



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.16 –**

PEPEO DOBIVEN SPALJIVANJEM MULJA S UREĐAJA ZA PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA – SMJERNICE ZA PRIMJENU U BETONU

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: Marijana Serdar, doc. dr. sc.
Domagoj Nakić, mag. ing. aedif.
Nina Štirmer, prof. dr. sc.
Ana Baričević, doc. dr. sc.
Dražen Vouk, doc. dr. sc.

DEKAN GRAĐEVINSKOG FAKULTETA

SVEUČILIŠTA U ZAGREBU

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



SADRŽAJ

1	UVOD	2
1.1	Podrijetlo i karakteristike mulja	2
1.2	Termička obrada mulja	3
1.2.1	Spaljivanje mulja	3
1.3	Korištenje pepela dobivenog spaljivanjem mulja	5
2	SPECIFIKACIJE PEPELA	6
2.1	Općenito	6
2.2	Kemijski sastav	6
2.2.1	Sadržaj oksida	6
2.2.2	Sadržaj sulfata	8
2.2.3	Sadržaj teških metala	9
2.3	Fizikalna svojstva	11
2.3.1	Gustoća	11
2.3.2	Finoća mliva	11
2.3.3	Indeks aktivacije	12
2.3.4	Vrijeme vezivanja	13
2.3.5	Potreba za vodom	13
2.3.6	Temperatura svježeg morta/ betona	13
2.3.7	Sadržaj zraka	13
2.4	Utjecaj na ostala svojstva morta i betona	14
2.4.1	Svojstva trajnosti	14
2.4.2	Deformacijska svojstva	15
2.5	Izluživanje teških metala	15
3	OZNAČAVANJE PEPELA	16
	LITERATURA	17



1 UVOD

U postupku pročišćavanja otpadnih voda na uređajima za pročišćavanje (UPOV) iz istih se uklanjaju otpadne tvari te se pročišćena voda ispušta u okoliš bez narušavanja prirodne biološke ravnoteže u prijemnicima (površinskim i podzemnim vodnim tijelima). U postupku pročišćavanja otpadnih voda kao nusprodukt svakog tehnološkog procesa generiraju se određene količine mulja (prvenstveno kroz izdvajanje mulja iz prethodnih i naknadnih taložnika). Kako bi se postiglo traženo stanje efluenta i zadovoljili propisani kriteriji, uobičajeno se koriste višestruke kombinacije pojedinih postupaka pročišćavanja otpadnih voda koje grupirane zajedno čine određeni stupanj pročišćavanja. Općenito se primarno pročišćavanje (prvi stupanj) odnosi na korištenje fizikalnih procesa (taloženje ili mikrofiltracija čiji je osnovni cilj uklanjanje ukupne raspršene tvari i manjeg dijela organskog onečišćenja), sekundarno pročišćavanje (drugi stupanj) na biološke postupke uklanjanja organskog onečišćenja, dok tercijarno pročišćavanje (treći stupanj) obuhvaća kombinaciju biološkog i kemijskog pročišćavanja s ciljem uklanjanja hranjiva (dušika i fosfora). Svakim od tri osnovna stupnja pročišćavanja otpadnih voda generira se mulj koji predstavlja mješavinu organske i anorganske tvari raspršene u vodi, a sadržava i patogene, parazite i viruse te brojne potencijalno toksične elemente i spojeve.

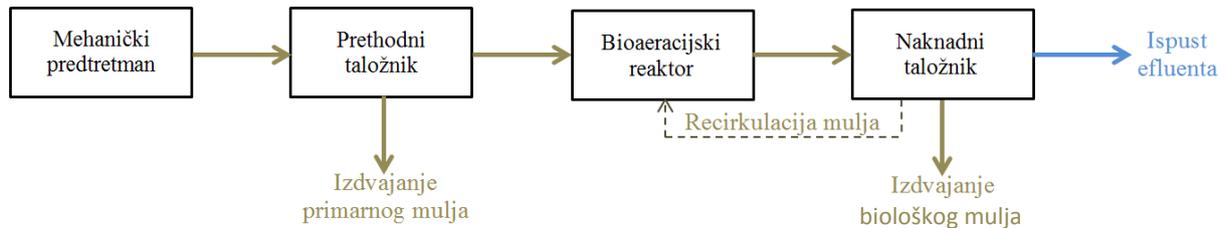
1.1 Podrijetlo i karakteristike mulja

Primijenjena tehnologija pročišćavanja otpadnih voda ima značajan utjecaj na količinu i karakteristike generiranog mulja. Izvori nastanka mulja razlikuju se na pojedinim UPOV-ima, ovisno o primijenjenoj koncepciji. Skrama nastaje od plutajućeg materijala skinutog s površine u primarnim i sekundarnim taložnicima, a može sadržavati masti, ulja, ali i različite plutajuće krutine. Količina otpadne tvari iz mehaničkog predtretmana višestruko je manja od količine primarnog (iz prethodnih taložnika) i biološkog (iz sekundarnih taložnika) mulja, jednostavno se obrađuje i odlaže. U sklopu I. stupnja pročišćavanja generiraju se značajne količine primarnog mulja kroz izdvajanje u prethodnim taložnicima. Primarni mulj je sivkaste boje i izrazito neugodna mirisa.

Na UPOV-ima s II. stupnjem pročišćavanja uz primjenu konvencionalnog postupka s aktivnim muljem uz izdvajanje mulja u prethodnim taložnicima, dodatno se izdvajaju značajne količine biološkog (sekundarnog) mulja u sekundarnim taložnicima. Za ovaj mulj često se koristi i naziv aktivni mulj (engl. activated sludge). U funkciji II. stupnja pročišćavanja moguće je primijeniti različita tehnološka rješenja. Primjerice, uz primjenu postupka s produženom aeracijom dolazi do izdvajanja mulja isključivo u sekundarnim taložnicima.

