

Primljen / Received: 10.7.2017.

Ispravljen / Corrected: 7.11.2017.

Prihvaćen / Accepted: 22.11.2017.

Dostupno online / Available online: 10.5.2018.

Gospodarenje muljem s UPOV-a - novi uvid u mogućnosti njegove uporabe kao zamjenskog cementnog materijala

Autori:



Dr.sc. **Domagoj Nakić**, mag. ing. aedif.
Sveučilište u Zagrebu
Građevinski fakultet, Zavod za hidrotehniku
dnakic@grad.hr



Doc.dr.sc. **Dražen Vouk**, dipl.ing.građ.
Sveučilište u Zagrebu
Građevinski fakultet, Zavod za hidrotehniku
dvouk@grad.hr



Prof.dr.sc. **Nina Štirmer**, dipl.ing.građ.
Sveučilište u Zagrebu
Građevinski fakultet, Zavod za materijale
ninab@grad.hr



Doc.dr.sc. **Marijana Serdar**, dipl.ing.građ.
Sveučilište u Zagrebu
Građevinski fakultet, Zavod za materijale
mserdar@grad.hr

Izvorni znanstveni rad

Domagoj Nakić, Dražen Vouk, Nina Štirmer, Marijana Serdar

Gospodarenje muljem s UPOV-a - novi uvid u mogućnosti njegove uporabe kao zamjenskog cementnog materijala

U zemljama u razvoju, kakva je i Hrvatska, prisutan je trend povećanja količina mulja koji se generira na uređajima za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV). Termičkom obradom mulja olakšava se njegovo daljnje gospodarenje, a pritom se generira pepeo kao novi otpad. Ovakvim pristupom izbjegava se potreba za odlaganjem pepela na odlagalištima neopasnog otpada, a time se direktno smanjuju troškovi ne samo odlaganja mulja, odnosno pepela, nego i proizvodnje sirovog cementa. Uz zamjenu 20 % cementa pepelom, svi analizirani tehnički i okolišni zahtjevi su zadovoljeni.

Ključne riječi:

mulj s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, pepeo, spaljivanje, cement, čvrstoća, izluživanje

Original scientific paper

Domagoj Nakić, Dražen Vouk, Nina Štirmer, Marijana Serdar

Management of sewage sludge – new possibilities involving partial cement replacement

An increasing trend of sludge generation at wastewater treatment plants (WWTP) has been observed in developing countries like Croatia. Thermal processing of sewage sludge facilitates its further management, although ash is generated as new waste in the process. The proposed approach, while eliminating the need to dispose ash at non-hazardous waste disposal sites, directly reduces not only the sludge and ash disposal costs, but also the raw cement production costs. All analysed technical and environmental requirements are met when 20 % of cement is replaced with ash.

Key words:

sludge from wastewater treatment plants, ash, incineration, cement, strength, leaching

Wissenschaftlicher Originalbeitrag

Domagoj Nakić, Dražen Vouk, Nina Štirmer, Marijana Serdar

Entsorgung des Schlamms aus der Kläranlage – neue Möglichkeiten für deren Verwendung als alternatives Zementmaterial

In Entwicklungsländern wie Kroatien besteht ein Trend der Erhöhung der Menge an Schlamm, der in den Kläranlagen generiert wird. Durch thermische Bearbeitung des Schlamms erleichtert man dessen weitere Entsorgung und dabei wird Asche als neuer Abfall generiert. Mit einem solchen Ansatz vermeidet man die Notwendigkeit der Entsorgung von Asche auf Deponien für nicht gefährliche Abfälle, wodurch nicht nur die Kosten für die Entsorgung des Schlamms beziehungsweise der Asche direkt gesenkt werden, sondern auch der Produktion von Rohzement. Mit dem Ersatz von 20 % Zement durch Asche werden alle analysierten technischen und umwelttechnischen Anforderungen erfüllt.

Schlüsselwörter:

Klärschlamm, Asche, Verbrennung, Zement, Festigkeit, Auslaugung

1. Uvod

Pročišćavanje otpadnih voda i odlaganje nusproizvoda njihove obrade globalni je problem koji je posebno izražen u zemljama u razvoju poput Hrvatske, gdje je prisutan trend povećanja broja izgrađenih uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV) s ciljem zadovoljenja strogih zahtjeva EU-a. Mulj nastaje kao nusproizvod uslijed akumulacije krute tvari tijekom fizikalnih, bioloških i kemijskih procesa, ponajviše u postupcima taloženja u prethodnim i naknadnim taložnicama. Izgradnja novih UPOV-a i sve stroži zahtjevi za efluent na lokacijama na kojima je prethodno najčešće bio primjenjen samo mehanički predtretman (niže maksimalne dopuštene vrijednosti BPK i TS u efluentu) rezultiraju nastankom sve većih količina mulja. Zasad na razini EU-a godišnje nastaje oko 11.5 Mt suhe tvari (ST) mulja, a očekuje se da će te količine do 2020. godine narasti više od 13 Mt ST [1]. U većini zemalja EU-a problem gospodarenja muljem predstavlja kontinuirani izazov i ekonomski teret za komunalne tvrtke jer taj problem nije cjelovito riješen, niti je određen popisima ili smjernicama. Ipak, treba istaknuti kako postoje i pozitivna iskustva u rješavanju tog problema. S obzirom na različite tehnološke mogućnosti pročišćavanja otpadnih voda i obrade samog mulja, ali i njegova daljnjeg gospodarenja, kao i moguću sociološki i utjecaj na okoliš, potrebno je postići konsenzus znanstvene i stručne zajednice na razini svake zemlje kako bi se iznašla optimalna rješenja. EU Direktiva 91/271/EEC navodi da je održivo gospodarenje muljem ono koje je sociološki i ekonomski prihvatljivo, a zadovoljava uvjete efikasnog recikliranja i korištenja resursa uz istovremeno minimiziranje utjecaja štetnih i potencijalno opasnih tvari i spojeva na ljude i okoliš u cjelini. Termička obrada mulja olakšava njegovo daljnje gospodarenje, prije svega smanjenjem ukupne mase i volumena. Pritom u postupku odabira konkretnog rješenja (spaljivanje, piroliza, rasplinjavanje, mokra oksidacija) svakako treba razmotriti i kalorijsku vrijednost mulja [2]. Kalorijska vrijednost mulja blizu je one smeđeg ugljena, ali pritom treba imati na umu da se to odnosi na kalorijsku vrijednost organske komponente mulja, jer anorganska komponenta nema kalorijske vrijednosti. Stoga je mulj najčešće potrebno dovesti do razine ST oko 28 – 33 % kako bi se osiguralo samozapaljenje bez korištenja značajnijih izvora dodatnog goriva u procesu [3]. Stabilizacija mulja vapnom pridonosi smanjenju širenja neugodnih mirisa te ubija patogene tvari, ali istovremeno pridonosi i smanjenju kalorijske vrijednosti stabiliziranog i dehidriranog mulja približno 10 – 20 MJ/kg. Oko 22 % mulja koji se generira na razini EU-a spaljuje se [4], no te su količine u stalnom porastu. Ovaj trend posljedica je, između ostalog, i rastuće zabrinutosti zbog upotrebe stabiliziranog mulja u poljoprivredi i sve strožih uvjeta u kojima je ona dopuštena, što u nekim slučajevima znači i potpunu zabranu takve prakse. Spaljivanjem se smanjuje masa mulja približno 70 % i volumen za čak 90 % [4], ali se pritom i uništavaju opasne organske komponente mulja te se minimiziraju problemi vezani uz širenje neugodnih mirisa [5].

