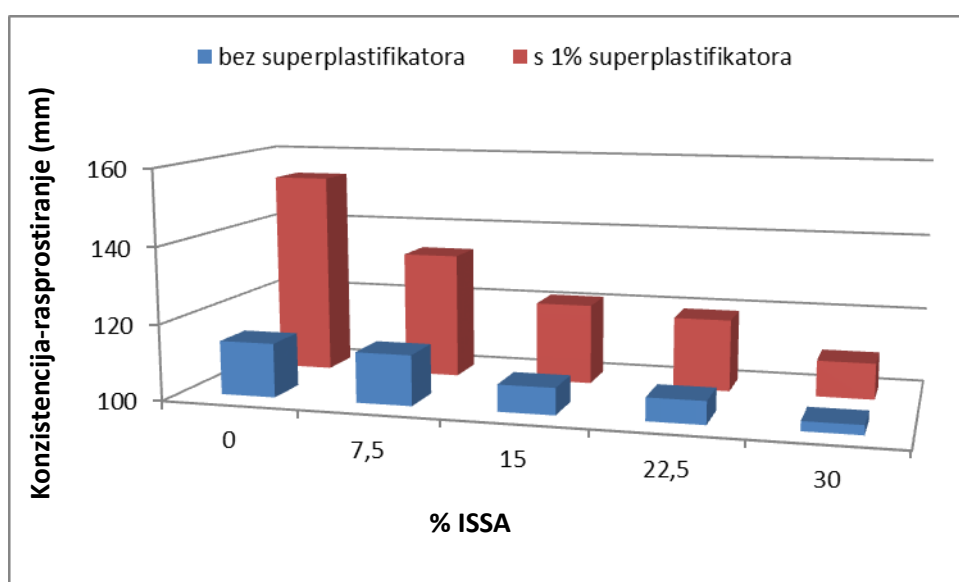
Uobičajeni problemi koji se javljaju pri zamjeni dijela cementa s ISSA u cementnim mortovima i betonu su vezani uglavnom uz smanjenu obradivost (Slika 5) i povećanu potrebu za vodom što se može nadoknaditi alternativnim kemijskim dodacima kao što su plastifikatori i superplastifikatori (Slika 6 i Slika 7). Prema istraživanju (Monzo et al., 2003) zamijećen je nelinearan pad obradivosti cementnih mortova s dodatkom ISSA; kod većih udjela ISSA u cementnom mortu pad obradivosti je manje značajan (Slika 5 i Slika 6).



Slika 5 Ovisnost konzistencije o udjelu ISSA u cementnom mortu



Slika 6 Ovisnost konzistencije o udjelu ISSA u cementnom mortu s dodatkom 1% superplastifikatora (Monzo et al., 2003)



Slika 7. Usporedba obradivosti morta bez i s 1% superplastifikatora (Monzo et al., 2003)

Prema Lynn i dr. (2015), prosječni pad obradivosti mortova iznosi oko 6% za svakih 10% dodatka ISSA, odnosno oko 12% u slučaju korištenja ISSA u betonskim mješavinama.



Postoje i neka istraživanja (Paya et al., 2002) da je probleme vezane uz pad obradivosti morta djelomično moguće 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 produkt. Pokazano je (Paya et al., 2002) da je uz dodatak 20% letećeg pepela moguće nadomjestiti navedene nepovoljne utjecaje nastale u cementnom mortu dodatkom 10% ISSA kao zamjene za cement.

**Tablica 8 Tlačna i vlačna čvrstoća cementnog morta ( $v/c=0,5$ ) uz dodatak ISSA i letećeg pepela (FA) (Paya et al., 2002)**

| Mort<br>(%ISSA/%FA) | Tlačna čvrstoća [Mpa] |           |           | Vlačna čvrstoća [MPa] |           |           |
|---------------------|-----------------------|-----------|-----------|-----------------------|-----------|-----------|
|                     | 7-dnevna              | 28-dnevna | 90-dnevna | 7-dnevna              | 28-dnevna | 90-dnevna |
| 0% / 0%             | 41.24                 | 50.2      | 49.06     | 7.06                  | 7.43      | 6.01      |
| 0% / 20%            | 31.51                 | 43.79     | 49.36     | 6.14                  | 6.79      | 8.4       |
| 20% / 20%           | 21.92                 | 36.3      | 48.51     | 7.72                  | 6.43      | 8.39      |

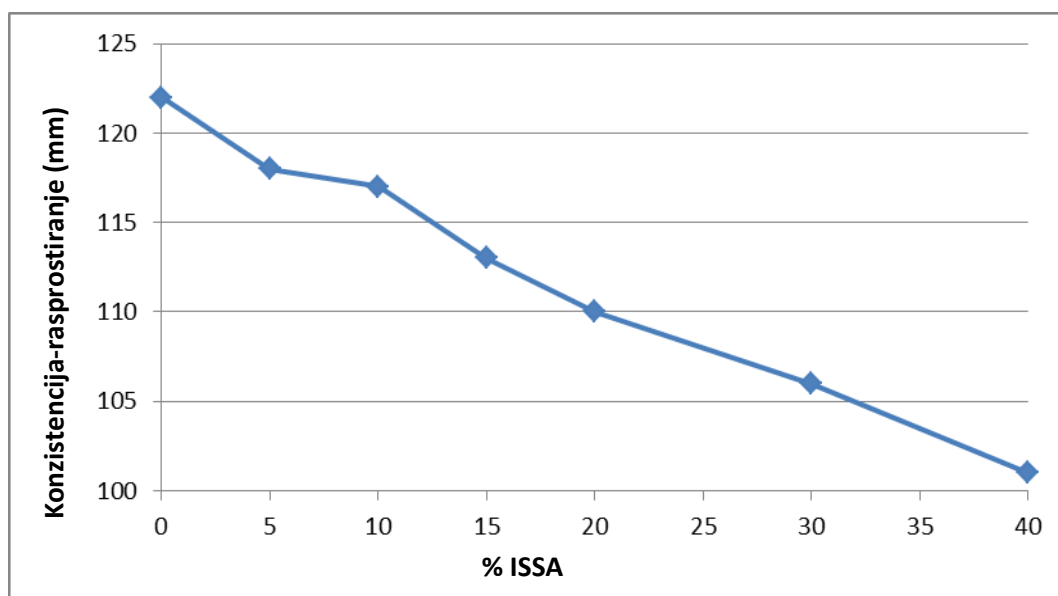
ISSA se u cementnim materijalima može koristiti ili kao pucolanski aktivan materijal, djelomično zamjenjujući cement, ili kao inertni filer, koji zamjenjuje pijesak i/ili fini agregat. Veći broj autora objavio je da djelomična zamjena Portland cementa s ISSA utječe na obradivost i razvoj čvrstoće cementnih pasti, mortova i/ili betona (Monzo et al., 1997; Donatello et al., 2013; Monzo et al., 2003; Pan et al., 2003; Cyr et al., 2007; Jamshidi et al., 2011; Garces et al., 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-dnevnog njegovanja (Yusuf et al., 2012).

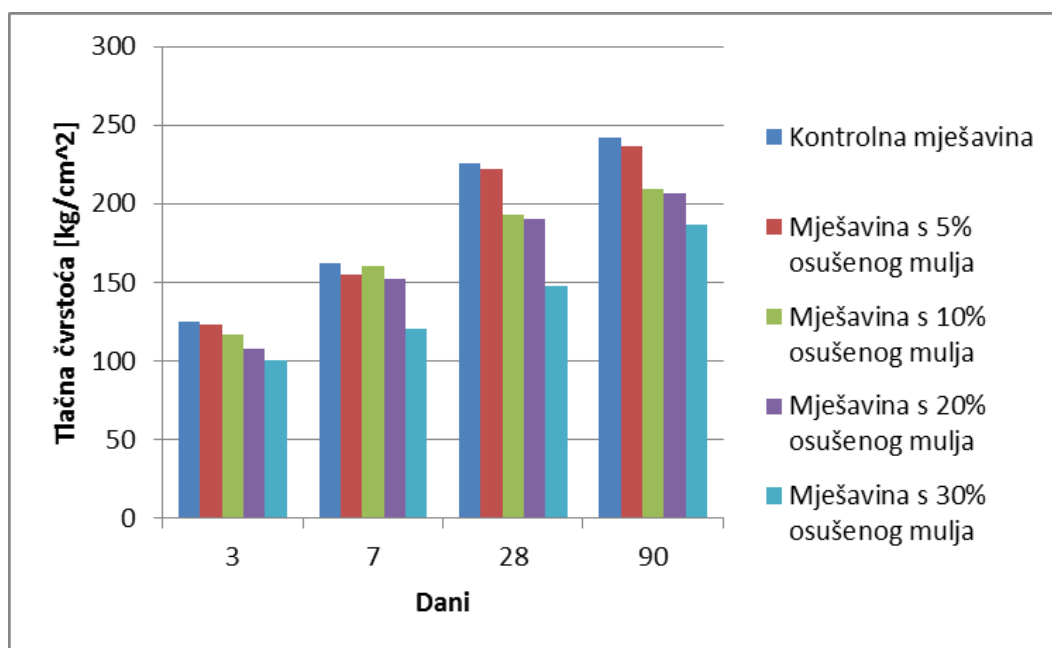
Unutar obrađenih istraživanja mogu se izdvojiti dva značajna trenda: povećanjem udjela ISSA smanjuje se tlačna čvrstoća i povećanje finoće čestica ISSA generalno pridonosi čvrstoćama uz iste udjele ISSA. Ipak, uspoređujući rezultate pojedinih autora, zamjetne su značajne razlike u apsolutnim vrijednostima dobivenih rezultata. Primjerice, zamjena 20% Portland cementa s ISSA, dovodi do različitih smanjenja tlačne čvrstoće: 24% (Donatello et al., 2010b), 52% (Pan et al., 2003), 32% (Tay, 1986).

U radu Jamshidi et al. (2011) objavljeno je da dodatak 10% osušenog mulja umjesto finog agregata kod betona uzrokuje smanjenje tlačne čvrstoće za 8% te se dodatak više od 10% ISSA umjesto finog agregata može primijeniti samo kod nekonstruktivnih betona.

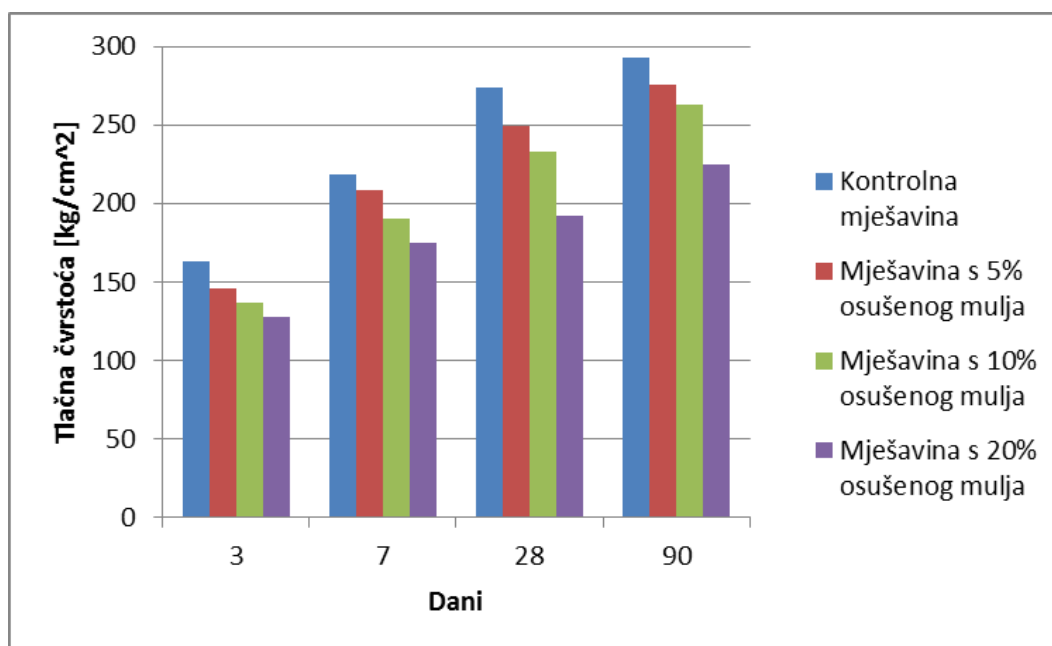
Prema Naamane i dr. (2016) povećani udjeli  $P_2O_5$  u ISSA mogu utjecati na smanjenje tlačne čvrstoće mortova s ugrađenim pepelom te uzrokovati produženje vremena vezivanja.