Mulj nastao kao posljedica kemijskog obaranja korištenjem soli nekih metala najčešće je tamne boje i želatinozne strukture, a u slučaju većih udjela željeza može se površinski pojaviti i crvenkasta boja. Mulj izdvojen kao posljedica dodavanja vapna je sivkasto smeđe boje. Širenje neugodnih mirisa iz ove vrste mulja manje je izraženo u odnosu na primarni mulj. Aktivni mulj generalno se javlja u pahuljastoj formi i smeđe je boje. Boja ovog mulja može ukazivati i na eventualne probleme u

funkcioniranju procesa pročišćavanja: ukoliko je aktivni mulj pretjerano taman moguće je da se nalazi u septičnom stanju, dok pojava svjetlijeg obojenja može upućivati na nedovoljnu aeriranost. Aktivni mulj u normalnom stanju neintenzivnog je i „zemljastog“ mirisa, ali teži brzom prelasku u septično stanje praćeno neugodnim mirisom truleži.



Slika 1 Shematski prikaz UPOV-a s II. stupnjem pročišćavanja (konvencionalni postupak s aktivnim muljem)

1.2 Termička obrada mulja

Termička obrada mulja obuhvaća tehnologije koje se generalno mogu podijeliti u pet skupina: termalna hidroliza (engl. *thermal hydrolysis*), piroliza (engl. *pyrolysis*), rasplinjavanje (engl. *gasification*), mokra oksidacija (engl. *wet oxidation*) i spaljivanje (engl. *incineration/combustion*). Procesi termičke obrade mulja imaju zajednički cilj ukloniti organsku komponentu mulja čime za daljnje zbrinjavanje preostaje nusprodukt u obliku pepela. Osnovna intencija kod primjene svih postupaka termičke obrade mulja je iskorištavanje energije oslobođene tijekom procesa za prethodnu redukciju sadržaja vlage u mulju. Drugim riječima, toplina oslobođena u procesima termičke obrade mulja uobičajeno se koristi za prethodno sušenje mulja. Osnovni problemi vezani uz postupke termičke obrade su: značajne količine energije potrebne za dostizanje visokih temperatura, visoki troškovi investicije te potreba za sofisticiranom i skupom opremom za kontrolu i sprječavanje onečišćenja zraka.

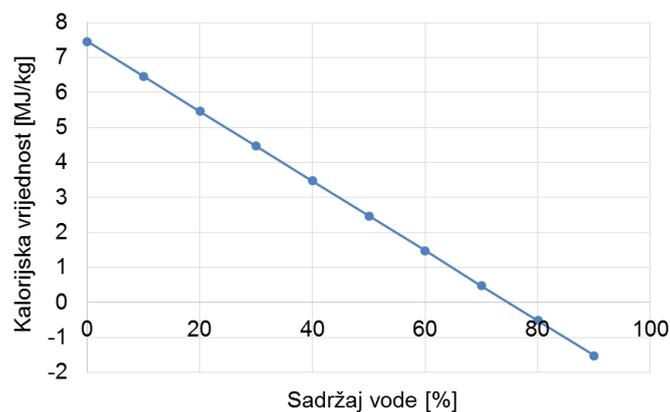
1.2.1 Spaljivanje mulja

Spaljivanje općenito pretpostavlja brzu egzotermnu oksidaciju gorivih komponenti unutar zatvorene jedinice. Spaljivanjem se osim potpunog isparavanja vode odvija i oksidacija (izgaranje) svih organskih tvari, čime se značajno smanjuje ukupna masa (do 85 %) i volumen (do 90 %) mulja, zahvaljujući čemu se u značajnoj mjeri olakšava daljnje gospodarenje pepelom (iz ložišta i letećeg pepela iz filtra dimnjaka) koji je nastao u postupku spaljivanja. Uz smanjenje ukupne mase i volumena mulja, spaljivanjem se termički uništavaju toksične organske komponente, minimiziraju se neugodni mirisi, a moguće je dobivanje energije. Spaljivanjem se eliminiraju okolišni i zdravstveni problemi vezani uz mulj, prije svega uništavanjem patogena i toksičnih organskih spojeva.

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

Slika 2 Karakteristike pojedinih oblika mulja i smanjenje njegove ukupne mase ovisno o stupnju obrade

Generirani je pepeo po obujmu višestruko manji od svježeg mulja što pozitivno utječe na smanjenje troškova njegovog konačnog zbrinjavanja, uz dodatno isticanje mogućnosti naknadnog korištenja i/ili recikliranja pepela. Na svjetskoj razini prema aktualnim procjenama godišnje nastaje oko 1,7 milijuna tona pepela dobivenog spaljivanjem mulja i vrlo je vjerojatno da će ta brojka i u budućnosti rasti.



Slika 3 Ovisnost kalorijske vrijednosti mulja o sadržaju vode u mulju

Monospalionice mulja s UPOV-a ili pak suspalionice (uz suspaljivanje komunalnog otpada) postaju u novije vrijeme sve prihvatljivije rješenje problema obrade mulja na svjetskoj razini. Treba naglasiti da se prednost u većini slučajeva ipak daje monospalionicama.

Postoji više vrsta postrojenja za spaljivanje mulja, a važno je za izdvojiti tri osnovne vrste: modularna spalionica (engl. *multiple heart furnace*), peć s izgaranjem u vrtložnom sloju (engl. *fluidized bed incinerator*) i električna infracrvena spalionica (engl. *electric infrared incinerator*). Peći s izgaranjem u vrtložnom sloju najčešće su korišteni tip postrojenja za spaljivanje mulja.