Pepeo dobiven izgaranjem mulja također je otpad i kao takav zahtijeva daljnje gospodarenje, ali postoji i značajan potencijal za njegovim daljnjim korištenjem. Dobiveni pepeo se sastoji od pet osnovnih oksida: SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , P_2O_5 , dok su Na_2O , MgO , SO_3 te drugi oksidi prisutnih u manjim udjelima [4, 6, 7]. Većina generiranog pepela se još uvijek odlaže na odlagalištima, što često znači i znatne financijske izdatke za komunalne tvrtke budući da se pepeo obično klasificira kao neopasan otpad, u ovisnosti o rezultatima ispitivanja izluživanja. Stoga je upotreba pepela poželjna, to se posebno odnosi na mogućnost zamjene za dio cementa. Iako se različiti otpadni materijali mogu upotrijebiti u cementnim materijalima primjenom brojnih tradicionalnih metoda, udjeli su takvih materijala najčešće mali, obično do 20 % [8]. Pepeo se može upotrebljavati kao zamjenski cementni materijal zahvaljujući svojoj pucolanskoj aktivnosti [6-10]. Postoji i mogućnost njegove upotrebe kao inertnog punila, zamjenjujući udio pijeska i/ili finog agregata, ali i kao sirovine u proizvodnji laganog agregata [11-15]. Osnovni problemi vezani uz upotrebu pepela u betonskoj industriji mogu se odraziti kroz negativan sociološki doživljaj uzrokovan i negativnim odnosom javnosti prema samim spalionicama, kao i nedovoljnoj informiranosti javnosti o sigurnosti i ekološkoj prihvatljivosti finalnih proizvoda s ugrađenim pepelom. Otegotnu okolnost predstavlja i nesigurnost tržišta za prihvata pepela kao zamjenskog cementnog materijala, kao i nedostatak jedinstvenih propisa i smjernica u ovom području. Primjerice, norma EN 197-1, koja je nastala na osnovi desetljeća istraživanja, prepoznaje samo određene zamjenske cementne materijale (npr. leteći pepeo iz ugljena, šljaka iz visokih peći i sl.). Istovremeno, tom je normom upotreba drugih zamjenskih materijala ograničena na udio od samo 5 %. Stoga je provođenje detaljnih tehničko-ekoloških istraživanja o mogućnosti upotrebe pepela u betonskoj industriji osnovni preduvjet za njegovu kasniju primjenu u praksi.

Ovim istraživanjem ispituje se potencijal u laboratoriju dobivenog pepela iz mulja s UPOV-a Karlovac u Hrvatskoj kao zamjenskog cementnog materijala u proizvodnji morta i betona s ciljem određivanja utjecaja pepela na svojstva pripremljenih mješavina. Istraživanje je bazirano na nizu tehničkih i ekoloških ispitivanja. Cilj istraživanja je dobiti naznake o mogućnostima upotrebe pepela koji bi se generirao u eventualno budućim izgrađenim monospalionicama mulja na području Hrvatske. Pozitivni rezultati tehničko-ekoloških ispitivanja mogli bi poslužiti kao dobra osnova u procesu odlučivanja o načinu postupanja s pepelom koji bi se potencijalno generirao iz mulja s UPOV-a Karlovac u slučaju odabira rješenja koje uključuje spaljivanje mulja. Također, ispitan je i utjecaj temperature spaljivanja na karakteristike dobivenog pepela, a posljedično i na svojstva morta i betona s ugrađenim pepelom. To može poslužiti kao dobra osnova u procesu odabira optimalnih parametara u postupku obrade mulja s ciljem dobivanja pepela što poželjnijih karakteristika za njegovo kasnije korištenje, a uzimajući pritom u obzir utjecaje na okoliš koji se javljaju pri različitim temperaturama spaljivanja.

2. Materijali i metode

2.1. Porijeklo mulja

Mulj je prikupljen s karlovačkog uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV). Taj uređaj radi s trećim stupnjem pročišćavanja i primjenjuje konvencionalnu tehnologiju s aktivnim muljem uz biološko uklanjanje dušika (nitrifikacija-denitrifikacija) i kombinirano biološko-kemijsko uklanjanje fosfora, za koje se koriste i soli aluminija i željeza. Projektirani kapacitet UPOV-a je 98 500 ES. Obrada mulja uključuje anaerobnu stabilizaciju uz dodatak određenih količina vapna i dehidraciju, nakon čega se mulj privremeno skladišti na otvorenom natkrivenom deponiju u sklopu samog uređaja, a prije konačnog odlaganja na obližnjem odlagalištu otpada. Pri radu s punim kapacitetom te uz pretpostavljenu dnevnu produkciju od približno 55 g ST po stanovniku, na tom uređaju će se godišnje generirati oko 20 kg ST po stanovniku, odnosno ukupno oko 2000 tone ST stabiliziranog mulja. Prema provedenim analizama, to bi značilo oko 1000 tona pepela u slučaju termičke obrade, odnosno spaljivanja ukupnih količina mulja u monospalionici. Uz odlagališne naknade od približno 50 €/t neopasnog otpada to bi rezultiralo s godišnjim troškovima za nadležu komunalnu tvrtku od približno 50.000 eura samo za odlagališnu naknadu (bez troškova transporta i eventualnih odlagališnih poreza čije se uvođenje također može očekivati u skorije vrijeme). Upotrebom pepela kao zamjenskog cementnog materijala taj se trošak može direktno izbjeći.