Slika 8. Obradivost morta u ovisnosti udjelu ISSA (za cement CEM I 42.5R) (Garces et al., 2008)



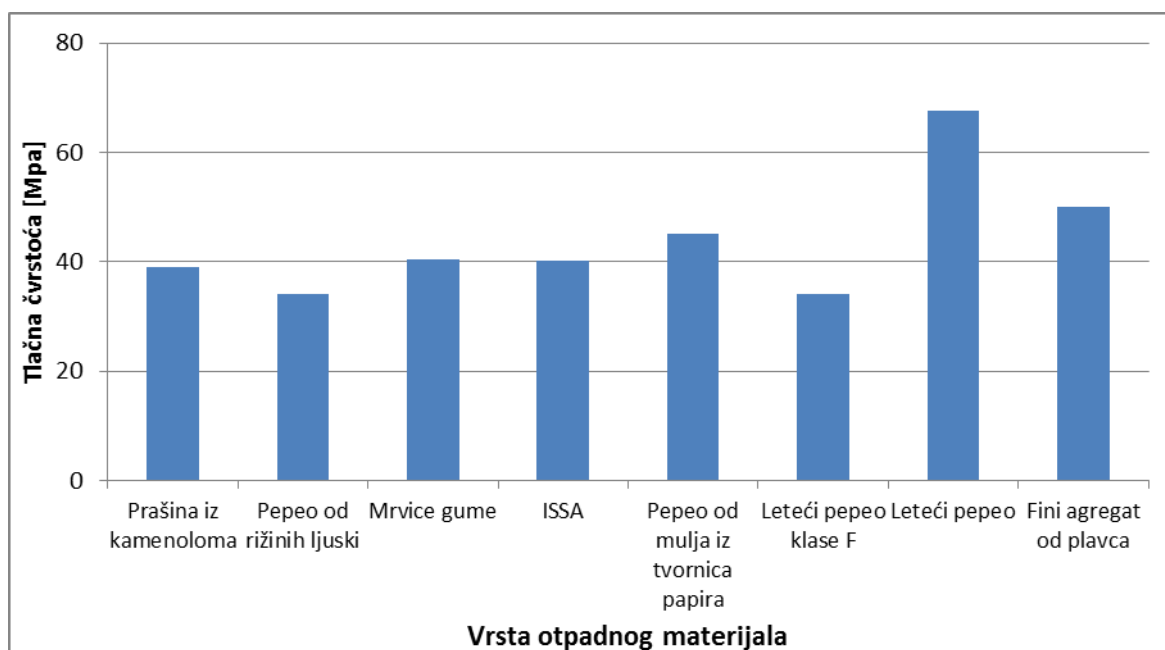
Slika 9 Tlačna čvrstoća betona s različitim udjelima sušenog mulja ( $v/c=0,55$ ) (Jamshidi et al., 2011)



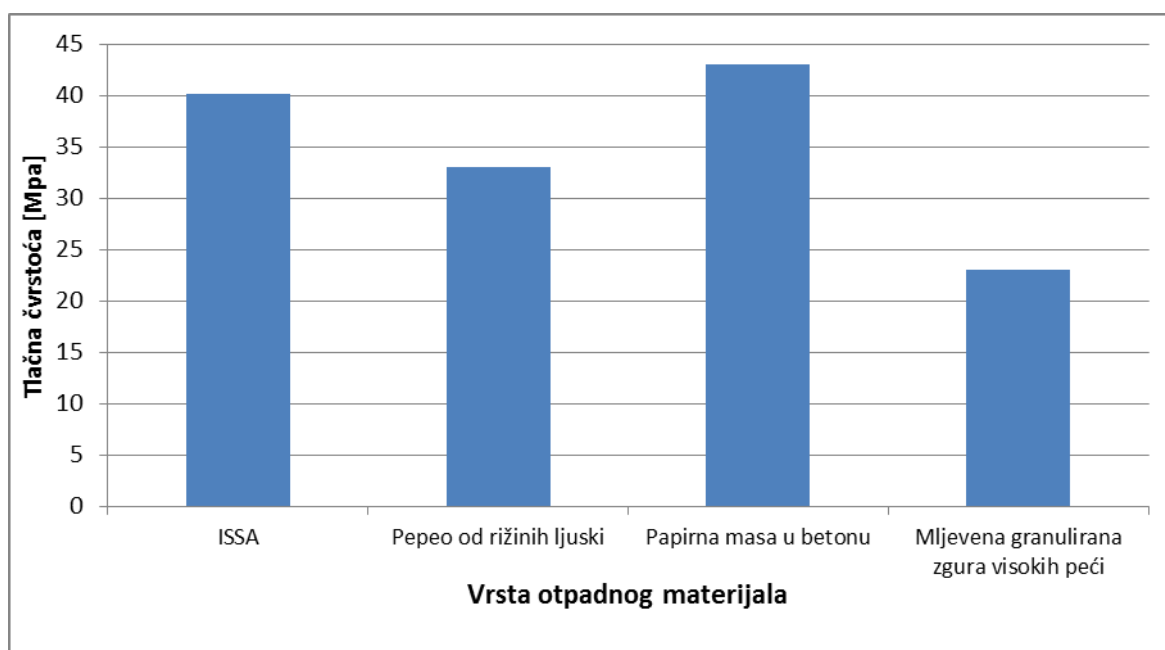
Slika 10 Tlačna čvrstoća betona s različitim udjelima sušenog mulja ( $v/c=0,45$ ) (Jamshidi et al., 2011)

Očite razlike prema pojedinim autorima posljedica su prije svega različitih dimenzija uzoraka morta i različitih primijenjenih  $v/c$  omjera. Značajnu ulogu igra i proces primijenjen za dobivanje ISSA: tip peći, temperatura, utjecaj različitih dodataka tijekom spaljivanja i sl. Upravo utjecaj primijenjenog 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.

Pavlik i sur. (2016) relativno slab razvoj čvrstoća cementne paste s ugrađenim 10 %-tnim udjelima pepela pripisuju relativno visokim udjelima alkalija ( $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{K}_2\text{O}$ ) u pepelu te relativno grubljem granulometrijskom sastavu pepela u odnosu na cement. Ovi autori kao potencijalni rizik prilikom korištenja pepela u armiranim betonima navode opasnost od depasivizacije zaštitnog čeličnog sloja armature uslijed relativno većeg sadržaja klorida u ISSA. Također ističu i potrebu za obraćanjem pažnje na eventualne volumenske deformacije betona (mortova) s ugrađenim pepelom zbog moguće pretjerane ekspanzije uzrokovane sadržajem  $\text{MgO}$  u pepelu.

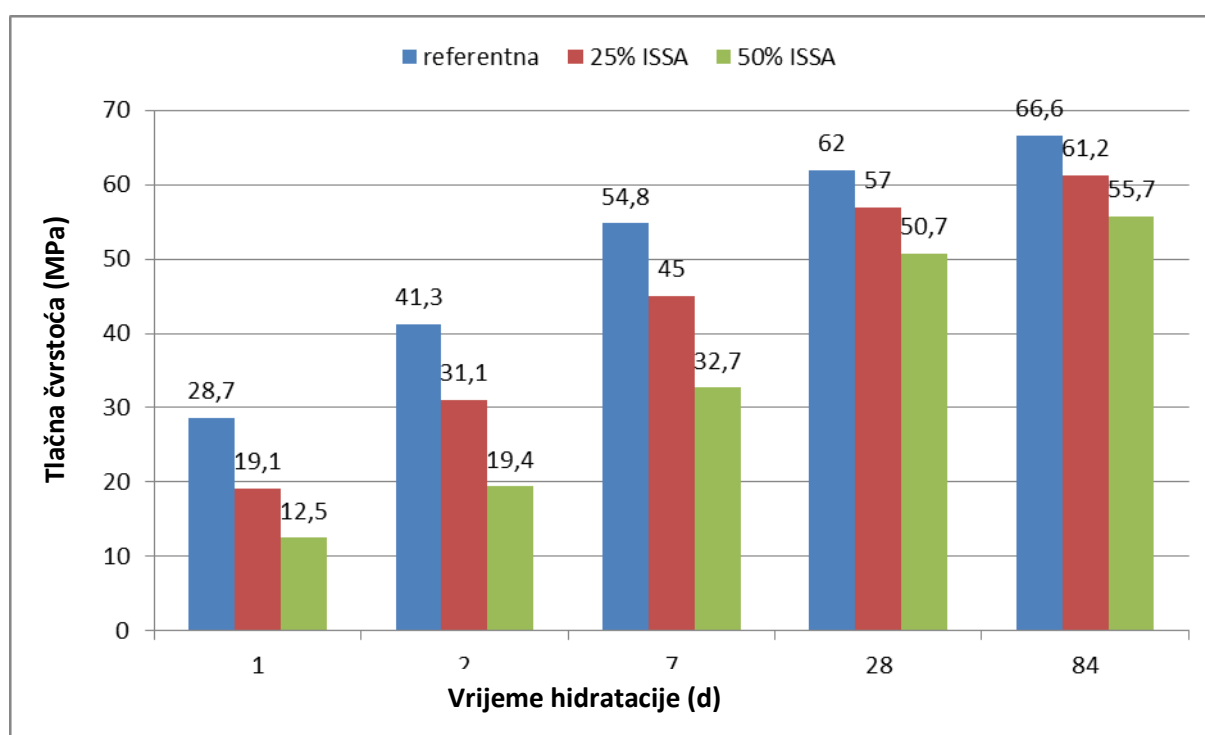


Slika 11. Tlačna čvrstoća građevnog materijala (morta) dobivenog uz korištenje različitih industrijskih otpada (kao zamjena za 10% cementa) (Agrawal et al., 2014)



Slika 12 Tlačna čvrstoća građevnog materijala (betona) dobivenog uz korištenje različitih industrijskih otpada (kao zamjena za 10% cementa) (Agrawal et al., 2014)

Uz već spomenute dodatne potrebe za vodom u mortovima s ISSA, smanjenje obradivosti i duže vrijeme vezanja, Cyr et al. (2007) pokazali su i da negativan utjecaj ISSA na rane čvrstoće u kasnijim fazama vezanja gubi na značaju (negativan utjecaj na čvrstoću nakon 28 dana je značajno smanjen u odnosu na čvrstoću nakon 7 dana). Dulje vrijeme vezanja u mortovima s ugrađenim ISSA zabilježen je i u radu Naamane i dr. (2016), a značajno je i to što je prisutan trend povećanja vremena vezanja sa smanjenjem temperature na kojoj je ISSA dobiven. Dakle, ISSA odgađa proces hidratacije u ranim fazama, posebice uz značajnije udjele zamjene cementa pepelom što direktno utječe i na nešto niže rane čvrstoće mješavina s dodatkom ISSA u odnosu na referentne mješavine.