1.3 Korištenje pepela dobivenog spaljivanjem mulja

Mogućnost korištenja pepela dobivenog spaljivanjem mulja nastalog na UPOV-ima kao djelomične zamjene za cement u betonskoj industriji, rezultat je očekivanih pucolanskih svojstava pepela na osnovi kemijskog sastava koji se zasniva na oksidima kalcija, aluminijska i silicija.

Ovim dokumentom definiraju se smjernice za korištenje pepela dobivenog spaljivanjem mulja s UPOV-a kao dodatka betonu na osnovi rezultata provedenih eksperimentalnih ispitivanja: od laboratorijskih ispitivanja do proizvodnje betonskih elemenata s ugrađenim pepelom u stvarnoj veličini kroz provedeni pilot projekt.

U dokumentu se prikazuju kemijska i fizikalna svojstva pepela te se daje očekivani utjecaj pepela na svojstva morta i betona u svježem i očvrslom stanju. Cjelokupni rezultati provedenih eksperimentalnih ispitivanja dani su u sklopu preostalih izvještaja izrađenih u sklopu projekta RESCUE. Sve preporuke i smjernice zasnivaju se na rezultatima navedenog projekta, u sklopu kojeg je istraživanje provedeno na pepelima dobivenim iz 4 UPOV-a Koprivnica, Karlovac, Varaždin i Zagreb.



2 SPECIFIKACIJE PEPELA

2.1 Općenito

Ovim dokumentom se pod pepeo dobiven spaljivanjem mulja smatra pepeo koji je dobiven iz osušenog mulja, s preko 90 % suhe tvari, spaljen na temperaturama većim od 800 °C.

Prvi korak specifikacije pepela je definiranje UPOV-a s kojih se pepeo prikuplja, odnosno koje se vode (industrijske, otpadne iz kućanstva, oborinske) pročišćavaju na uređajima, s obzirom da ta informacija značajno utječe na kemijska svojstva dobivenog mulja. Sljedeća informacija za klasifikaciju je metoda kojom se obrađuje otpadni mulj. Ovisno o metodi obrade, mulj može biti u dehidriranom i stabiliziranom obliku te solidificirani mulj (tzv. solidifikat ili neutral) dobiven patentiranom MID-MIX® tehnologijom obrade.

Mulj u stabiliziranom i dehidriranom obliku sadržava 22 – 33 % suhe tvari te ga je potrebno dodatno sušiti na 105 °C do razine iznad 90 % suhe tvari. Sušenje otprilike traje 36 – 48 h do konstantne mase. Solidificirani mulj nije potrebno dodatno sušiti budući da se radi o praškastom materijalu s velikim udjelom suhe tvari (oko 90 % ST).

Tijekom spaljivanja mulja gotovo sav organski dio (koji uobičajeno čini do oko 2/3 suhe tvari mulja) sagorijeva u obliku dimnih plinova. Spaljivanjem se od prethodno osušenih muljeva dobivaju granule polustvrdnutog pepela koje zahtijevaju dodatno mljevenje kako bi se dobio praškasti materijal pogodan za analize i daljnje korištenje kao zamjena za dio cementa u mortu i betonu. Bitno je za istaknuti kako pepeo dobiven spaljivanjem solidificiranog mulja nije potrebno mljeti budući da je riječ o finom praškastom materijalu, ali ga je za potrebe upotrebe u betonu ili mortu nužno termički obraditi na više od 800°C.

2.2 Kemijski sastav

Kemijski sastav pepela ovisi o postupcima obrade mulja, udjelu industrijskih voda u otpadnoj vodi i vrsti sustava odvodnje, ali i primijenjenoj temperaturi spaljivanja mulja.

2.2.1 Sadržaj oksida

Muljevi se prema kemijskom sastavu mogu podijeliti na dvije vrste:

- Razred C – pepeo koji sadrži više od 50 % kalcijevog oksida (CaO)
- Razred S – pepeo koji sadrži više od 30 % silicijevog oksida (SiO₂) plus aluminijev oksid (Al₂O₃) plus željezov oksid (Fe₂O₃)

Primjeri kemijskih sastava pepela razreda C i razreda S, određeni metodom indukcijsko spregnute plazme – optičko emisijском spektrometrijom (ICP-OES) prema normi HRN EN ISO 11885:2010, prikazani su u tablicama 1 i 2.



Tablica 1 Kemijski sastav (maseni udio pojedinih oksida [mas. %]) pepela razreda C

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

*gubitak žarenjem 29,5 % mas.

Tablica 2 Kemijski sastav (maseni udio pojedinih oksida [mas. %]) pepela razreda S

Temp. Oksid	UPOV Karlovac			UPOV Zagreb		
	800°C	900°C	1000°C	800°C	900°C	1000°C
CaO	37,64	39,42	42,12	23,51	24,63	27,00
SiO ₂	7,94	3,94	2,87	20,77	23,02	25,67
Al ₂ O ₃	16,46	14,29	11,72	7,48	7,61	8,50



Fe ₂ O ₃	8,21	8,23	9,46	5,72	5,93	7,02
MgO	4,23	4,34	4,53	2,50	2,85	3,00
P ₂ O ₅	16,02	16,11	17,21	10,40	10,87	11,98
TiO ₂	0,76	0,82	1,03	0,36	0,41	0,52
Na ₂ O	0,28	0,30	0,28	0,15	0,17	0,15
K ₂ O	1,31	1,30	1,26	0,54	0,54	0,57
SO ₃	5,83	6,31	7,66	4,75	5,15	5,88
ostatak	1,32	4,94	1,86	23,82	18,68	9,71