U sklopu ovog istraživanja korišten je četiri mjeseca star dehidriran i stabiliziran mulj koji je potom sušen u laboratorijskom sušioniku pri temperaturi 105 °C do približno konstantne mase i razine ST oko 90 %. Osušeni mulj potom je spaljivan u električnoj laboratorijskoj peći pri temperaturama 800 i 900 °C u trajanju 2,5 do 3 sata. Te su temperature prethodno ustanovljene kao dovoljne za potpunu razgradnju organske tvari mulja, a i najčešće su primjenjivane temperature za spaljivanje mulja u industrijskim spalionicama. Dobiveni granulirani pepeo dodatno je samljeven kako bi se dobio praškasti materijal pogodan za daljnja ispitivanja (slika 1.). Tako je dobiven pepeo sličnih karakteristika kao onaj koji se može očekivati prilikom spaljivanja mulja u modernim industrijskim spalionicama. Opisana metodologija bila je nužna budući da na prostoru Hrvatske ne postoje izgrađene spalionice u industrijskoj veličini, a osim toga već su je primjenjivali neki autori [5, 7, 9, 16-19]. Usporedbom dobivenih rezultata ispitivanja fizikalnih i kemijskih karakteristika proizvedenog pepela s rezultatima sličnih ispitivanja na pepelima dobivenim u velikim industrijskim, zaključeno je da je dobiven pepeo sličnih karakteristika. Moguća manja odstupanja mogu se očekivati u kemijskom sastavu i morfologiji čestica pepela, ali ne u tolikoj mjeri da bi značajnije utjecala na dobivene rezultate [19]. Također, treba istaknuti da je prilikom spaljivanja u laboratoriju osigurano nešto dulje vrijeme zadržavanja i izgaranja u odnosu na moderne industrijske spalionice, što može rezultirati nešto

nižim koncentracijama pojedinih teških metala, poput As, Cd, g, Pb i Se, koji pri primijenjenim temperaturama već isparavaju [20].



Slika 1. Granulirani pepeo dobiven spaljivanjem mulja (gore) i samljeveni pepeo korišten za daljnja ispitivanja i kao zamjena za dio cementa (dolje)

2.2. Karakteristike pepela i priprema morta i betona

Gustoća dobivenih pepela određena je prema metodologiji specificiranoj za određivanje gustoće cementa (ASTM C-188) budući da se pepeo koristi kao zamjena za dio cementa, a što je bilo nužno za daljnji proračun sastava mješavina morta i betona. Kemijski sastav uzoraka pepela određen je spektrometrijom optičke emisije induktivno spregnutom plazmom (engl. *inductively coupled plasma optical emission spectrometry* ICP-OES) prema normi HRN EN ISO 11885:2010. Veličina čestica dobivenih pepela (granulometrijski sastav) određena je pomoću vakuumske treskalice prema normi HRN EN 933-10:2009 za klasifikaciju punila. Ispitivanja izluživanja provedena su prema normi EN 12457-2. Ispitano je izluživanje iz uzoraka pepela dobivenog pri temperaturi spaljivanja 900 °C i iz krhotina morta (pri starosti 28 dana) u kojima je isti pepeo korišten kao zamjena za 20 % cementa.

Tablica 1. Sastav mješavine morta s 20 % pepela dobivenog pri 900 °C

Materijal	Masa [kg]	Gustoća [kg/dm ³]	Volumen [dm ³]	
Cement	405,44	2,95	137,58	
Pepeo (20 %)	101,36	2,69	37,68	
Voda	253,40	1,00	253,40	
$v/v_e = 0,50$			3,45	
Zrak (2,5 %)				
Superplastifikator (0,75 % mase veziva)	3,80	1,10	25,00	
Agregat	0-4 mm	1492,94	2,75	542,89
Ukupno	2256,94	2,26	1000,00	

Tablica 2. Sastav mješavine betona s 20 % pepela dobivenog pri 900 °C

Materijal	Masa [kg]	Gustoća [kg/dm ³]	Volumen [dm ³]	
Cement	240,00	2,95	81,44	
Pepeo (20 %)	60,00	2,69	22,30	
Voda	150,00	1,00	150,00	
$v/v_e = 0,50$				
Zrak (2,5 %)			25,00	
Superplastifikator (1,6 % mase veziva)	4,80	1,10	4,36	
Agregat	0-4 mm (49 %)	966,01	2,75	351,28
	4-8 mm (20 %)	394,29	2,75	143,38
	8-16 mm (31 %)	611,15	2,75	222,24
Ukupno	2426,26	2,43	1000,00	

Za pripremu morta i betona korišten je portlandski cement s dodatkom zgre i vapnenca (CEM II/B-M (S-V) 42.5N), drobljeni dolomitni agregat i obična vodovodna voda, uz vodovezivni omjer $v/v_e = 0,50$. Mješavine morta pripremljene su u 5-litarskoj posudi za miješanje, koristeći 2534 g veziva (cement i zamjenski udio pepela). Betonske mješavine pripremljene su u 75-litarskoj miješalici s 22,5 kg veziva (cement i zamjenski udio pepela). Miješanje je provedeno mehaničkim mješačima u trajanju od 4 minute. I za mort i za beton pripremljene su referentne mješavine (0 % pepela) i mješavine u kojima je do 20 % cementa zamijenjeno pepelom. Kako bi se nadoknadila narušena obradljivost mješavina u kojima je pepeo, dodatno je korišten i superplastifikator (Master Glenium SKY 629, BASF Chemicals) i to u udjelima do 1.6 % mase ukupnog veziva. Sastavi mješavina s 20-postotnim udjelima pepela dobivenog pri 900 °C prikazani su u tablici 1. (mort) i tablici 2. (beton).

2.3. Program ispitivanja

Temperatura svježeg morta i betona ispitana je prema normi HRN U.M1.032 1981 pomoću ubodnog digitalnog termometra. Obradljivost svježeg morta ispitana je standardnom metodom koristeći uzorke oblika stošca na stoliću za protresanje. Konačna vrijednost obradljivosti određena je kao srednja vrijednost

promjera dobivene pogačice morta u dva okomita smjera na osnovi norme HRN EN 1015-3:2000/A2:2008. Obradljivost svježeg betona određena je upotrebom kalupa u obliku krnjeg stošca i metode slijeganja prema normi HRN EN 12350-2. Udio zraka u svježim mješavinama određen je tlačnom metodom prema normi HRN EN 1015-7:2000 za mort i HRN EN 1235-7 za beton. Uzorci morta (slika 2. lijevo) za ispitivanje čvrstoća pripremljeni su kao prizme dimenzija 4 x 4 x 16 cm. Izrađeno je devet uzoraka za svaku mješavinu, a korišteni su čelični kalupi. Po tri uzorka ispitana su za svaku od razmatranih starosti (1, 7 i 28 dana). Uzorci za ispitivanje plinopropusnosti pripremljeni su kao cilindri promjera 100 mm i visine 160 mm. Betonski uzorci za ispitivanje tlačne čvrstoće i maksimalne dubine prodora vode pod tlakom izrađeni su kao kocke duljine stranice 15 cm (slika 2 desno), a za ispitivanje čvrstoće na savijanje i skupljanja kao prizme dimenzija 10 x 10 x 40 cm. Svi uzorci su raskalupljeni nakon 24 sata i njegovani u vlažnoj komori (relativna vlažnost >95 %, temperatura 20±2 °C). Ispitivanja čvrstoća provedena su prema normi HRN EN 1015-11:2000/A1:2008 na mortovima i prema normama HRN EN 12390-3 i HRN EN 12390-5 na betonu. Uzorci morta najprije su ispitani na savijanje, a dobivene polovice prizmi potom su ispitane na tlak. Ispitivanje plinopropusnosti provedeno je na tri uzorka za svaku mješavinu primjenom RILEM Cembureau metode [21]. Uzorci su