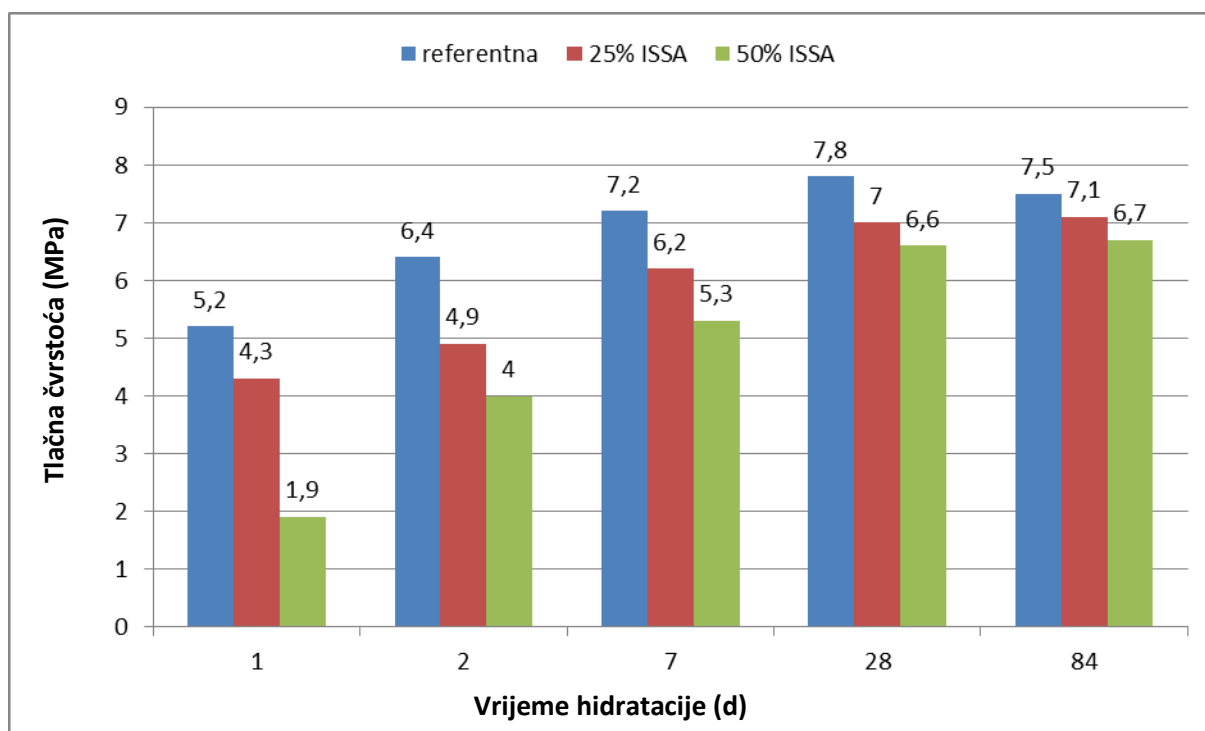


Slika 13. Tlačna čvrstoća cementog morta s 0, 25 i 50% ISSA (Cyr et al., 2007)

U radu (Cyr et al., 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 et al. (2004) analiziran je utjecaj zamjene 10-30% cementa s ISSA u mortovima i „high performance“ betonima i zaključeno je da udio zamjene od 5% do 10% zadovoljava sve postavljene zahtjeve. (Tablica 6 i Tablica 7)

Nepravilna morfologija čestica pepela uzrokuje smanjenje obradivosti morta, čak i uz manje omjere zamjene cementa s ISSA. Prema nekim autorima loša obradivost može se nadoknaditi povećanjem finoće čestica pepela (Pan et al., 2003), dodavanjem superplastifikatora (Monzo et al., 2003) (Slika 7) ili pak dodavanjem letećeg pepela od ugljena u mješavinu (Paya et al., 2002).



Slika 14. Čvrstoća na savijanje cementnog morta s 0, 25 i 50% ISSA (Cyr et al., 2007)

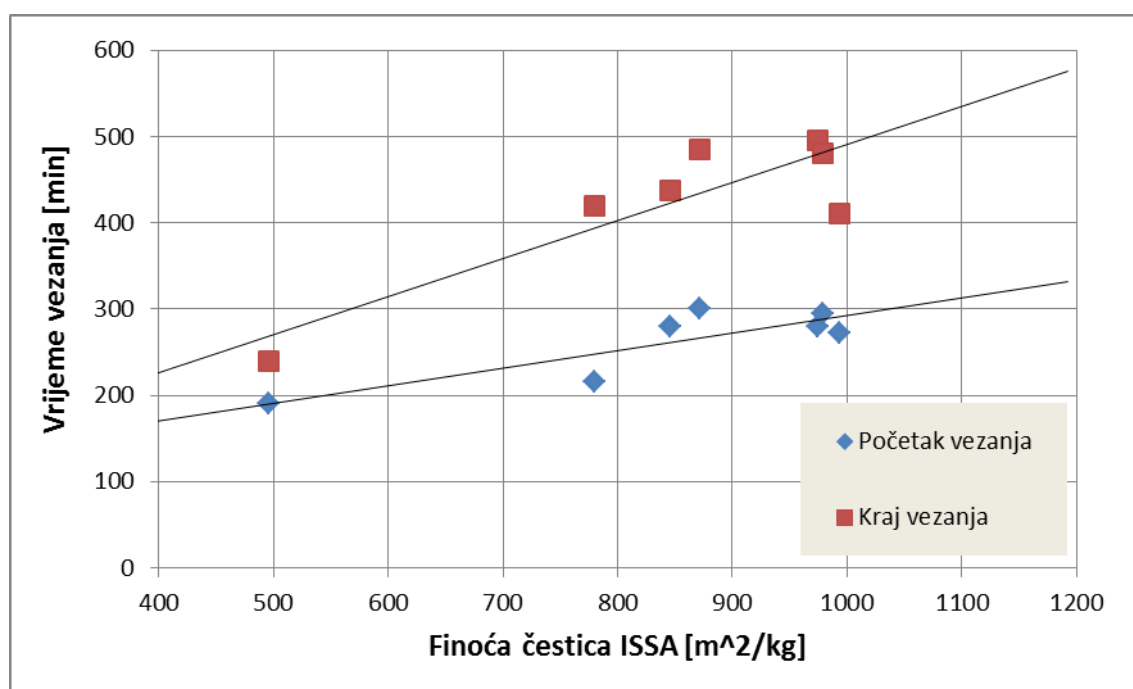
Tablica 9 Karakteristike fino mljevenog ISSA (Pan et al., 2003)

| Svojstvo                                        | Vrijeme mljevenja ISSA |        |        |        |        |        |        |
|-------------------------------------------------|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                                                 | [min]                  |        |        |        |        |        |        |
|                                                 | 10                     | 20     | 30     | 60     | 120    | 180    | 360    |
| Blaine-ova finoća<br>[m <sup>2</sup> /kg]       | 496                    | 780    | 846    | 975    | 979    | 993    | 872    |
| Specifična težina                               | 2.48                   | 2.61   | -      | 2.54   | 2.45   | 2.67   | 2.60   |
| BET specifična površina<br>[m <sup>2</sup> /kg] | 11,588                 | 10,906 | 11,774 | 11,020 | 11,666 | 11,521 | 12,487 |

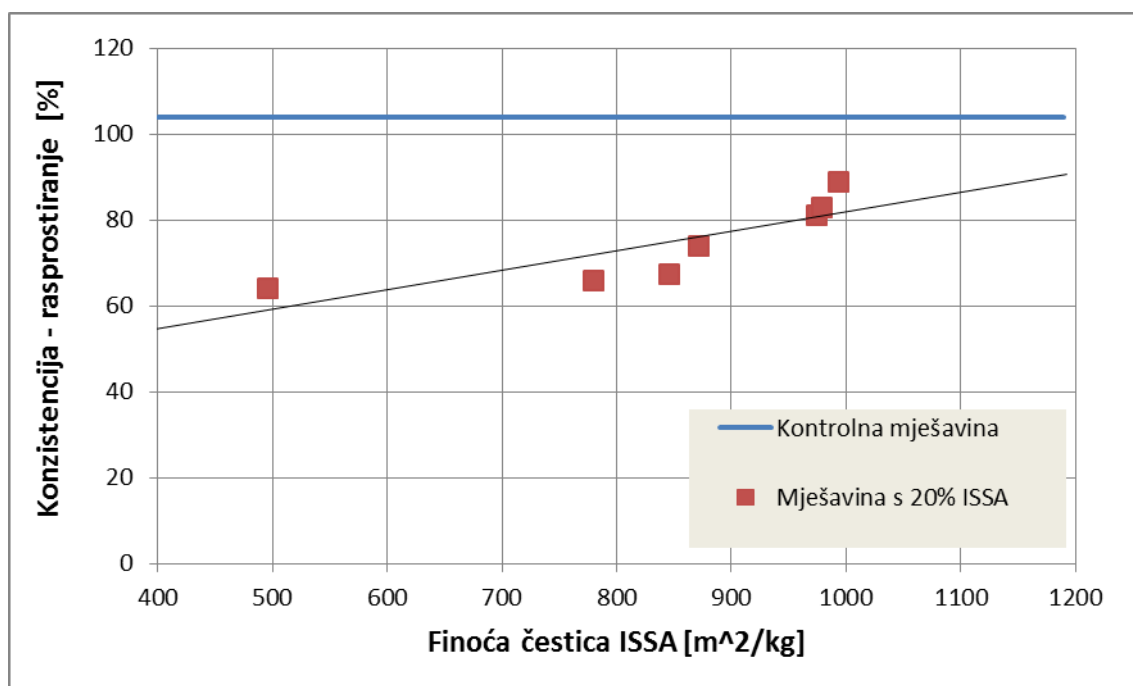


Tablica 10 Tlačna čvrstoća cementnog morta uz dodatak 20% ISSA (Pan et al., 2003)

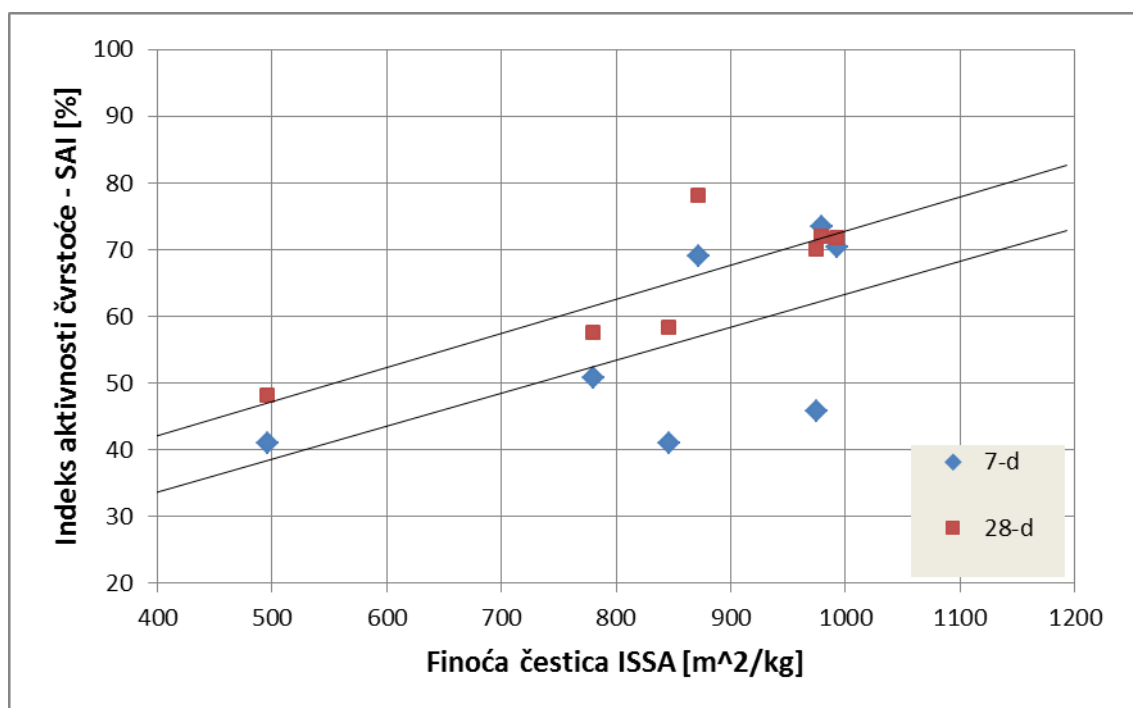
| Vrijeme stvrdnjavanja [d] | Tlačna čvrstoća morta [MPa] |                              |      |      |      |      |      |      |
|---------------------------|-----------------------------|------------------------------|------|------|------|------|------|------|
|                           | Kontrolna mješavina         | Vrijeme mljevenja ISSA [min] |      |      |      |      |      |      |
|                           |                             |                              |      |      |      |      |      |      |
|                           |                             | 10                           | 20   | 30   | 60   | 120  | 180  | 360  |
| 7                         | 27.9                        | 11.5                         | 14.1 | 11.5 | 12.5 | 20.4 | 19.7 | 19.2 |
| 28                        | 38.1                        | 18.4                         | 22.0 | 22.3 | 27.9 | 26.7 | 27.5 | 29.5 |