Mulj razreda C dobiva se s UPOV-a kod kojih se u procesu obrade (stabilizacije) mulju dodaje značajna količina kalcijevih spojeva (oksida i hidroksida). Dodatkom vapna i povećanjem pH vrijednosti mulja iznad 12 značajno se reducira količina patogenih bakterija i virusa u mulju, a postiže se i djelomična kontrola daljnje razgradnje mulja, ali i širenja neugodnih mirisa. Ovakav način obrade muljeva prikladan je za trenutnu situaciju u kojoj se muljevi nakon djelomične obrade odlažu, bilo na odlagališta ili na privremene deponije uz same uređaje. Međutim, u slučaju daljnje obrade mulja postupcima termičke obrade (konkretno monospaljivanjem), postavlja se pitanje opravdanosti korištenja dodatnih količina vapna za djelomičnu stabilizaciju mulja budući da se u ovom slučaju mulj direktno, zatvorenom linijom mulja, bez izlaganja ljudi i okoliša njegovim utjecajima, transportira do samog postrojenja za termičku obradu.

U slučaju kada bi se pepeo dobiven monospaljivanjem mulja koristio u betonskoj industriji kao zamjena za dio cementa, ne postoji opravdanje za korištenjem vapna u procesu stabilizacije mulja koja bi prethodila njegovu spaljivanju. Naime, na osnovi dobivenih rezultata, u sklopu projekta RESCUE, nisu zabilježeni značajniji pozitivni efekti korištenja vapna u procesu obrade mulja na karakteristike nastalog pepela kao zamjenskog materijala za cement; štoviše cjelokupni utjecaj vapna može se ocijeniti kao nepovoljan.

2.2.2 Sadržaj sulfata

Ovisno o sadržaju sulfata pepeo se dijeli u dvije kategorije:

- Kategorija 1 – sadržaj sulfata manji od 3,0 % mase
- Kategorija 2 – sadržaj sulfata veći od 3,0 % mase

Za pepeo koji pripada kategoriji 2, ovisno o sadržaju sulfata nužno je provesti ispitivanja utjecaja dodatka pepela na vjerojatnost pojave korozije čelične armature. Za pepeo kategorije 1 preporučeno je provesti ispitivanja utjecaja dodatka pepela na vjerojatnost pojave korozije čelične armature.



2.2.3 Sadržaj teških metala

Sadržaj teških metala i drugih elemenata i spojeva prisutnih u pepelu u manjim količinama ili čak u tragovima može još značajnije varirati i pod dominantnim je utjecajem industrijskih otpadnih voda i eventualnih postupaka predtretmana takvih efluenata. Ove varijacije u udjelima pojedinih teških metala i elemenata u tragovima u pepelu mogu iznositi i nekoliko redova veličine. Sami postupak obrade mulja, također ima značajnog utjecaja na sadržaj elemenata u tragovima; primjerice stabilizacija mulja vapnom djelovat će na povećanje pH vrijednosti mulja što potencijalno može imobilizirati teške metale prisutne u mulju.

U tablici 3 dan je sadržaj teških metala u analiziranim uzorcima proizvedenog pepela, određen na temelju normama HRN EN 13657, HRN EN ISO 11969, HRN EN ISO 12846 i HRN EN ISO 15586. Uspoređujući ove rezultate sa srednjim vrijednostima koncentracija istih elemenata prisutnih u pepelu iz drugih država svijeta može se zaključiti da su koncentracije teških metala u pepelima proizvedenim iz muljeva s područja Hrvatske i do nekoliko puta manje. Razlog tomu prvenstveno je smanjena industrijska aktivnost u Hrvatskoj i stoga povoljniji sastav otpadnih voda koje se pročišćavaju na UPOV-ima što u konačnici rezultira muljevima, a stoga i pepelima, povoljnijeg sastava, odnosno smanjenih koncentracija potencijalno opasnih i toksičnih elemenata i spojeva. Ovdje je, ipak, potrebno istaknuti i način dobivanja samog pepela, koji je u sklopu projekta RESCUE dobiven u laboratorijskim uvjetima, za razliku od većine pepela obrađenih u sklopu prethodnih istraživanja na svjetskoj razini koji su jednostavno uzorkovani iz peći s izgaranjem u vrtložnom sloju u stvarnoj veličini gdje je realno vrijeme izgaranja čestica mulja svedeno na svega nekoliko sekundi. Naime, laboratorijsko spaljivanje za potrebe ovog istraživanja provedeno je u trajanju 2,5 – 3 h pri maksimalnim zadanim temperaturama (800, 900 i 1000 °C) čime je omogućeno dulje vrijeme za potencijalno izgaranje i isparavanje teških metala čije su točke vrelišta blizu vrijednosti ovih temperatura, kao primjerice u slučaju As, Hg i Pb. Ipak, uz pretpostavku gotovo zanemarivih gubitaka većine teških metala uslijed izgaranja i isparavanja, za očekivati je približno dvostruko povećanje njihovih koncentracija u usporedbi s udjelima u suhoj tvari mulja. U svakom slučaju, prilikom klasifikacije pepela, nužno je određivanje sadržaja teških metala, te ispitivanje izluživanja metala u samom pepelu i u konačnom proizvodu koji uključuje pepeo.