Slika 2. Uzorci jedne mješavine morta (lijevo) i betonske kocke za ispitivanje tlačne čvrstoće i maksimalne dubine prodora vode pod tlakom (desno)

prethodno osušeni pri temperaturi 105 °C tijekom 24 sata te je pritom sama priprema uzoraka odstupala od RILEM preporuka. Ipak, budući da su svi uzorci pripremljeni na isti način, omogućena je dovoljno kvalitetna njihova međusobna usporedba. Dubina prodora vode pod tlakom na betonskim uzorcima ispitana je prema normi HRN EN 12390-8. Ukupno skupljanje ispitano je prema normi HRN U.M1.029. Konačni rezultat ispitivanja skupljanja za svaku mješavinu, za pojedinu starost betona, predstavlja srednju vrijednost ispitivanja na tri prizme dimenzija 10 x 10 x 40 cm. Uzorci su prethodno raskalupljeni 24 sata nakon lijevanja te su na njima, s dvije nasuprotne dulje stranice, nalijepljene po dvije mjerne igle. Tako pripremljeni uzorci čuvani su u kontroliranim uvjetima pri temperaturi 20 °C i relativnoj vlažnosti oko 60 %. Skupljanje pojedinog uzorka određeno je kao srednja vrijednost skupljanja na dvije nasuprotne dulje stranice prizme. Ispitivanja su obavljena svakog sedmog dana u ukupnom trajanju 90 dana.

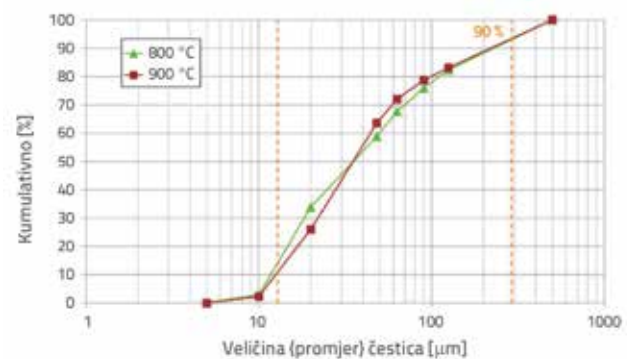
3. Rezultati i rasprava

3.1. Fizikalne i kemijske karakteristike pepela

S porastom temperature spaljivanja od 800 °C na 900 °C zabilježeno je smanjenje mase dobivenog pepela od približno 2 %, tako da je gubitak mase spaljivanjem pri 800 °C oko 42 %, a oko 44 % pri 900 °C.

Dobiveni pepeo je tamnosivi praškasti materijal sa zanemarivim udjelom organske tvari i vlage. Gustoća mu blago raste s povećanjem temperature spaljivanja te iznosi 2,62 g/cm³ za pepeo dobiven pri 800 °C i 2,69 g/cm³ pri 900 °C. Veličina čestica dobivenih pepela može biti između 5 i 500 μm (slika 3.), sa srednjom vrijednosti promjera čestica oko 50 μm. Relativno mali udio čestica (manje od 2 %) manji je od 10 μm, a većina čestica nalazi se u rasponu 20 – 63 μm. Ti rasponi uglavnom

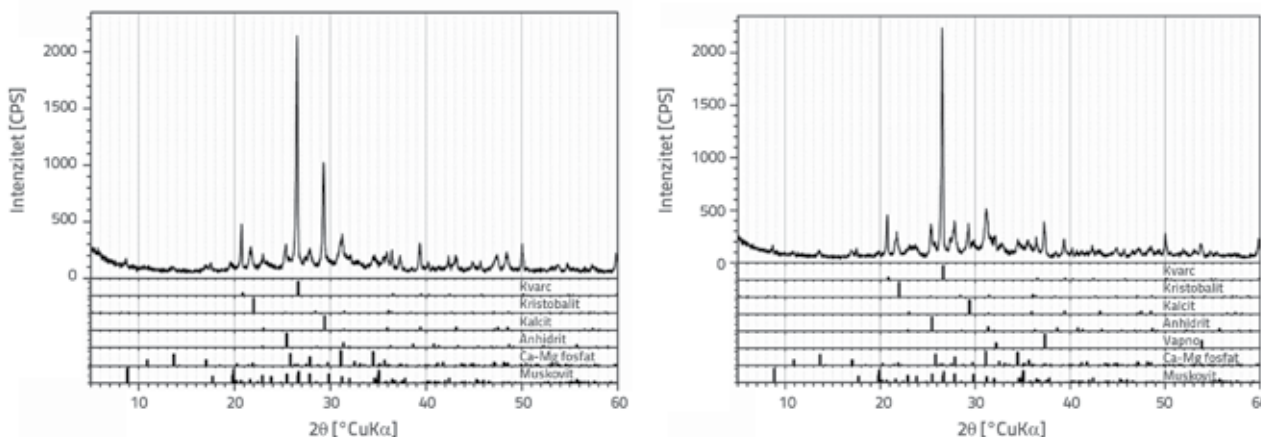
se podudaraju (oko 90 %) s rezultatima u sklopu prethodno provedenih istraživanja na svjetskoj razini (1-100 μm) [22, 23]. Kemijski sastav dobivenih pepela ovisno o primijenjenoj temperaturi spaljivanja prikazan je u tablici 3.



Slika 3. Raspodjela veličina čestica dobivenog pepela ovisno o primijenjenoj temperaturi spaljivanja

Tablica 3. Srednje vrijednosti masenih udjela glavnih oksida sadržanih u pepelu (% mas.)