Slika 15 Utjecaj finoće čestica pepela na vrijeme vezanja morta s dodatkom ISSA (Pan et al., 2003)



Slika 16 Utjecaj finoće čestica pepela na obradivost morta s dodatkom ISSA ( $v/c=0.60$ ) (Pan et al., 2003)

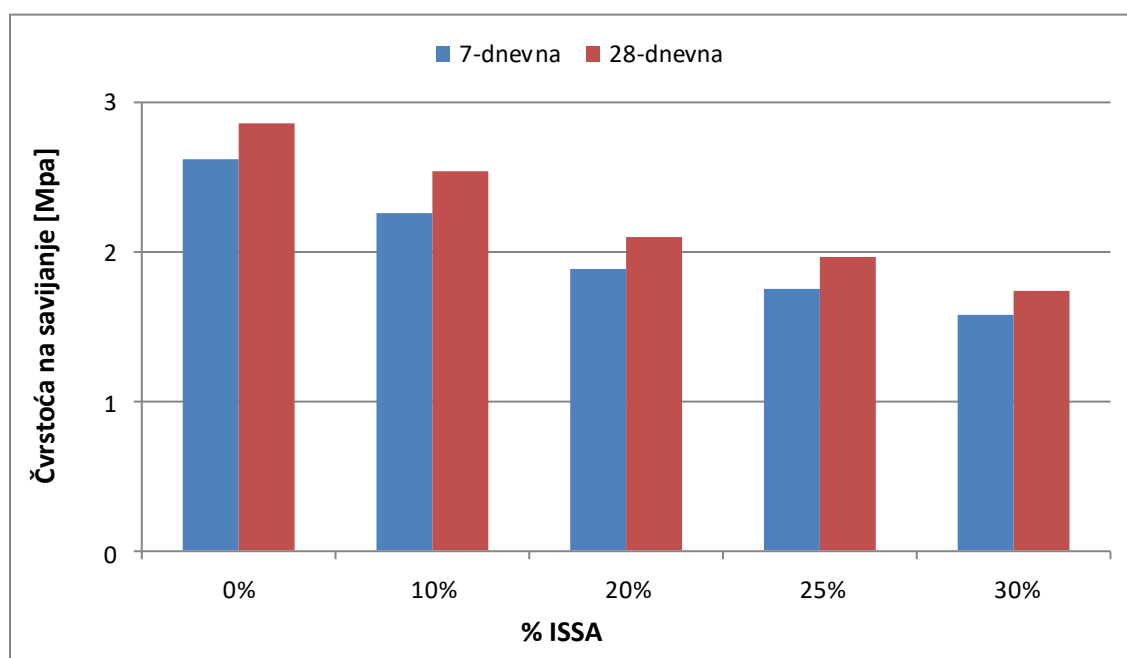


Slika 17 Utjecaj finoće čestica pepela na pucolansku aktivnost ISSA (udio zamjene cementa u mortu s ISSA 20%;  $v/c=0.60$ ) (Pan et al., 2003)

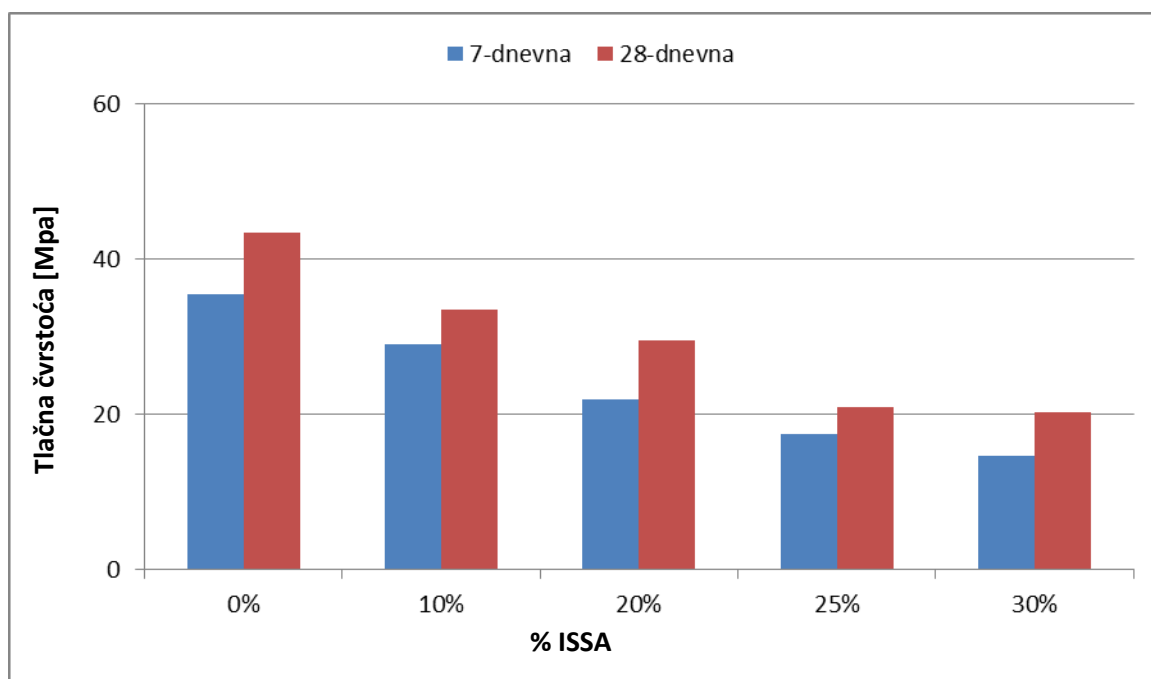


Također, povećanjem finoće čestica pepela obradivost se poboljšava, dulje je vrijeme vezanja, veća je adsorpcija vode (uslijed veće slobodne površine čestica), povećana je pucolanska aktivnost, a samim time i tlačna čvrstoća (Pan et al., 2003).

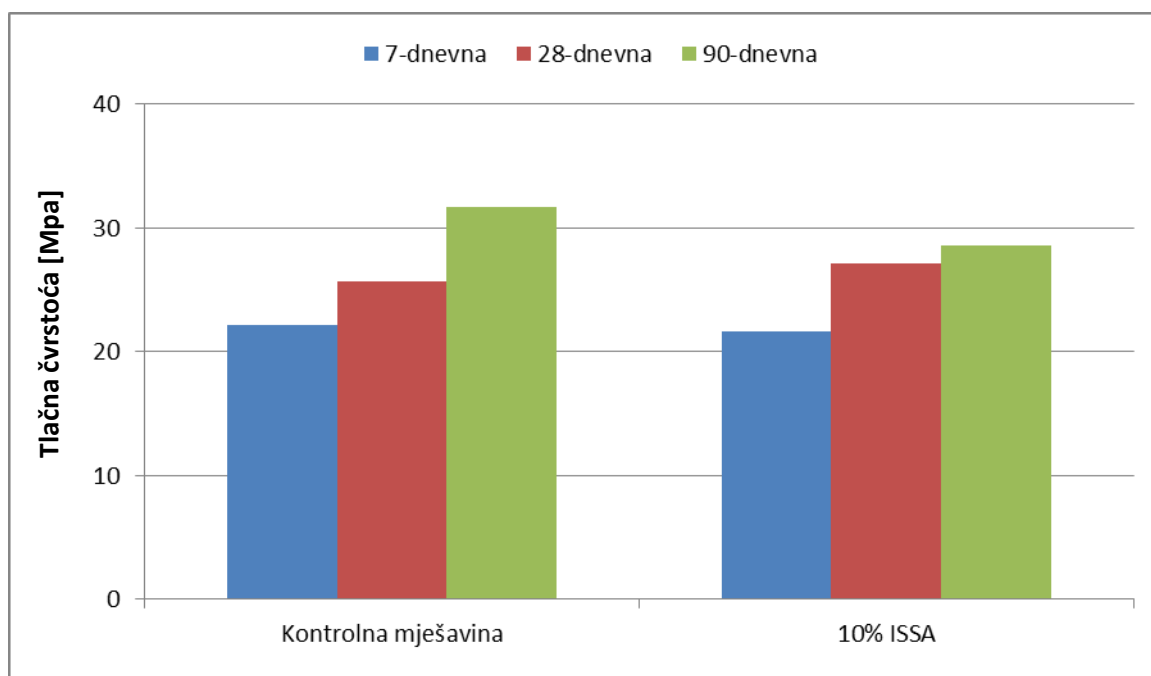
Prema Chen et al. (2013) čvrstoća (tlačna i na savijanje) analiziranih mortova opada linearno s povećanjem udjela ISSA za zamjenu cementa u mješavini. Taj utjecaj objašnjavaju dvjema hipotezama: previše vode koja je u mješavinama s ISSA potrebna kako bi se održala obradivost i sadržaj CaO u pepelu (manje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



Slika 18. Čvrstoća na savijanje uzoraka morta s dodatkom ISSA (Chen et al., 2013)



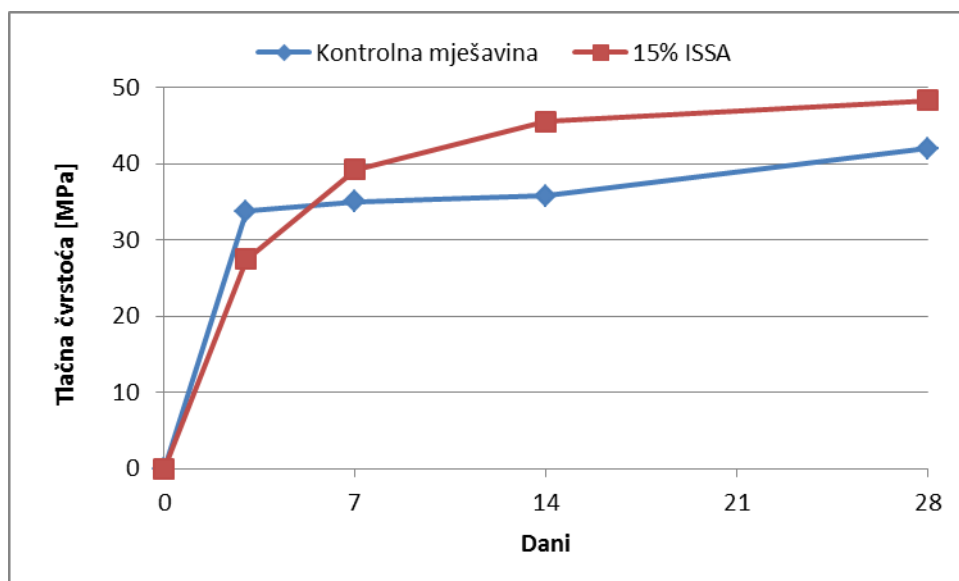
Slika 19 Tlačna čvrstoća uzoraka morta s dodatkom ISSA (Chen et al., 2013)



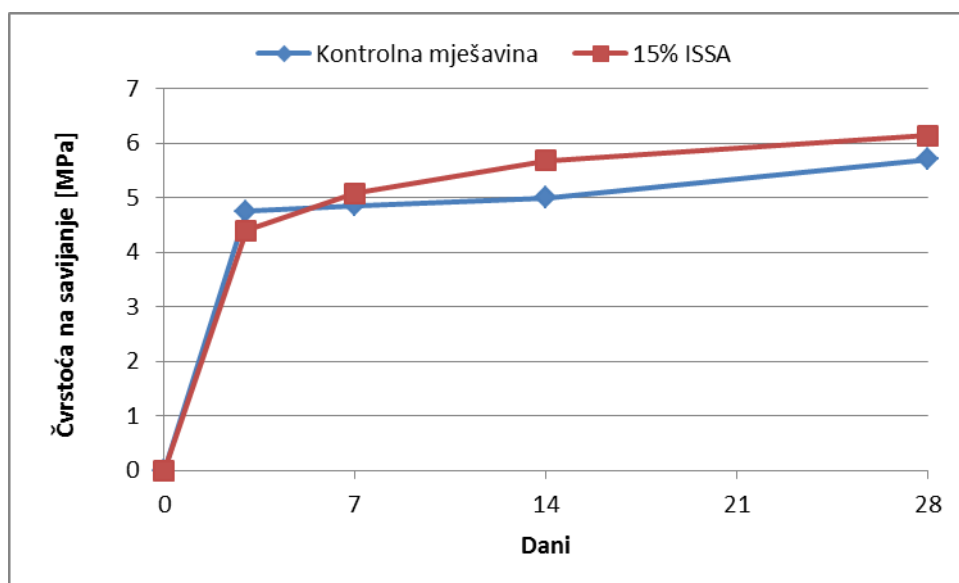
Slika 20 Tlačna čvrstoća uzoraka betona bez i s dodatkom 10% ISSA (Chen et al., 2013)



Rezultati objavljeni u Monzo et al. (1996, 1997 i 1999) 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 rast čvrstoće od 8,3 do 15,3 % kada je 15% cementa zamijenjeno s ISSA u mortovima s omjerom miješanja 3:1. Ovi uzorci njegovani su potapanjem u vodu pri 40°C i upravo se umjereno povišena temperatura njegovanja smatra uzrokom drugačijih zabilježenih rezultata.