Tablica 3 Sadržaj teških metala u pepelu i neutralu (odnosno mulju s UPOV-a Koprivnica) - analize rađene u zlatotopci i pH vrijednosti analiziranih uzoraka

Temp. Parametar	Jed. mjere	UPOV Karlovac			UPOV Koprivnica			UPOV Varaždin		UPOV Zagreb		
		800 °C	900 °C	1000 °C	neutral*	800 °C	900 °C	800 °C	1000 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
Cu	mg/kg	207	89	142	20,0	33,1	28,8	136	203	533	220	470
Zn	mg/kg	243	211	920	59,6	815	240	963	278	655	511	770
Cr	mg/kg	21,9	8,8	20,2	1,8	2,7	0,8	38,1	43,5	42,5	48,0	43,0
Co	mg/kg	29,8	9,1	18,5	6,0	18,4	8,2	3,1	2,0	6,7	8,2	0,6
Ni	mg/kg	89,0	26,6	52,3	-	172	94,6	94	121	83,0	94,7	85,5
Cd	mg/kg	2,4	2,2	0,9	0,1	1,2	0,3	0,04	< DL	< DL	1,2	< DL
Pb	mg/kg	70,4	25,8	94,5	-	7,0	3,3	61,5	44,0	28,2	92,2	70,7
Se	mg/kg	8,1	9,8	6,3	0,07	4,0	0,1	4,9	6,0	1,1	1,8	1,0
As	mg/kg	9,4	18,1	11,6	0,1	5,5	0,2	2,4	2,3	5,1	5,2	5,4
Sr	mg/kg	140	74,8	129	11,7	89,2	17,6	230	263	192	103	216
Mo	mg/kg	16,9	20,4	14,2	2,1	16,0	9,8	18,6	12,7	15,1	11,8	16,2
Ba	mg/kg	71,1	79,8	100	-	15,0	-	580	447	553	586	612
V	mg/kg	21,3	25,7	28,9	-	21,3	-	281	274	70,7	65,1	64,7
Hg	mg/kg	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	0,1	0,1	< DL	< DL	< DL
pH	-	10,89	11,20	11,97	-	12,23	12,30	12,40	12,30	11,80	12,10	12,30

*< DL – ispod granice detekcije



2.3 Fizikalna svojstva

Kako bi se pepeo mogao upotrijebiti u betonu, kao mineralni dodatak, potrebno je poznavati osnovna fizikalna svojstva, poput gustoće, veličine čestica, utjecaja na potrebu za vodom, aktivaciju i vrijeme vezivanja.

2.3.1 Gustoća

Gustoća čestica određuje se prema HRN EN 1097-7 ili prema ASTM C-188. U tablici 4 su prikazane gustoće pepela iz 4 UPOV-a, ispitane metodom prema ASTM C-188.

Tablica 4 Gustoće proizvedenog pepela u ovisnosti o porijeklu mulja i temperaturi spaljivanja

Porijeklo mulja (lokacija UPOV-a)	Gustoća (kg/dm ³)			
	neutral	800 °C	900 °C	1000 °C
Karlovac	-	2.62	2.69	2.83
Koprivnica	2.05	2.78	2.90	2.95
Varaždin	-	2.52	2.66	2.94
Zagreb	-	2.69	2.75	2.83