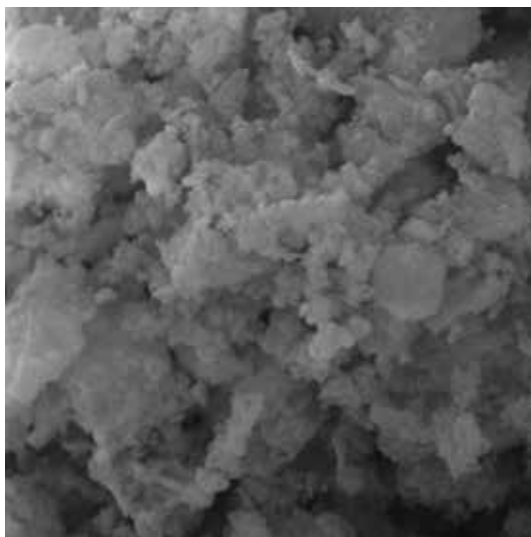
Oksid	Srednja vrijednost udjela oksida [% mas.]	
	800 °C	900 °C
CaO	37,6	39,4
SiO ₂	7,9	3,9
Al ₂ O ₃	16,5	14,3
Fe ₂ O ₃	8,2	8,2
MgO	4,2	4,3
P ₂ O ₅	16,0	16,1
TiO ₂	0,8	0,8
Na ₂ O	0,3	0,3
K ₂ O	1,3	1,3
SO ₃	5,8	6,3
Ostatak	1,3	4,8



Slika 4. XRD difraktogrami i mineraloški sastav pepela dobivenog spaljivanjem mulja s UPOV-a Karlovac pri 800 °C (lijevo) i 900 °C (desno)

Rezultati rendgenske difrakcije (XRD) (slika 4.) za dobivene pepele upućuju na značajnu prisutnost amorfne faze i brojnih kristalnih formi, gdje su glavni kristali kvarc i kristobalait (SiO₂), muskovit, anhidrit (CaSO₄) i kalcit (CaCO₃). Povećanjem temperature spaljivanja dolazi do termičke razgradnje kalcita, što je očigledno iz smanjenja intenziteta maksimuma pri 30°. Može se pretpostaviti da dolazi do formiranja slobodnog vapna, što dovodi do povećanja reaktivnosti pepela pa se stoga inicijalno može zaključiti da bi pepeo dobiven pri 900 °C mogao biti poželjniji kao zamjenski cementni materijal.

Uzorcima pepela dobiveni pri različitim temperaturama spaljivanja imaju vrlo sličnu morfologiju s obzirom na dobivene SEM mikrografe. Prisutna su polidisperzna zrna i čestice nepravilna oblika u relativno širokom rasponu veličina čestica (slika 5.) i bez značajnijih razlika u formi između uzoraka dobivenih pri različitim temperaturama. S porastom temperature spaljivanja zamijećen je blagi pad veličine čestica.



Slika 5. SEM mikrograf pepela dobivenog spaljivanjem mulja s UPOV-a Karlovac pri 900 °C

Ispitivanjem izluživanja na osnovi norme EN 12457 određuje se kategorija otpada koji se potencijalno odlaže na odlagalištima (inertan, neopasan ili opasan otpad). Prema rezultatima provedenih ispitivanja može se zaključiti da je dobiveni pepeo moguće kategorizirati kao neopasan, a ne inertan otpad zbog povećanog izluživanja Cl⁻ i Mo (tablica 4.). Krhotine morta s ugrađenim pepelom, koje se vjerojatno generiraju po završetku uporabljivosti cementnih kompozita s pepelom, mogu se pak kategorizirati kao inertan otpad, što omogućava da se odlože na odlagalištima inertnog otpada ili čak iskoriste u obliku recikliranog agregata u proizvodnji novog morta i/ili betona. Činjenica da je pepeo kategoriziran kao neopasan, a ne inertan otpad, znači da taj materijal generira određene utjecaje na okoliš. Naime, postoje određeni rizici koji, kao posljedica pojedinih toksičnih i potencijalno opasnih elemenata i spojeva prisutnih u pepelu, utječu na kvalitetu okoliša u kojem se on odlaže. Nadalje, odlaganje neopasnog otpada povlači i znatno veće ekonomske terete u odnosu na odlaganje inertnog otpada. Kako su na taj način topivi metali koji predstavljaju određenu opasnost za okoliš uspješno imobilizirani unutar alkalne cementne matrice i stoga deponirani u inertnijem obliku, može se govoriti o dodatnim koristima za okoliš takvog postupka. Slični trendovi zabilježeni su i u sklopu prethodno objavljenih istraživanja na svjetskoj razini [6, 23, 24]. Na osnovi prikazanih rezultata očito je da elementi zbog kojih je pri analiziranju izluživanja iz samog pepela on kategoriziran kao neopasan otpad (Mo i Cl⁻), prilikom upotrebe pepela u cementnim materijalima zadovoljavaju strože kriterije za kategoriju inertnog otpada. Dodatnim analiziranjem rezultata ispitivanja izluživanja može se uočiti da su koncentracije izluženog Mo i Cl⁻ čak više za referentni mort nego onaj u kojem je korišten i pepeo kao zamjena za dio cementa. To navodi na zaključak da i sam cement pridonosi izluživanju ovih elemenata iz krhovina očvrstlog morta, vjerojatnije čak i značajnije nego korišteni pepeo. S druge strane, pepeo pridonosi povećanju koncentracija izluživanja Zn, Pb i Cr, ali su te vrijednosti i dalje znatno ispod graničnih vrijednosti za kategoriju inertnog otpada.

Tablica 4. Koncentracije izluživanja [mg/kg] odabranih elemenata iz pepela dobivenog pri 900 °C i iz krotina morta s ugrađenim istim pepelom uz omjer tekuće/kruto L/S = 10 l/kg (izluživanje svih preostalih analiziranih elemenata znatno je ispod granice detekcije)

Parametar	Pepeo	Krhotine morta s pepelom	Krhotine referentnog morta	Granične vrijednosti za inertan otpad	Granične vrijednosti za neopasan otpad
Cl ⁻	2,150	28	59	800	15,000
F ⁻	9	2,1	1,6	10	150
Zn	< DL	0,38	0,02	4	500
Pb	< DL	0,0038	0,001	0,5	10
As	0,0287	< DL	< DL	0,5	2
Cr	0,3933	0,0466	0,0047	0,5	10
Se	0,0621	0,0094	0,0086	0,1	0,5
Mo	1,698	0,1105	0,2216	0,5	10