Slika 21 Tlačna čvrstoća uzoraka cementnog morta s dodatkom ISSA (Monzo et al., 1996)



Slika 22 Čvrstoća na savijanje uzoraka cementnog morta s dodatkom ISSA (Monzo et al., 1996)



Usprkos generalno negativnom utjecaju dodatka ISSA umjesto dijela cementa na tlačnu čvrstoću, mnogi su autori pokazali određeni stupanj pucolanske aktivnosti ISSA. Pucolanski materijal je, prema definiciji, silikatni i aluminatni materijal koji, u sebi, posjeduje malo ili nimalo cementne vrijednosti, ali koji će, u fino podijeljenom obliku uz prisutnost vlage, kemijski reagirati s kalcijevim hidroksidom pri uobičajenim temperaturama i formirati spojeve koji posjeduje cementne karakteristike.

Značajni sadržaji  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u ISSA upućuju na mogućnost primjene ovog materijala kao pucolanskog. Postoje brojne metode (direktne i indirektne) za određivanje pucolanske aktivnosti nekog materijala. Većina dosadašnjih istraživanja koristila je indirektne metode, tj. bilježeni su utjecaji zamjene dijela cementa s ISSA na mortove i paste (prije svega utjecaj na tlačnu čvrstoću). Uglavnom negativni utjecaji pripisuju se povećanim zahtjevima za vodom uslijed nepravilne morfologije čestica ISSA (Donatello et al., 2013). Direktnim metodama Jamshidi et al. (2011) odredili su pucolansku aktivnost ISSA od 37,86%, dok su Fontes et al. (2004) došli do vrijednosti od 70,53%.

**Tablica 11 Rezultati ispitivanja tlačne i čvrstoće na savijanje na uzorcima betona (Khanbilvardi i Afshari, 1995)**

| Udio zamjene pijeska s ISSA [%] | 28-dnevna tlačna čvrstoća [MPa] | Čvrstoća na savijanje [MPa] |
|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| 0                               | 28.5                            | 4.4                         |
| 10                              | 24.3                            | 4.0                         |
| 20                              | 21.9                            | 3.5                         |
| 30                              | 22.6                            | 3.7                         |

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

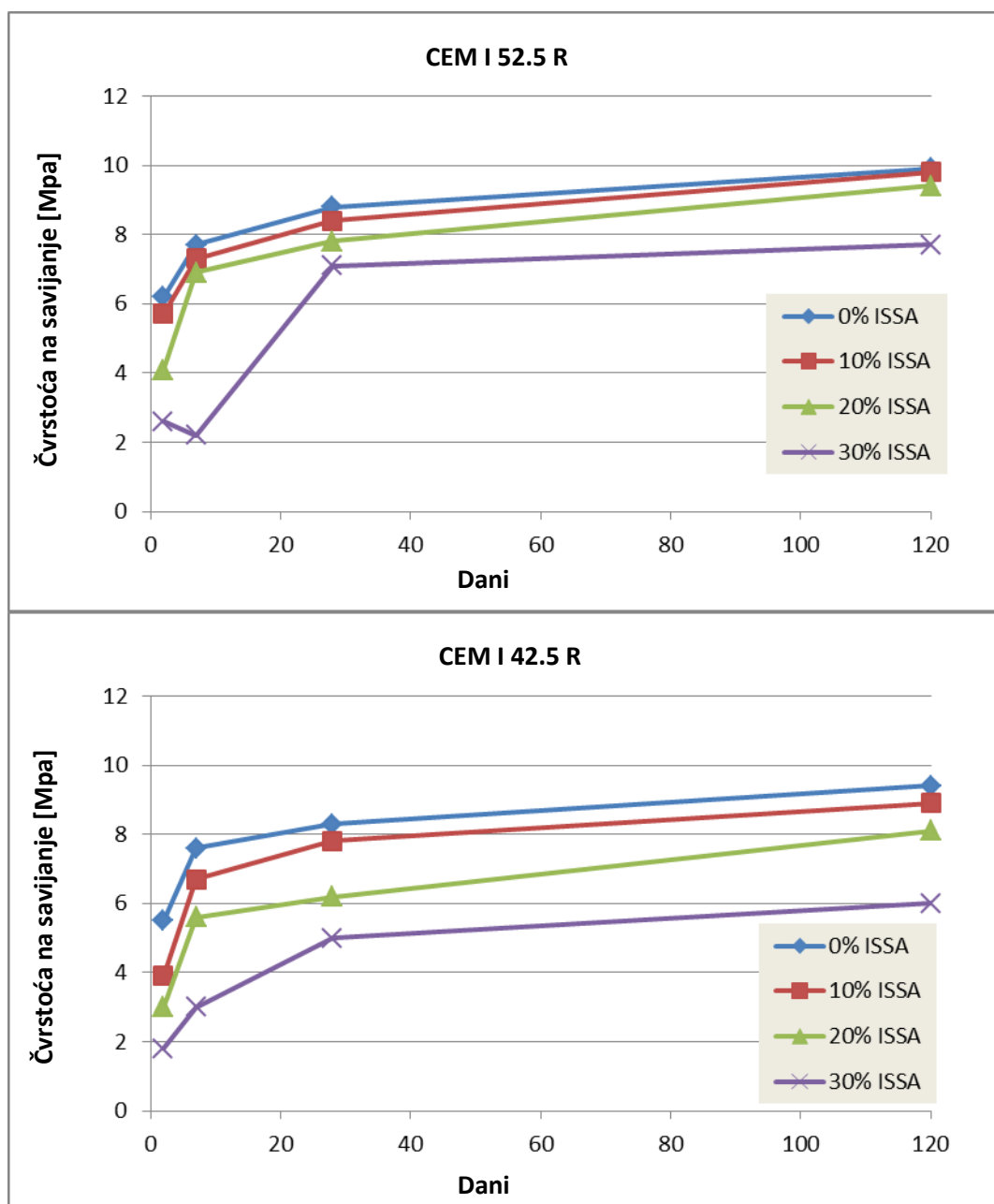
Povećani zahtjevi za vodom uslijed poroznije strukture ISSA, u usporedbi s pijeskom, ograničavaju omjer zamjene pijeska s ISSA na <5-10% mase (Donatello et al., 2013). Međutim, mogućnosti ove primjene još nisu dovoljno istražene.

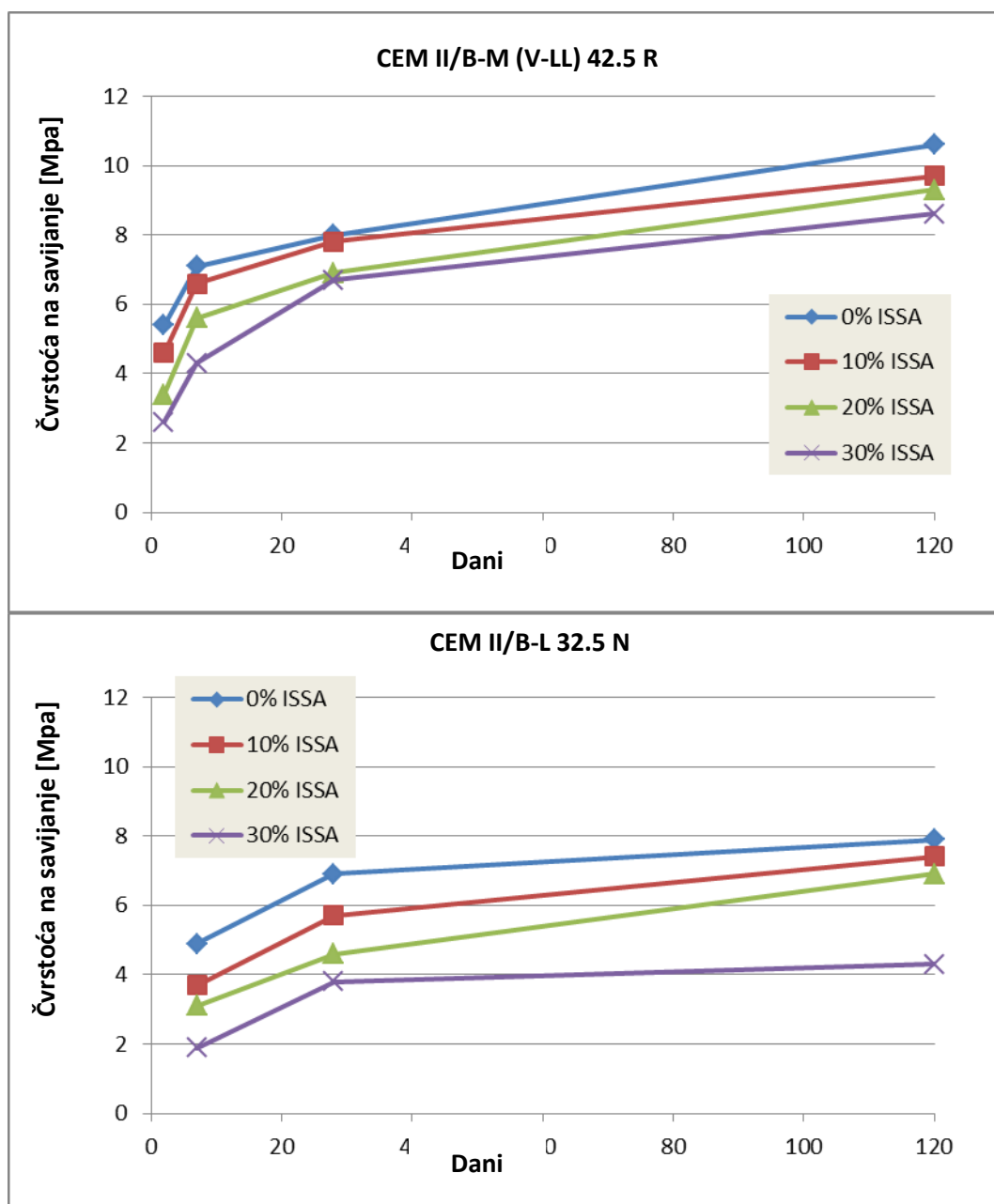
Prema Chen et al. (2013) optimalni udjeli zamjene originalnih sirovina s ISSA su 10% pri zamjenjivanju cementa i 2% pri zamjenjivanju pijeska.