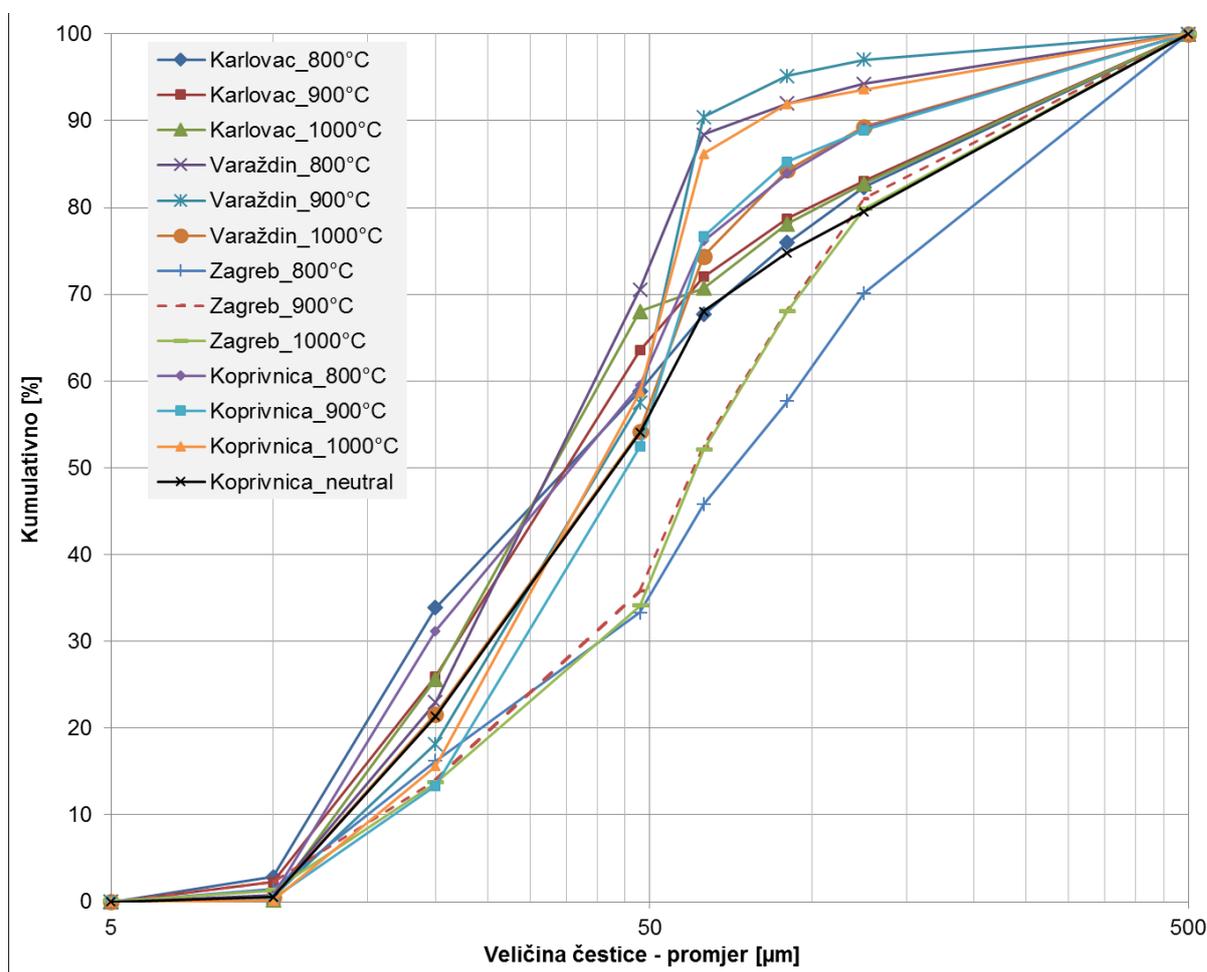
2.3.2 Finoća mliva

Veličina čestica određuje se mokrim sijanjem prema normi HRN EN 451-2 ili prosijavanjem uz zrak prema normi HRN EN 933-10.

Finoća mliva definira se kao maseni udio čestica pepela koje se zadržavaju na situ veličine otvora 0,050 mm. Prema veličini čestica pepeo se dijeli u dvije kategorije:

- Kategorija N – finoća mliva manja od 50 %, varira unutar 10 %
- Kategorija S – finoća mliva veća od 50 %, varira unutar 10 %

Primjeri raspona veličine čestica pepela ispitanih tijekom projekta RESCUE, određeni prema normi HRN EN 933-10:2009 za razvrstavanje punila (filera) sijanjem, odnosno strujanjem zraka, prikazani su na slici 1. Vidljive su dvije kategorije, pri čemu pepeo iz UPOV-a Karlovac, Varaždin i Koprivnica spada u kategoriju N (s više od 50 % čestica koje su manje od 0,050 mm), dok je pepeo s UPOV-a Zagreb kategorije S (s manje od 50 % čestica koje su manje od 0,050 mm).



Slika 4 Granulometrijski sastav proizvedenih pepela u ovisnosti o porijeklu mulja (lokaciji UPOV-a) i primijenjenoj temperaturi spaljivanja te granulometrijski sastav neutrala s UPOV-a Koprivnica

2.3.3 Indeks aktivacije

Indeks aktivacije ispituje se prema normi HRN EN 196-1. Preporuča se ispitivanje ranih čvrstoća (1 i 3 dana) te kasnijih čvrstoća (28 i 90 dana).

Rane čvrstoće (1-dnevne) najosjetljivije su na dodatak pepela, dok se razlike u odnosu na referentnu mješavinu u relativnim odnosima smanjuju za 7-dnevne i posebice 28-dnevne čvrstoće.

Prosječno smanjenje tlačne čvrstoće mortova kvantificiran je sa 7 % za svakih 10 % cementa zamijenjenog pepelom. Prosječno smanjenje čvrstoće na savijanje uz isti udio zamjenskog pepela iznosi oko 8 %. Ne preporuča se koristiti pepeo kao dodatak betonu ako je dostignuta 28-dnevna čvrstoća uzoraka s 20% pepela manja od 75% vrijednost 28-dnevne čvrstoće uzoraka s portlandskim cementom.

Općenito se može očekivati manje smanjenje čvrstoće u slučaju pepela razreda S, nego kod pepela razreda C, s obzirom na veći udio reaktivnih oksida (silicijevog, aluminijevog, željezovog).

Prisutni su i značajni pozitivni efekti dodatka superplastifikatora na čvrstoću na savijanje i tlačnu čvrstoću morta i betona s ugrađenim pepelom.

2.3.4 Vrijeme vezivanja

Početak vezivanja određuje se na cementnoj pasti s dodatkom pepela prema normi HRN EN 196-3 i ne smije biti dulji od dvostruke vrijednosti dobivene za cementnu pastu pripremljenu sa 100 % cementa

Općenito se može uočiti blago ubrzavanje ili usporavanje vezanja, ovisno o vrsti pepela i kemijskom sastavu. Općenito je u slučaju pepela razreda C primijećeno usporavanje vezivanja, dok je kod razreda S uočeno ubrzavanje vezivanja.

2.3.5 Potreba za vodom

S povećanjem udjela dodanog pepela očekuje se smanjenje obradljivosti svježeg morta i betona. Smanjenje obradljivosti posljedica je povećanih potreba za vodom u mješavinama s dodanim pepelom, a prvenstveno uslijed nepravilne morfologije čestica pepela i njihove velike specifične površine, kao i povećanja dostupnosti unutarnje poroznosti.

Za svakih 10 % dodanog pepela može se očekivati prosječno 10 %-tno smanjenje obradljivosti

2.3.6 Temperatura svježeg morta/ betona

S povećanjem udjela dodanog pepela zabilježen je blagi trend povećanja temperature svježeg morta i betona. Gotovo svi mortovi i betoni s dodatkom pepela razvili su temperature veće od temperatura referentnih mješavina. Porast temperature posebice je izražen prilikom korištenja pepela razreda C, s velikim udjelom kalcijevog oksida.

2.3.7 Sadržaj zraka

Prilikom korištenja pepela može se očekivati povećanje sadržaja zraka s povećanjem udjela dodanog pepela. Nisu zabilježene značajnije razlike u sadržaju zraka u svježem mortu s obzirom na primijenjene temperature spaljivanja pri kojima je pepeo dobiven.