* < DL – ispod granice detekcije

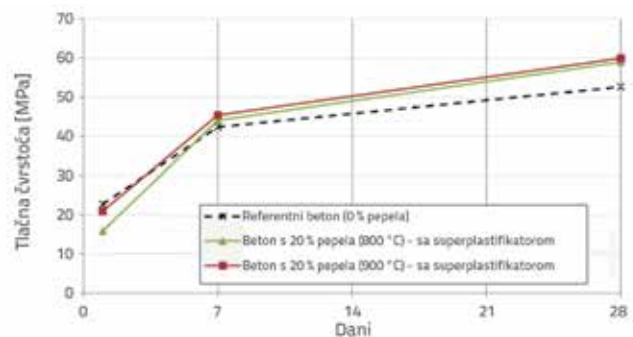
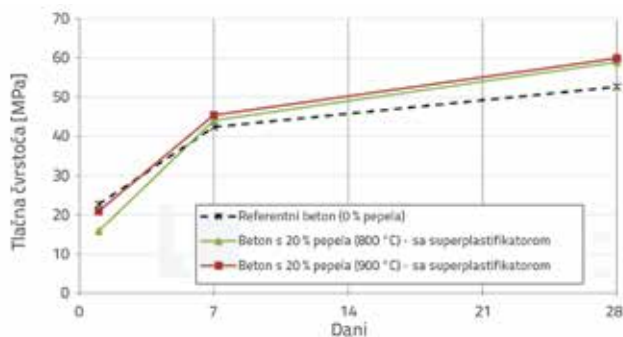
3.2. Utjecaj dodatka pepela na svojstva morta i betona u svježem stanju

Ni za koju mješavinu nije zabilježeno razdvajanje pojedinih komponenti niti izdvajanje vode na površini. Sve mješavine s ugrađenim pepelom podjednaki su gustoća kao i referentne mješavine morta i betona. Gustoća pripremljenih mortova iznosila je oko 2,3 g/cm³, a betona približno 2,5 g/cm³. U mješavinama u kojima je korišten pepeo zabilježen je blagi porast temperatura, do oko 4 °C u odnosu na referentne mješavine. Uzrok tomu vrlo je vjerojatno u određenim količinama slobodnog vapna koje je prisutno u pepelu, a nastalo je razgradnjom vapna/kalcita pri laboratorijskom spaljivanju mulja koji je prethodno stabiliziran vapnom u sklopu obrade na samom UPOV-u. Prisutan je i trend povećanja potreba za vodom u mješavinama s korištenim pepelom, što je potvrđeno smanjenjem obradljivosti morta (ispitane kao konzistencija rasprostiranjem) i betona (ispitane kao konzistencija slijeganjem). Ovaj problem uspješno je nadoknađen dodatkom superplastifikatora u količini od 0,75 % mase veziva u mortovima, odnosno do 1,6 % mase ukupnog veziva u betonu. Stoga je zaključeno da se s povećanjem udjela dodanog pepela obradljivost morta i betona smanjuje, što se podudara i s rezultatima prethodno provedenih istraživanja [6, 7, 25]. Udio zraka u svježem mortu i betonu s dodatkom pepela također se povećava. To povećanje nije linearno i manje je izraženo za veće udjele zamjene cementa pepelom. Također,

nisu zabilježene značajnije razlike u odnosu na količinu zraka u mješavinama s pepelima dobivenim pri različitim temperaturama spaljivanja. Za mješavine s 20-postotnim udjelom pepela količina zraka iznosila je do 2,6 %, što je povećanje od približno 75 % u odnosu na referentnu mješavinu.

3.3. Utjecaj dodatka pepela na svojstva morta i betona u očvrslom stanju

Ispitivanjima mehaničkih svojstava morta s ugrađenim pepelom uočeno je da dodatak pepela uzrokuje blago smanjenje tlačne i vlačne čvrstoće. Ipak, za sve analizirane mješavine prisutan je trend povećanja čvrstoća s produljenjem vremena njege (slika 6.). Nadalje, pad čvrstoća mortova s ugrađenim pepelom najizraženiji je za rane čvrstoće (jednodnevne), dok za kasnija vremena hidratacije postupno gubi na važnosti. U mješavinama s dodatno korištenim superplastifikatorom, postignute čvrstoće bile su u rangu čvrstoća na referentnoj mješavini, a u nekim periodima su one čak i nadmašene. Upotrebom superplastifikatora olakšana je ugradnja morta u kalupe, što je posljedično pozitivno djelovalo i na razvoj čvrstoća. Uzimajući u obzir sve ispitane uzorke (slika 6. lijevo), najveći iznosi 28-dnevne tlačne i vlačne čvrstoće postignuti su za mješavine u kojima je 20 % cementa zamijenjeno pepelom dobivenim pri 900 °C te je dodatno upotrijebljen superplastifikator. Te čvrstoće su približno 10 % veće od čvrstoća referentne mješavine.



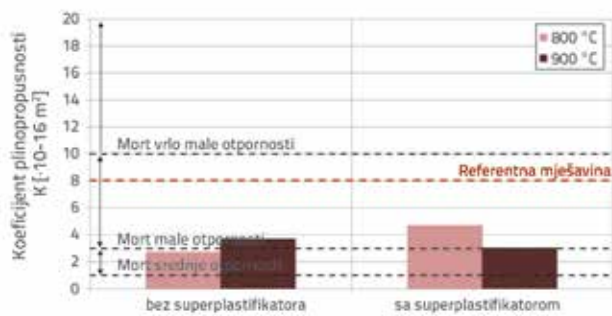
Slika 6. Razvoj tlačne čvrstoće mortova (lijevo) i betona (desno) s ugrađenim pepelom i usporedba s referentnim mješavinama

Najmanje vrijednosti čvrstoća zabilježene su za mješavinu s 20-postotnim udjelom pepela dobivenog pri 800 °C i bez dodatnog superplastifikatora (smanjenje čvrstoća za približno 10 do 15 % u odnosu na referentnu mješavinu).

S druge strane, obje eksperimentalne mješavine betona s 20-postotnim udjelima pepela nadmašuju u svemu referentnu mješavinu s obzirom na zabilježene čvrstoće, izuzev za rane (jednodnevne) čvrstoće. Pri 28-dnevnoj starosti, obje eksperimentalne mješavine betona razvile su čvrstoće za približno 12 % veće od čvrstoće referentne mješavine. I u ovom slučaju zabilježene su blago veće čvrstoće mješavine s pepelom dobivenim pri 900 °C.