Utjecaj vrste komercijalno dostupnog cementa također ima značaja na ponašanje mortova u kojima je određeni udio cementa zamijenjen s ISSA (Garces et al., 2008). Prema tom istraživanju, cement CEM II/B-M (V-LL) istaknut je kao najprikladniji (među analiziranim tipovima cementa) za izradu



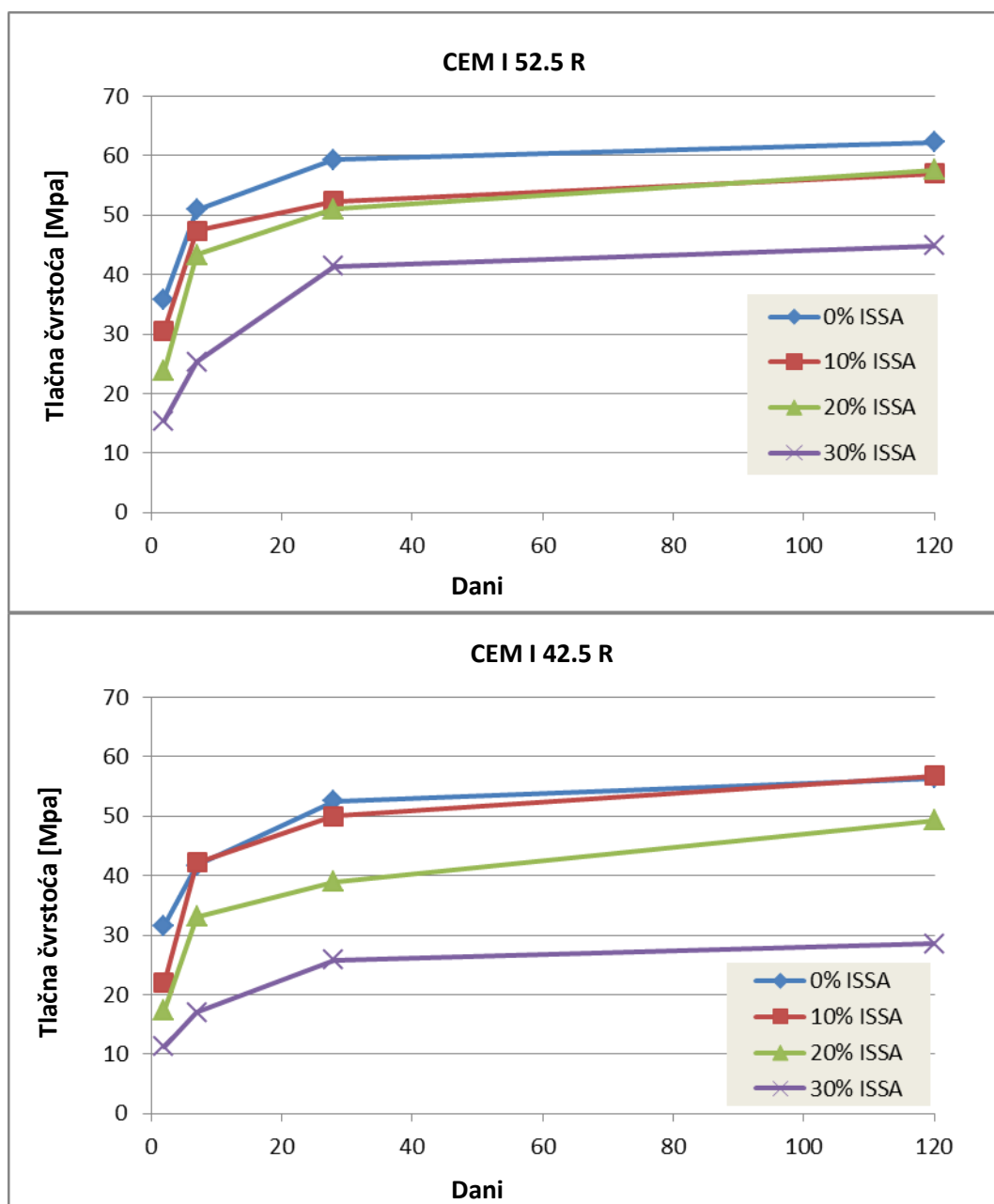
mortova s određenim udjelom ISSA. Mortovi s ISSA (10, 20 i 30%) imali su manju čvrstoću na savijanje u odnosu na mortove spravljene sa 100 % cementa. Osim čvrstoće na savijanje ispitivan je i utjecaj ISSA na tlačnu čvrstoću morta. Općenito najveće vrijednosti tlačne čvrstoće dobivene su na uzorcima morta spravljenog s cementom CEM I 52.5 R, zbog toga što je nominalna čvrstoća tog cementa najviša. Najniže vrijednosti dobivene su s cementom CEM II/B-L 32.5 N. Kod svih mortova tlačna čvrstoća se smanjivala povećanjem udjela ISSA.

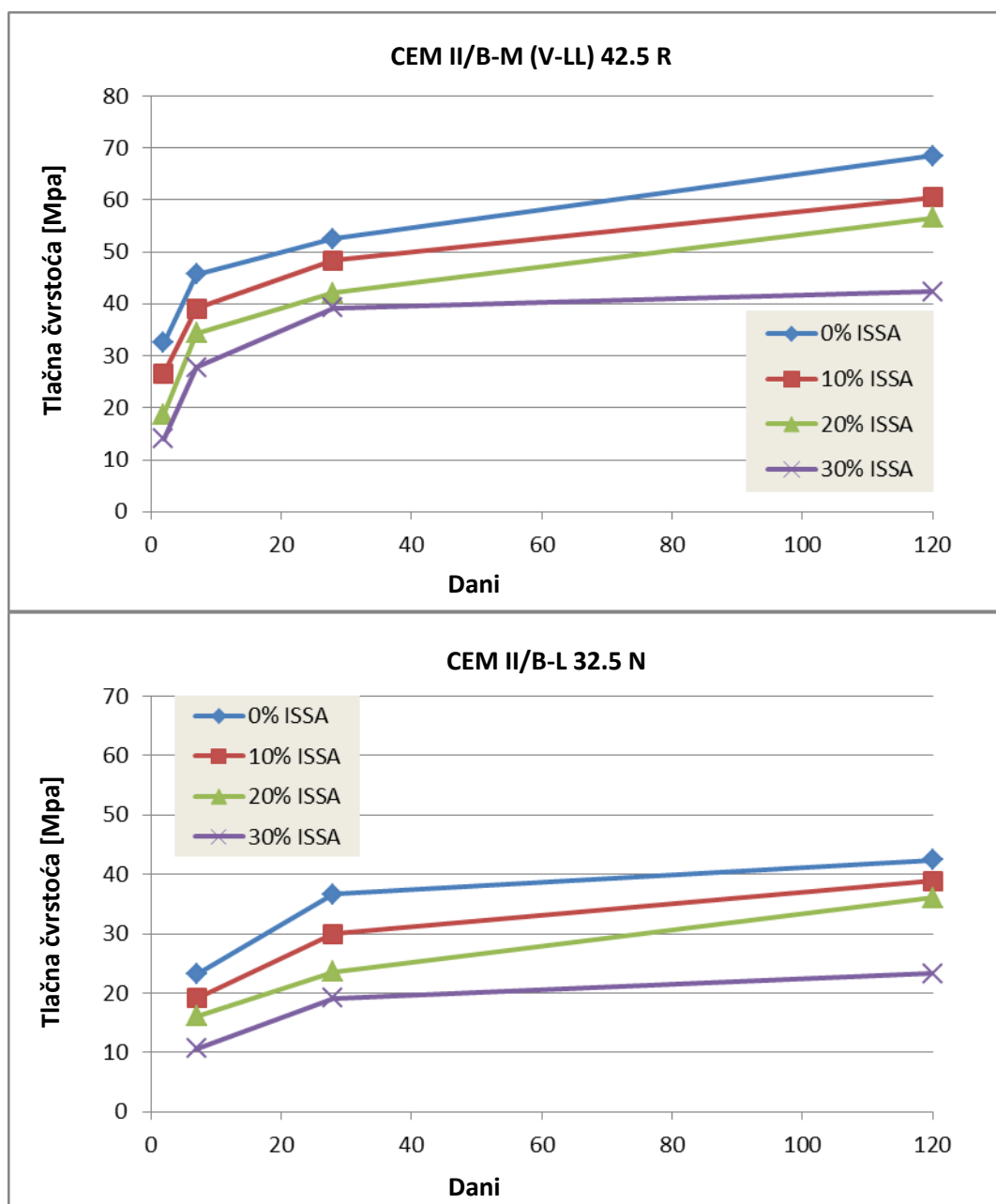




Slika 23 Savojna čvrstoća mortova u ovisnosti o tipu cementa i udjelu sadržanog ISSA (Garces et al., 2008)







Slika 24 Tlačna čvrstoća mortova u ovisnosti o tipu cementa i udjelu sadržanog ISSA (Garces et al., 2008)

Tlačna čvrstoća mortova dobivenih uz korištenje ISSA veća je što je veća finoća čestica (sitnija granulacija) ISSA. Poboľjšanja su prisutna uslijed pucolanskih svojstava čestica ISSA (Donatello et al., 2010). Značajno je međutim smanjenje obradivosti takvih mortova uslijed nepravilnog oblika čestica ISSA, kao i povećana absorpcija vode na površini čestica pepela (Monzo et al., 2003). (Slika 5, Slika 6 i Slika 7)



Chen i Poon (2016) pak navode da je higroskopna priroda čestica ISSA ipak dominantna nad finoćom čestica pepela što uzrokuje ograničen doprinos razvoju čvrstoća u mortovima s ugrađenim pepelom.

Mortovi s najvećim analiziranim udjelima ISSA pokazivali su uglavnom najmanju gustoću i najveću absorpciju vode u usporedbi s ostalima (Baeza-Broton et al., 2014). Prema istom istraživanju zaključeno je da je ponašanje uzoraka s 10%-tnim udjelom ISSA umjesto pijeska pokazalo najbolja svojstva po pitanju gustoće, absorpcije i kapilarnosti, a samim tim i po pitanju tlačne čvrstoće.

**Tablica 12 Karakteristike mortova s različitim udjelima ISSA kao mineralnog dodatka (Baeza-Broton et al., 2014)**

| Udio dodanog ISSA kao mineralnog dodatka u odnosu na masu cementa | Absorptivnost (90-dnevno njegovanja) [%] | 28-dnevna čvrstoća na savijanje [MPa] | 90-dnevna čvrstoća na savijanje [MPa] | 28-dnevna tlačna čvrstoća [MPa] | 90-dnevna tlačna čvrstoća [MPa] |
|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 0%                                                                | 8.3                                      | 7.3                                   | 8.3                                   | 38                              | 41.1                            |
| 5%                                                                | 9.1                                      | 5.9                                   | 6.6                                   | 32.4                            | 36.9                            |
| 10%                                                               | 9.7                                      | 6.0                                   | 7.1                                   | 34.1                            | 35.8                            |
| 15%                                                               | 10.2                                     | 5.9                                   | 6.7                                   | 34.0                            | 34.9                            |
| 20%                                                               | 10.8                                     | 5.4                                   | 6.3                                   | 32.1                            | 33.3                            |

**Tablica 13 Karakteristike uzoraka betona s različitim udjelima ISSA kao mineralnog dodatka (Baeza-Broton et al., 2014)**

| Udio dodanog ISSA kao mineralnog dodatka u odnosu na masu cementa | Absorptivnost (28-dnevno njegovanja) [%] | 28-dnevna tlačna čvrstoća |
|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------|
| 0%                                                                | 8.7                                      | 7.0                       |
| 5%                                                                | 8.9                                      | 7.1                       |
| 10%                                                               | 7.9                                      | 6.8                       |
| 15%                                                               | 7.3                                      | 6.5                       |
| 20%                                                               | 7.3                                      | 5.5                       |



\*općenito niske postignute tlačne čvrstoće uzrokovane su visokom poroznosti

Hrapavost i nepravilnost čestica ISSA osnovni su uzrok povećane adsorpcije vode na površini čestica, a dostupna unutarnja poroznost osnovni je uzrok povećane absorpcije vode (Monzo et al., 2003). Također, zamijećeno je da se s povećanjem finoće čestica ISSA obradivost smanjuje, što je i logično zbog povećanja ukupne površine čestica.

U svim do sada razmatranim slučajevima, čvrstoća na savijanje analiziranih uzoraka morta rasla je s povećanjem vremena vezivanja, ali je uvijek ostala manja od čvrstoće na savijanje referentnih uzoraka (između 71% i 85% referentne vrijednosti) (Baeza-Broton et al., 2014).

Prema istraživanju Baeza-Broton (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 et al., 2014) (Tablica 13).

Prema Naamane i dr. (2016), procesi hidratacije u mješavinama s dodanim ISSA zahtijevaju više vremena za dostizanje maksimalnih tlačnih čvrstoća te su reakcije između ISSA i cementa nakon 28. dana brže i intenzivnije od reakcija samog Portland cementa u referentnim mješavinama. Prema ovom literaturnom navodu, 90-dnevne tlačne čvrstoće mješavina s 15%-tnim udjelima ISSA nadvisuju tlačne čvrstoće referentnih mješavina bez dodatka pepela.