Ne preporuča se koristiti pepeo kao dodatak betonu ako je zabilježeno povećanje sadržaja zraka 5 puta veće u odnosu na mješavine pripremljene s cementom. U tom slučaju postoji sumnja na povećani udio organskih komponenti u pepelu, koje se djelomično razgrađuju prilikom procesa miješanja, a vjerojatno i tijekom kasnijeg vezivanja morta.



2.4 Utjecaj na ostala svojstva morta i betona

2.4.1 Svojstva trajnosti

Prilikom korištenja pepela kao dodatka mortu ili betonu, za potrebe osiguravanja uporabnih svojstava betona, potrebno je primijeniti koncept ekvivalentnih uporabnih svojstava betona prema normi HRI CEN/TR 16639:2014 (engl. equivalent concrete performance concept ECPC). Koncept ekvivalentnih uporabnih svojstava betona znači da se mora dokazati da beton, koji je pripremljen s dodatkom pepela, spada u istu kategoriju svojstava trajnosti kao i beton pripremljen prema preskriptivnim zahtjevima za taj razred izloženosti okolišu prema HRN EN 206.

Kako bi se dokazala ekvivalentna svojstva betona s pepelom, ovisno o razredu izloženosti okolišu, potrebno je dokazati minimalno sljedeća svojstva trajnosti:

- otpornost prema karbonatizaciji (razred izloženosti okolišu XC)
- otpornost prema prodoru klorida (razred izloženosti okolišu XD i XS)
- otpornost na smrzavanje i odmrzavanje (razred izloženosti okolišu XF)
- otpornost prema sulfatima (razred izloženosti okolišu XA).

Dokazuju se minimalno ona svojstva koja su presudna za određeni razred izloženosti okolišu, prema preporučenim ispitnim metodama, sve prema tablici 5, dok se preporuča dokazivanje i dodatnih svojstava, poput vodonepropusnosti i plinopropusnosti, prema .

Tablica 5 Pokazatelji trajnosti i metode ispitivanja u određenim razredima izloženosti okolišu

Mehanizam degradacije	Razred okoliša	Indikator trajnosti	Ispitna metoda
Karbonatizacija	XC	Dubina karbonatizacije	RILEM CPC 18 HRS CEN/TS 12390-10:2008
		Plinopropusnost	RILEM TC 116-PCD
Prodor klorida	XD	Koeficijent difuzije klorida	NT BUILD 443
	XS		HRN EN 12390-11:2015
Smrzavanje i odmrzavanje	XF1 i XF3	Dinamički modul elastičnosti	CEN/TR 15177
	XF2 i XF4	Masa oljuštenog	CEN/TS 12390-9 :2006



		materijala	
Sulfatna otpornost	XA	Promjena volumena, mase i mehaničkih svojstava	ASTM C 1012 ASTM C-452

Općenito se može reći da dodatak pepela ne utječe značajno na plinopropusnost morta budući da je za najveći dio mješavina ispitanih u sklopu projekta RESCUE zabilježen ili smanjenje vrijednosti koeficijenta plinopropusnosti s povećanjem udjela pepela ili manje povećanje za slučaj pepela razreda C. U određenim slučajevima dobiveno je povećanje vodopropusnosti, a što je i direktna posljedica značajnog povećanja sadržaja zraka u svježem stanju. Potrebno je istaknuti i da je najveći dio ispitanih mješavina pripremljenih s pepelom ostao u istom razredu vodonepropusnosti betona, definiranom na temelju maksimalne dubine prodora vode pod tlakom, kao i referentni beton.

2.4.2 Deformacijska svojstva

Prilikom korištenja pepela potrebno je dokazati volumensku stabilnost mješavine, odnosno da deformacije uslijed promjene vlažnosti okoline ne odstupaju značajno od deformacija u slučaju mješavina s cementom.

Iz dosadašnjih rezultata pokazano je da pepeo razreda C može utjecati na smanjenje skupljanja betona, što je vjerojatno povezano sa smanjenom reaktivnosti ove vrste pepela. Nasuprot tome, određena povećanja skupljanja moguća su s pepelom razreda S.

2.5 Izluživanje teških metala

Za svaku vrstu pepela obavezno je provođenje ispitivanja izluživanja iz uzoraka na temelju norme HRN EN 12457. Različite vrste pepela moguće je kategorizirati kao otpad na temelju Pravilnika o načinima i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada (NN 114/15). Prema navedenom Pravilniku, a u ovisnosti o količini izluženih teških metala, pepeo se može svrstati u neku od sljedećih kategorija:

- inertan otpad
- opasni otpad
- neopasni otpad.

Elementi koji su u pepelu sadržani u najvećim udjelima, poput Zn i Cu, izlužuju se u vrlo malim koncentracijama što je prije svega posljedica njihove slabije topivosti. S druge strane, metali poput Mo, Se, a djelomično i Cr izlužuju se u znatno većim koncentracijama, iako su njihovi početni udjeli u pepelu znatno manji.