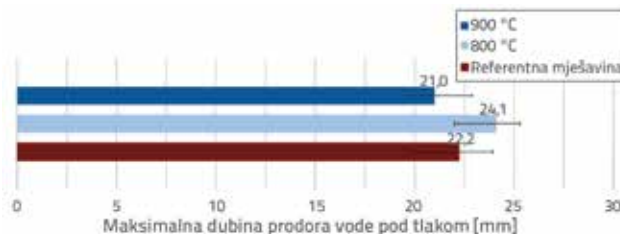
Zaključeno je, stoga, da mješavine (morta i betona) u kojima je 20 % cementa zamijenjeno pepelom te je korišten superplastifikator pokazuju čvrstoće podjednake kao i referentne mješavine, a u nekim slučajevima zabilježeno je čak i povećanje čvrstoća. Ovi rezultati odudaraju od većine dosadašnjih istraživanja gdje je uglavnom zabilježen pad čvrstoća s povećanjem udjela dodanog pepela.

S povećanjem udjela pepela zabilježeno je smanjenje koeficijenta plinopropusnosti ispitivanih mortova. Slični rezultati dobiveni su neovisno o tome je li korišten pepeo dobiven pri 800 ili 900 °C. To predstavlja pozitivno djelovanje dodatka pepela na trajnosna svojstva morta, budući da je zabilježeno smanjenje koeficijenta plinopropusnosti u odnosu na referentnu mješavinu. Klasa morta s obzirom na plinopropusnost [26] ostala je ista kao i za referentni mort ("mort male otpornosti"), ali su dobivene vrijednosti vrlo blizu granice za klasu morta "mort srednje otpornosti" (slika 7.). Smanjenje propusnosti mortova u kojima je upotrijebljen pepeo objašnjeno je tzv. "efektom punila", gdje sitne čestice pepela uspješno zapunjuju praznine između krupnijih zrna agregata.



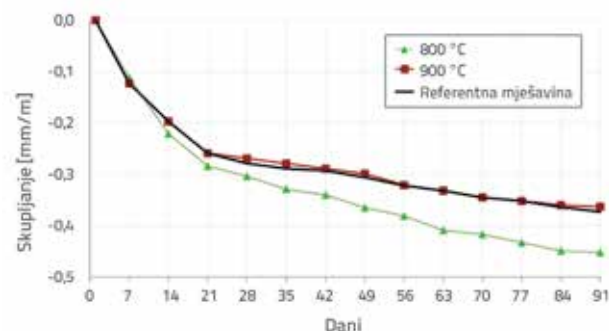
Slika 7. Koeficijent plinopropusnosti ispitivanih mortova s ugrađenim pepelom

Nisu zabilježene značajnije razlike u iznosima maksimalne dubine prodora vode pod tlakom na uzorcima betona s ugrađenim pepelom u odnosu na referentnu mješavinu (slika 8.). Prilikom upotrebe pepela dobivenog pri 800 °C zabilježeno je tek blago povećanje maksimalne dubine prodora vode (24,10 mm) u odnosu na referentnu mješavinu (22,23 mm), a dobivenog pri 900 °C ta je vrijednost blago smanjena i iznosi 21,00 mm.



Slika 8. Maksimalna dubina prodora vode pod tlakom za ispitane mješavine betona ovisno o vrsti korištenog pepela

Na slici 9. prikazani su rezultati ispitivanja ukupnog skupljanja na uzorcima betona. Upotrebom pepela nije zabilježeno značajnije negativno djelovanje na volumenske deformacije očvrslog betona. Ipak, ukupno skupljanje betona s 20-postotnim udjelom pepela dobivenog pri 800 °C, nakon 90 dana veće je za približno 20 % u odnosu na referentnu mješavinu. Nasuprot tomu, učinak upotrebe pepela dobivenog pri 900 °C na volumenske deformacije betona praktički je zanemariv jer su izmjerene vrijednosti skupljanja podjednake onima zabilježenima na referentnom betonu.



Slika 9. Skupljanje betona ovisno o vrsti pepela i usporedba s rezultatima na referentnoj mješavini

Zaključeno je stoga da viša temperatura spaljivanja (900 °C) i upotreba superplastifikatora uspješno nadoknađuju sve negativne posljedice zamjene dijela cementa pepelom. Osim toga, prema rezultatima prikazanim u tablici 4 očito je kako ni izluživanje bilo kojeg od analiziranih elemenata iz mortova s ugrađenim pepelom ne odstupa značajnije od izluživanja iz referentnog morta, pa se može govoriti i o ekološkoj i zdravstvenoj sigurnosti dobivenih proizvoda (naravno, ovaj zaključak vrijedi samo u odnosu na analizirane elemente).

4. Zaključak

U bližoj budućnosti može se očekivati da će upotreba mulja s UPOV-a dodatno dobiti na važnosti, posebice u zemljama u razvoju. Pri odabiru rješenja kako postupati s muljem, koja uključuju izgradnju spalionica, tada upotreba spaljivanjem dobivenog pepela u betonskoj industriji može osigurati višestruke ekonomske koristi, ali i koristi za okoliš, prije svega kroz uštede u sirovim materijalima iz prirode, ali i kroz

smanjenje količina otpada koje se odlažu na odlagalištima. Prema osnovnim načelima održivog razvoja, upotrebom mulja (pepela) gotovo se potpuno zatvara ciklus pročišćavanja otpadnih voda, pri čemu nastaju gotovo zanemarive količine otpada kojim treba gospodariti.

Glavni negativni učinci korištenja pepela kao zamjene za dio cementa odnose se na povećane zahtjeve za vodom i smanjenje obradljivosti, no taj problem uspješno se nadoknađuje pomoću superplastifikatora. Na osnovi rezultata ispitivanja mehaničkih i trajnosnih svojstava morta i betona u kojima je dio cementa zamijenjen pepelom, zaključeno je da se upotrebom pepela dobivenog pri temperaturi spaljivanja 900°C dobivaju bolji rezultati u odnosu na mješavine u kojima je korišten pepeo dobiven pri 800°C. Tlačna čvrstoća i ona na savijanje morta i betona s 20-postotnim udjelima pepela uglavnom su u rangu čvrstoća dobivenih na referentnim mješavinama ($\pm 15\%$). S povećanjem udjela dodanog pepela dolazi do smanjenja koeficijenta plinopropusnosti ispitivanih mortova i posljedičnog poboljšanja trajnosnih svojstava, dok rezultati ispitivanja dubine prodora vode pod tlakom i skupljanja na betonskim uzorcima upućuju na relativno zanemariv utjecaj dodatka pepela. S obzirom na analizirane tehničke zahtjeve, upotreba pepela kao zamjene za dio cementa u mortu i betonu pokazala se

izvodljivom uz udio zamjene do 20 %. Topivi elementi poput Mo i Cl⁻, koji predstavljaju određenu opasnost za okoliš i zdravlje ljudi, pri analiziranju izluživanja iz samog pepela uspješno su imobilizirani unutar očvrstnule cementne matrice kada je pepeo korišten u proizvodnji morta i betona. Koncentracije izluživanja analiziranih elemenata, prije svega teških metala, iz krhotina morta s ugrađenim pepelom istog su reda veličine kao i koncentracije izluživanja tih elemenata iz referentnog morta. Stoga je zaključeno da postoji mogućnost upotrebe pepela dobivenog spaljivanjem mulja s UPOV-a kao zamjene za dio cementa u betonskoj industriji.