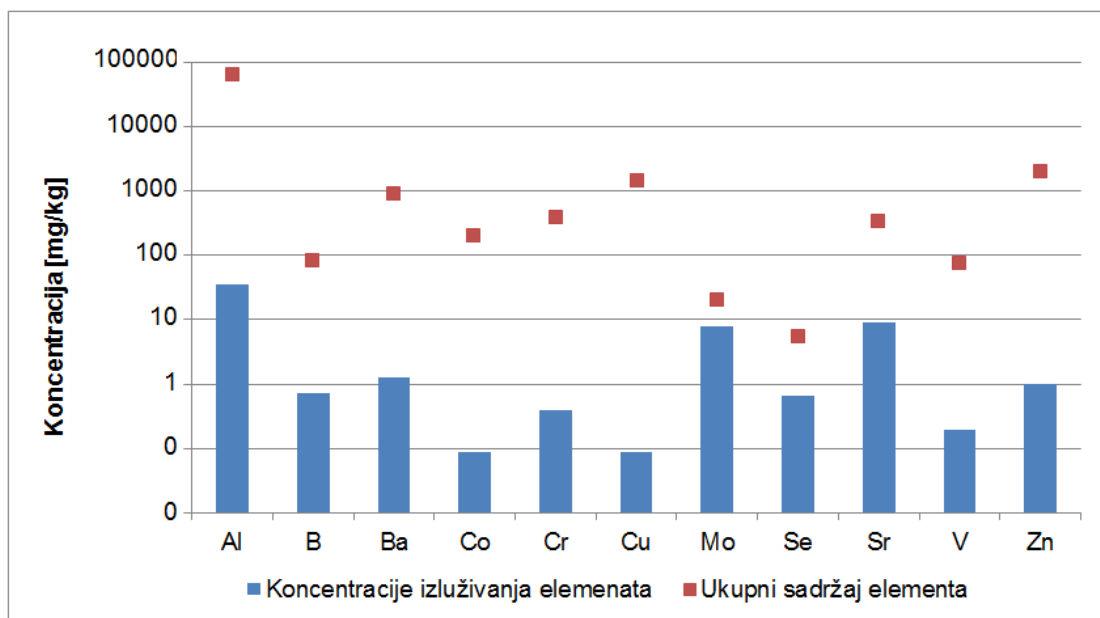
Chin i sur. (2016) zaključuju da su na dodatak pepela u mortovima posebice osjetljive rane čvrstoće što objašnjavaju usporeni stvaranjem C-S-H gela pri korištenju pepela. Ipak, ovi autori pri starosti morta od 90 dana zabilježili su čak i umjereno povećanje tlačne čvrstoće morta s 10 %-tnim djelom pepela u odnosu na referentni mort (povećanje čvrstoće nešto iznad 5 %). Ovi autori opisuju postojanje malih sferičnih i igličastih čestica unutar pora eksperimentalnih mortova s 10 %-tnim udjelima pepela koji su najvjerojatnije posljedica formiranja komponenti pepela. Igličaste čestice najvjerojatnije su kalcij silikati koji su formirani uslijed pucolanske aktivnosti pepela. Zabilježeno je i ukupno smanjenje udjela pora pri većim starostima morta što također pridonosi strukturalnim čvrstoćama. S druge strane, glatko teksturirane čestice produkt su pucolanskih reakcija cementa i pepela koje uspješno zapunjuju šupljine i pore u mortu.

Postoje i mogućnosti korištenja ISSA u mješavinama s vraćenim betonom (beton preostao na gradilištima tijekom betoniranja i vraćen u betonare) koje se nakon sušenja usitnjavaju te se dobiva mrvljeni materijal za izradu nosivih slojeva (Sato et al., 2013). U ovom slučaju bolje karakteristike konačnog materijala dobivene su korištenjem mljevenog ISSA.

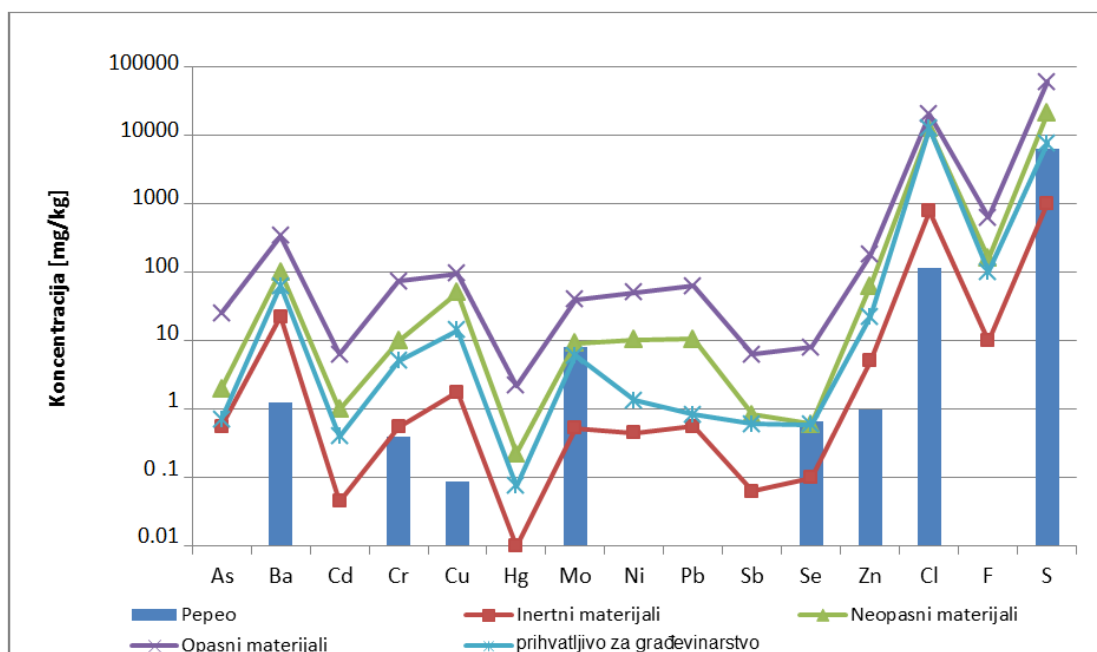
Otpornost na koroziju se prema Lynn i dr (2015) i Alcocel i dr. (2006) s dodatkom do 20% ISSA povećava, dok se uz veće udjele ISSA otpornost na koroziju značajnije smanjuje.

Ekološki utjecaj ISSA prilikom korištenja u cementnim materijalima obrađen je od strane više autora, prije svega analiziranjem izlučivanja iz betonskih uzoraka te je zaključeno da je ono po svim

parametrima unutar dopuštenih granica ((Slika 26) za razliku od izluživanja iz samog pepela s odlagališta) (Chen et al., 2013, Donatello et al., 2013).



Slika 25 Koncentracije izluživanja karakterističnih elemenata iz pepela nakon 24-satne agitacije pepela u vodi na sobnoj temperaturi (Chen et al., 2013)



Slika 26 Usporedba koncentracija karakterističnih elemenata u analiziranom ISSA i graničnih vrijednosti istih elemenata prema normama (Chen et al., 2013; Standard EN 450,1994)



Cyr i dr. (2012) pokazali su da se korištenjem metakaolina u mješavinama morta može pridonijeti stabilizaciji toksičnih elemenata iz otpadnih materijala (primjerice ISSA) pojačanjem pucolanskih reakcija. Metakaolin reagira prilično brzo te pridonosi poželjnim karakteristikama proizvoda s ugrađenim otpadom već u ranim fazama vezivanja. Na temelju ispitivanja izluživanja iz krhotina morta s tako ugrađenim ISSA, došlo se do zaključka da su za analizirani pepeo s područja Francuske razine izluživanja iz morta daleko ispod graničnih vrijednosti za kategoriju inertnog otpada propisanih EU regulativom osim za krom (Cr) čije je izluživanje nešto iznad granica dozvoljenih za kategoriju inertnog otpada. Prema zaključcima ovog istraživanja (Cyr i dr., 2012) dodatak metakaolina pridonosi značajnom smanjenju topivosti pojedinih sastavnica morta. Na taj način metakaolin potpomaže smanjenje izluživanja teških metala posebice u slučaju analiziranja izluživanja iz krhotina morta.

Kartini i dr. (2015) između ostalog ispitivali su i utjecaj dodatka pepela iz mulja s UPOV-a na brzinu penetracije kloridnih iona u betonu. Rezultati pokazuju da se iznos prenesenog naboja (Coulombov naboj) smanjuje u mješavinama s dodatkom pepela do 7% u odnosu na referentnu mješavinu, dok se s povećanjem udjela pepela do 15% preneseni naboj ponovno povećava, ali uvijek ostaje ispod vrijednosti dobivenih na referentnoj mješavini. Time se nameće zaključak da dodatak pepela pozitivno utječe na otpornost morta na prodor kloridnih iona.

Li i sur. (2017) navode značaj ovisnosti razina izluživanja teških metala o pH otopine. Uglavnom vrijedi pravilo da su koncentracije izluživanja pojedinih teških metala više pri nižim vrijednostima pH (u kiselom okolišu), no postoje i iznimke poput As koji se značajnije izlužuju u lužnatim okolišima. Ovi autori navode i da je rizik od izluživanja teških metala relativno nizak budući da su oni uglavnom prisutni u obliku rezidualnih frakcija, osim As i Se, ali su oni prisutni u relativno malim udjelima da bi predstavljali značajniju opasnost za okoliš i zdravlje ljudi.

Chen i Poon (2016) su testovima izluživanja iz pepela uzorkovanog iz jedne od najmodernijih spalionica u Hong Kongu označili Cd, Cr i Se kao elemente koji se pretjerano izlužuju iz pepela i klasificiraju ga kao opasan otpad. S druge strane, prilikom korištenja tog istog pepela u proizvodnji morta, nije zabilježeno pretjerano izluživanje niti jednog od analiziranih elemenata (korišteni udjeli zamjene cementa pepelom do 20 %).

### **7.2.1. Proizvodnja betona korištenjem ISSA - kao zamjena dijela agregata u betonu s ISSA**

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 s kanalizacijskim muljem, odnosno s ISSA. Kombinacija ISSA s ograničenim udjelom kanalizacijskog mulja (<30% težinskog udjela) pospješuje formiranje agregata niske gustoće nakon sinteriranja na temperaturama 1050-1150°C što se pripisuje bubrenju uslijed razgradnje organske tvari prisutne u sastavu mulja (Chiou et al., 2006). Zaključeno je da se kanalizacijski mulj, odnosno pepeo nastao njegovim spaljivanjem mogu sinteriranjem (zasebno ili zajedno) koristiti u proizvodnji normalnog ili pak laganog agregata. Prilikom zajedničkog korištenja mulja i pepela zaključeno je da bi udio dodanog kanalizacijskog mulja trebao biti manji od 20% budući se povećanjem udjela mulja, naspram udjela pepela povećava masnoća nastale mješavine. Prilikom zajedničkog korištenja mulja i pepela za dobivanje laganog agregata značajan utjecaj na konačni produkt ima temperatura sinteriranja, udio pojedinog sastojka u mješavini te vrijeme očuvanja. U cilju ostvarenja energetske uštede, mješavina samog pepela (ISSA) bila bi prikladnija za proizvodnju agregata normalne specifične težine. Mješavine s udjelom kanalizacijskog mulja nižim od 10% dobre su za dobivanje nisko/srednje gustog agregata, dok su mješavine s višim udjelima kanalizacijskog mulja (20-30%) prikladnije za sinteriranje agregata nižih gustoća (Chiou et al., 2006).

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

Osnovne karakteristike (poput gustoće, absorpcije vode i tlačne čvrstoće) sinteriranih kuglica kanalizacijskog mulja vrlo su slične ili čak superiornije od karakteristika komercijalno dostupnih laganih agregata (Cheeseman i Viridi, 2005). Karakteristike dobivenog materijala uvelike ovise o temperaturi sinteriranja i uvjetima obrade.