Osim samog pepela, potrebno je ispitati i izluživanje teških metala iz očvrtnulog cementnog proizvoda (paste, morta ili betona). Izluživanje iz monolitnih uzoraka morta s ugrađenim pepelom može se provesti tzv. *tank leaching testom* kako bi se provjerila sigurnost inovativnih proizvoda s ugrađenim pepelom za zdravlje ljudi, ali i za okoliš općenito. Također, ispitivanje izluživanja za potrebu kategorizacije osigurava i da se nakon završetka uporabnog vijeka mortovi (betoni) s ugrađenim pepelom mogu odložiti na odgovarajuća odlagališta otpada ne predstavljajući pritom nikakvu opasnost i prijetnju za zdravlje ljudi i za okoliš općenito. Također, kategorizacija kao inertni otpad omogućava i recikliranje ovog materijala na način da ga se koristi u proizvodnji novih proizvoda betonske industrije u obliku recikliranog agregata. U slučaju pepela ispitanih u sklopu projekta RESCUE, uspoređujući dobivene rezultate s graničnim vrijednostima za pojedine kategorije otpada, može se zaključiti da niti jedan od proizvedenih i analiziranih pepela ne zadovoljava kategoriju inertnog otpada barem na osnovi jednog analiziranog parametra. Naime, koncentracije izluživanja Mo iz svih analiziranih pepela iznad su graničnih vrijednosti za kategoriju inertnog otpada. Dodatno, pojedini pepeli ne zadovoljavaju kategoriju inertnog otpada ni za druge parametre (Cl, F, Cr, Se). Na isti način ispitano je i izluživanje iz krhotina cementnog morta s 20 %-tnim udjelom zamjene cementa pepelom. Svi analizirani uzorci krhotina morta s 20 %-tnim udjelima pepela mogu se kategorizirati kao inertan otpad (za razliku od kategorizacije samog pepela koji je određen kao neopasan otpad). Ovime je neosporno utvrđeno da su teški metali (i drugi potencijalno opasni i štetni elementi i spojevi) uspješno inkapsulirani unutar cementne matrice kada se pepeo koristi u cementnim materijalima. Dakle, u opisanoj primjeni, smanjuje se topivost teških metala i drugih potencijalno opasnih i štetnih tvari i spojeva njihovim zadržavanjem unutar očvrtnulog vezivnog materijala.

3 OZNAČAVANJE PEPELA

Za svaki pepeo dobiven spaljivanjem mulja s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda koji se razmatra za upotrebu u betonu, potrebno je predočiti sljedeće informacije:

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



LITERATURA

- [1] Recikliranje komunalnog mulja u betonskoj industriji – od mikrostrukture do inovativnih građevnih proizvoda, Sveučilište u Zagrebu Građevinski fakultet, projekt financiran od Hrvatske zaklade za znanost, <http://www.grad.hr/rescue/>
- [2] Vouk, Dražen; Nakić, Domagoj; Štirmer, Nina; Serdar, Marijana: Korištenje mulja s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda u betonskoj industriji, Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet, 2015. (priručnik).
- [3] HRN EN ISO 11885:2010 Kvaliteta vode – Određivanje određenih elemenata optičkom emisijskom spektroskopijom induktivno vezane plazme
- [4] HRN EN 13657:2008 Karakterizacija otpada -- Digestija zlatotopkom za naknadno određivanje topivih elemenata
- [5] EN ISO 11969 Kakvoća vode -- Određivanje arsena -- Metoda atomske apsorpcijske spektrometrije
- [6] HRN EN ISO 12846 :2012 Kvaliteta vode -- Određivanje žive -- Metoda atomske apsorpcijske spektrometrije
- [7] HRN EN ISO 15586:2008 Kakvoća vode -- Određivanje elemenata u tragovima atomskom apsorpcijskom spektrometrijom s grafitnom peći
- [8] HRN EN 1097-7:2008 Ispitivanja mehaničkih i fizikalnih svojstava agregata – 7. dio: Određivanje gustoće punila – Piknometrijska metoda
- [9] ASTM C188 - 16 Standard Test Method for Density of Hydraulic Cement
- [10] HRN EN 451-2:2017 – Metode ispitivanja letećeg pepela - 2. dio: Određivanje finoće mokrim sijanjem
- [11] HRN EN 933-10:2009 Ispitivanja geometrijskih svojstava agregata -- 10. dio: Procjena sitnih čestica -- Razvrstavanje punila (sijanje strujanjem zraka)
- [12] HRN EN 196-1: 2016 Metode ispitivanja cementa – 1. dio: Određivanje čvrstoće
- [13] HRN EN 196-3 Metode ispitivanja cementa – 3. dio Određivanje vremena vezivanja i postojanosti volumena
- [14] HRI CEN/TR 16639:2015 Primjena koncepta k-vrijednosti, koncepta ekvivalentnih uporabnih svojstava betona i koncepta kombinacija ekvivalentnih uporabnih svojstava
- [15] HRN EN 206:2016 Beton -- Specifikacija, svojstva, proizvodnja i sukladnost



- [16] HRN EN 12457:2005 Kategorizacija otpada - Izluživanje
- [17] Pravilnik o načinima i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada (NN 114/15).
- [18] RILEM CPC 18 Measurement of hardened concrete carbonation depth
- [19] HRS CEN/TS 12390-10:2008 Ispitivanje očvrsluoga betona -- 10. dio: Određivanje relativne otpornosti na karbonatizaciju
- [20] NT BUILD 443 Concrete, hardened: accelerated chloride penetration
- [21] NT BUILD 492 Concrete, mortar and cement-based repair materials: chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiments
- [22] HRN EN 12390-11:2015 Ispitivanje očvrsluoga betona -- 11. dio: Ispitivanje otpornosti betona na kloride, jednosmjerna difuzija
- [23] CEN/TR 15177:2006 Ispitivanje otpornosti betona na smrzavanje i odmrzavanje -- Oštećenje unutarnje strukture
- [24] CEN/TS 12390-9 :2016 Ispitivanje očvrsluoga betona -- 9. dio: Otpornost na smrzavanje i odmrzavanje- ljuštenje
- [25] RILEM TC 116-PCD Permeability of concrete as a criterion of its durability recommendations tests for gas permeability of concrete, Materials & Structures 1999; 32:174-179
- [26] ASTM C 1012 ASTM C1012 / C1012M – 15 Standard Test Method for Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution
- [27] ASTM C-452 ASTM C452 - 15 Standard Test Method for Potential Expansion of Portland-Cement Mortars Exposed to Sulfate



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