Jedna od osnovnih karakteristika laganih agregata je porozna struktura te stoga znatna absorpcija vode. Budući pepeo dobiven spaljivanjem kanalizacijskog mulja sadrži 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 zamijenila 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 agregata. Korišteni pepeo imao je nasipnu gustoću od 500 kg/m<sup>3</sup>, te specifičnu težinu od 2520 kg/m<sup>3</sup> čime se svrstao u kategoriju laganog agregata (gustoća manja od 1800 kg/m<sup>3</sup>). Pokazano je da se u mješavinama s udjelima pepela od 50% i 100% ukupnog volumena agregata obradivost 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 absorpcija 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 njegovanja) 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 dijelom 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 vremena njegovanja (za 90 i 180 dana) dosegle vrijednosti postignute na kontrolnim uzorcima. U istom istraživanju analizirane su i vrijednosti ispiranja 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 strukturne primjene, dok se veći udjeli zamjene mogu primijeniti u betonima za ne-konstrukcijske primjene.

Lagani agregat (LWA) moguće je proizvesti i isključivo od kanalizacijskog mulja i rezervoarskog sedimenta koji u ovom slučaju preuzima ulogu mineralnog dodatka pri temperaturama sinteriranja od 1050-1250°C s ciljem poboljšanja fizikalnih karakteristika (Tuan et al., 2014). Naime, dodatak odgovarajuće količine rezervoarskog sedimenta rezultira smanjenjem temperature sinteriranja, poboljšanjem svojstava vezanih uz efekt bubrenja te energetskim uštedama. Ovako proizveden lagani agregat moguće je koristiti kao grubi agregat za izrazito kvalitetne visoko-tečne betone.

Suchorab i dr. (2016) zaključuju da korištenje mulja s UPOV-a u proizvodnji laganog agregata koji se koristi u proizvodnji laganog betona ima prednosti u obliku poboljšanja termalnih parametara laganog agregata, ali i neželjena djelovanja na smanjenje tlačnih čvrstoća čime njegova primjena za nosive strukture uglavnom ne bi bila moguća.





## 8. Reference

- Agrawal, D., Hinge, P., Waghe, U.P., Raut, S.P., 2014. Utilization of industrial waste in construction material – A review. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*. 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.
- Alococel, E.G., Garces, P., Martinez, J. Paya, J., Andion, L.G., 2006. Effect of sewage sludge ash (SSA) on mechanical performance and corrosion levels of reinforced Portland cement mortars. *Constr. Mater.* 56 (282), 31-43.
- 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., Skerratt, G., 1999. The use of sewage sludge incinerator ash in brickmaking. *Wastes Management*. Aug. 1999, page 36.
- 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.
- Anderson, M., Skerratt, R.G., 2003. Variability study of incinerated sewage sludge ash in relation to future use in ceramic brick manufacture. *Brit. Ceram. T.* 102 (3), 109-113.
- Baeza-brotons, 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.
- Bories, C., Borredon, M.-E., Vedrenne, E., Vilarem, G., 2014. Development of eco-friendly porous fired clay bricks using pore-forming agents: A review. *Journal of Environmental Management*. 143, 186-196.
- Cenni, R., Janisch, B., Spliethoff, H., Hein, K.R.G., 2001. Legislative and environmental issues on the use of ash from coal and municipal sewage sludge co-firing as construction material. *Waste Management* 21, 17-31.



- Cieslik, B.M., Namiesnik, J., Konieczka, P., 2015. Review of sewage sludge management: standards, regulations and analytical methods. *Journal of Cleaner production* 90, 1-15.
- Cheeseman, C.R. and 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., 2009a. Applications of sewage sludge ash and nano-SiO<sub>2</sub> to manufacture tile as construction material. *Constr. Build. Mater.* 23, 3312-3320.
- Chen, L., Lin, D.F., 2009b. 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
- Chen, Z., Poon, C.S., 2016. Comparing the use of sewage sludge ash and glass powder in cement mortars. *Environmental Technology*, DOI: 10.1080/09593330.2016.1230652.
- Chin, S.C., Ing, D.S., Kusbiantoro, A., Wong, Y.K., Wan Ahmad S., 2016. Characterization of sewage sludge ash (SSA) in cement mortar. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences.* 11(4), 2242-2247.
- 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.
- 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 and municipal solid waste incineration fly ash in cement-based materials. *Journal of Hazardous Materials* 243, 193-203.
- Coutand, M., Cyr, M., Clastres, P., 2006. Use of sewage sludge ash as mineral admixture in mortars. *Construction Materials.* 159, Issue CM4, 153-162.
- Destatis, 2013. Amount and fate of sewage sludge in Germany 2012. German Federal Statistical Office (16.10.2014.).



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., 2010. Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. *Cem. Concr. Compos.* 32, 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

Fontes, C.M.A., Toledo Filho, R.D., Barbosa, M.C., 2016. Sewage sludge ash (SSA) in high performance concrete: characterization and application. *Ibracon structures and materials.* 9(6), 989-1006.

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

Gunn, A., Dewhurst, R., Giorgetti, A., Gillot, N., Wishart, J., Pedley, S., 2004. Use of sewage sludge in construction. CIRIA.C608.London.

Herzel, H., Kruger, O., Herman, L., Adam, C., 2016. Sewage sludge ash – A promising secondary phosphorus source for fertilizer production. *Science of the Total Environment*, 542, 1136-1143.

Hewlett, P.C., 1998. *Leas Chemistry of Cement and Concrete*, 4. izdanje Elsevier Ltd, Oxford, UK

Higuchi, T., Kida, T., Ryoetsu, Y., 2014. Cement admixture and cement composition. United States Patent. US 8,663,384 B2



- Huang, B., Li, X., Zhu, J., Huang, B., Wu, H., Guan, Q., 2013. Effect of the temperature on the quality of city sludge shale brick products. *Advanced Materials Research*. Vol. 790, 316-319.
- 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.
- Kartini, K., Dahlia Lema, A.M., Dyg. Siti Quraisyah, A.A., Anthony, A.D., Nuraini, T. and Siti Rahimah, R., 2015. Incinerated Domestic Waste Sludge Powder as Sustainable Replacement Material for Concrete. *Pertanika J. Sci. & Technol*. 23 (2), 193-205.
- Khanbilvardi, R., Afshari, S., 1995. Sludge ash as fine aggregate for concrete mix. *J. Environ. Eng-ASCE* 121, 633-637.
- Kosior-Kazberuk, M., 2011. Application of SSA as Partial Replacement of Aggregate in Concrete. *Polish J. of Environ*. Vol. 20, No. 2, 365-370.
- Kruger, O., Adam, C., 2015. Recovery potential of German sewage sludge ash. *Waste Management* 45, 400-406.
- 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.
- Liew, A.G., Idris, A., Samad, A.A., Wong, C.H.K., Jaafar, M.S., Baki, A.M., 2004. Reusability of sewage sludge in clay bricks. *J. Mater. Cycles Waste Manag*. 6, 41-47.
- Lin, D.F., Weng, C.H., 2001. Use of sewage sludge ash as brick material, *J. Environ. Eng*. 127(10), 922-927.
- 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., Chiang, K.Y., Lin, D.F., 2006. Effect of heating temperature on the sintering characteristics of sewage sludge ash. *J. Hazard. Mater*. B128, 175-181
- 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
- Liu, J., Chen, J., He Z., Zhang, G., 2011. Study on performance of concrete made from sewage sludge ceramsite. *Open Mat. Scien. J.* 5, 123-129
- Li, J.-s., Xue, Q., Fang, L., Poon, C.S., 2017. Characteristics and metal leachability of incinerated sewage sludge ash and air pollution control residues from Hong Kong evaluated by different methods. *Waste Management* (2017), <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.033>
- 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
- Lynn, C.J., Dhir, R.K., Ghataora, G.S., West, R.P., 2015. Sewage sludge ash characteristics and potential for use in concrete. *Construction and Building Materials*, 98, 767-779.
- Merino I., Arevalo, L.F., Romero, F., 2005. Characterization and possible uses of ashes from wastewater treatment plants. *Waste Manage.* 25, 1046-1054
- 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., Peris-Mora, E., 1999. Mechanical behaviour of mortars containing sewage sludge ash (SSA) and Portland cements with different tricalcium aluminate content. *Cem. Concr. Res.* 29 (1), 87-94
- 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
- Naamane, S., Rais, Z., Taleb, M., 2016. The effectiveness of the incineration of sewage sludge on the evolution of physiochemical and mechanical properties of Portland cement. *Construction and Building Materials* 112, 783-789.



Nowak, O.; Kuehn, V.; Zessner, M., (2003), *Sludge management of small water and wastewater treatment plants*, Water Science and Technology, Vol 48, 11-12, 33-41.

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

Pavlik, Z., Fort, J., Zaleska, M., Pavlikova, M., Trnik, A., Medved, I., Keppert, M., Koutsoukos, P.G., Černý, R., 2016. Energy-efficient thermal treatment of sewage sludge for its application in blended cements. Journal of cleaner production, 112(1), 409-419.

Pavšič, P., Mladenović, 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., Ordonez, 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.

Petavratzi, E., Wilson, S., 2007. Incinerated sewage sludge ash in facing bricks. Characterisation of Mineral Wastes, Resources and Processing technologies – Integrated waste management for the production of construction material. WRT177/WR0115

Piasta, W., Lukawska, M., 2016. The effect of sewage sludge ash on properties of cement composites. WMCAUS 2016, Proceedia Engineering 161, 1018-1024.

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

Smil, V., 2000. Phosphorus in the environment: natural flows and human interferences. Ann. rev. Energy Environ. 25, 53-88.

Suchorab, Z., Barnat-Hunek, D., Franus, M., Lagod, G., 2016. Mechanical and physical properties of hydrophobized lightweight aggregate concrete with sewage sludge. Materials, 9(5), 18 pages, DOI: 10.3390/ma9050317.

The standard EN 450: Fly ash for concrete-definitions, requirements and quality, control, 1994.

Stasta, P., Boran, J., Bebar, L., Stehlik, P., Oral, J., 2006. Thermal processing of sewage sludge. Appl. Therm. Eng. 26 (13), 1420-1426

Suzuki, S., Tanaka, M., Kaneko, T., 1997. Glass-ceramic from sewage sludge ash. Journal of Materials Science 32, 1775-1779.



- Smol, M., Kulczycka, J., Henclik, A., Gorazda, K., 2015. The possible use of sewage sludge ash (SSA) in construction industry as a way towards a circular economy. *Journal of Cleaner Production* 95, 45-54.
- 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., 1986. Potential use of sewage sludge ash as construction material. *Resour. Conserv. Recy.* 13, 53-58
- 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.
- Teixeira, S.R., Santos, G.T.A., Souza, A.E., Alessio, P., Souza, S.A., Souza, N.R., 2011. The effect of incorporation of a Brazilian water treatment sewage sludge on the properties of ceramic materials. *Appl. Clay Sci.* 53, 561-565.
- 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.
- Tuan, B.L.A., Tesfamariam, M.G., Chen, Y.-Y., Hwang, C.-L., Lin, K.-L., Young, M.-P., 2014. Production of Lightweight Aggregate from Sewage Sludge and Reservoir Sediment for High-Flowing Concrete. *J. Constr. Eng. Manage.* DOI: 10.1061/(ASCE)CO.1943-7862.0000835.
- 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, Dražen; Malus, Davor; Nakić, Domagoj. 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.
- Weisbuch, B., Seyfried, C.F., 1997. Utilization of sewage sludge ashes in the brick and tile industry. *Water. Sci. Technol.* 36 (11), 251-258.
- Weng, C.-H., Lin, D.-F., Chiang, P.-C., 2003. Utilization of sludge as brick materials. *Advances in Environmental Research*. 7, 679-685.



WYG International Ltd & WYG savjetovanje d.o.o. & WYG Ireland & FCG International Ltd, (2013), 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.

Yadav, S., Agnihotri, S., Gupta, S., Triptahi, R.K., 2014. Incorporation of STP Sludge and Fly ash in Brick Manufacturing: An attempt to save the Environment. Int. J. of Advancements in Res.& Tech., Volume 3, Issue 5, 138-144.

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





Sveučilište u Zagrebu  
Građevinski fakultet  
Zavod za hidrotehniku  
Katedra za zdravstvenu hidrotehniku i okolišno inženjerstvo