Ovo istraživanje može poslužiti kao pouzdana podloga u procesu odlučivanja o načinu gospodarenja pepelom ako bi trebalo odabrati rješenja koja uključuju termičku obradu mulja na UPOV-u Karlovac. Nadalje, opisana metodologija izravno se može primijeniti i na muljeve s drugih UPOV-a, ali su svakako potrebna dodatna ispitivanja s različitim vrstama muljeva.

Zahvala

Ovaj rad je financirala Hrvatska zaklada za znanost projektom (7927): "Reuse of sewage sludge in concrete industry – from microstructure to innovative construction products".

LITERATURA

- [1] Milieu Ltd: Environmental, economic and social impacts of the use of sewage sludge on land, Final Report, Part III: Project Interim Reports, Brussels, 2010.
- [2] Fytilli, D., Zabaniotou, A.: Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods – A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12 (2008), pp. 116-140, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.05.014>
- [3] Donatello, S., Cheeseman, C.R.: Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA): a review, *Waste Management*, 33 (2013), pp. 2328-2340, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.024>
- [4] Lynn, C.J., Dhir, R.K., Ghataora, G.S., West, R.P.: Sewage sludge ash characteristics and potential for use in concrete, *Constr. Build. Mater.*, 95 (2015), pp. 767-779, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.122>
- [5] Tantawy, M.A., El-Roudi, A.M., Abdalla, E.M., Abdelzaher, M.A.: Evaluation of the pozzolanic activity of sewage sludge ash, *Chem. Eng.*, Article ID 487037, 8 pages, 2012.
- [6] Cyr, M., Coutand, M., Clastres, P.: Technological and environmental behavior of sewage sludge ash (SSA) in cement-based materials, *Cem. Concr. Res.*, 37 (2007), pp. 1278-1289, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.04.003>
- [7] Vouk, D., Serdar, M., Nakić, D., Anić-Vučinić, A.: Use of sludge generated at WWTP in the production of cement mortar and concrete, *GRAĐEVINAR*, 68 (2016) 3, pp. 199-210, <https://doi.org/10.14256/JCE.1374.2015>
- [8] Baeza-Brotons, F., Garces, P., Paya, J., Saval, J.M.: Portland cement systems with addition of sewage sludge ash. Application in concretes for the manufacture of blocks, *J. Clean. Prod.*, 82 (2014), pp. 112-124.
- [9] Pan, S.C., Tseng, D.H., Lee, C.C., Lee, C.: Influence of the fineness of sewage sludge ash on the mortar properties, *Waste Management*, 33 (2003), pp. 1749-1754, [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00165-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00165-0)
- [10] Donatello, S., Tyrer, M., Cheeseman, C.R.: Comparison of test methods to assess pozzolanic activity, *Cem. Concr. Compos.*, 32 (2010), pp. 63-71, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.10.008>
- [11] Khanbilvardi, R., Afshari, S.: Sludge ash as fine aggregate for concrete mix, *J. Environ. Eng.*, 121 (1995), pp. 633-637, [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1995\)121:9\(633\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1995)121:9(633))
- [12] Cheeseman, C.R., Virdi, G.S.: Properties and microstructure of lightweight aggregate produced from sintered sewage sludge ash, *Resour. Conserv. Recy.*, 45 (2005), pp. 18-30, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2004.12.006>
- [13] Chiou, I.J., Wang, K.S., Chen, C.H., Lin, Y.T.: Lightweight aggregate made from sewage sludge and incinerated ash, *Waste Management*, 26 (2006), pp. 1453-1461, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.11.024>
- [14] Jamshidi, A., Mehrdadi, N., Jamshidi, M.: Application of sewage dry sludge as fine aggregate in concrete, *J. Environ. Stud.*, 37 (2011), pp. 4-6.

- [15] Kosior-Kazberuk, M.: Application of SSA as Partial Replacement of Aggregate in Concrete, *Polish J. of Environ.*, 20 (2011), pp. 365-370.
- [16] Fontes, C.M.A., Barbosa, M.C., Toledo Filho, R.D., Goncalves, J.P.: 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*. pp. 797-806, 2004.
- [17] Naamane, S., Rais, Z., Taleb, M.: The effectiveness of the incineration of sewage sludge on the evolution of physiochemical and mechanical properties of Portland cement, *Constr. Build. Mater.* 112 (2016), pp. 783-789, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.121>
- [18] Wang, K.S., Chiou, I.J., Chen, C.H., Wang, D.: Lightweight properties and pore structure of foamed material made from sewage sludge ash, *Constr. Build. Mater.*, 19 (2005), pp. 627-633, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.01.002>
- [19] Vouk, D., Nakić, D., Serdar, M., Donatello, S.: Evaluation of using sewage sludge ash in the cement industry: Case study of Zagreb, Croatia. *The IWA Specialist Conference on Sludge Management: Sludgetech 2017*, London, UK, 2017.
- [20] Nakić, D., Vouk, D., Donatello, S., Anić-Vučinić, A.: Environmental impact of sewage sludge ash assessed through leaching, *Engineering Review*, 37 (2017), pp. 222-234.
- [21] Geiker, M., Grube, H., Luping, T., Nilsson, L.O., Andrade, C.: Laboratory test methods. *Rilem Report*, No 12 (1995), pp. 144-147.
- [22] Yusuf, R.O., Moh'd Fadhil, M.D., Ahmad, H.A.: Use of sewage sludge ash (SSA) in the production of cement and concrete – a review, *Int. J. Global Environ. Issues*, 12 (2012), pp. 214-228, <https://doi.org/10.1504/IJGENVI.2012.049382>
- [23] Coutand, M., Cyr, M., Clastres, P.: Use of sewage sludge ash as mineral admixture in mortars, *Constr. Mater.*, 159 (2006), pp. 153-162, <https://doi.org/10.1680/coma.2006.159.4.153>
- [24] Chen, M., Blanc, D., Gautier, M., Mehu, J., Gourdon, R.: Environmental and technical assessments of the potential utilization of sewage sludge ashes (SSAs) as secondary raw materials in construction, *Waste Management*, 33 (2013), pp. 1268-1275, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.01.004>
- [25] Monzo, J., Paya, J., Borrachero, M.V., Girbes, I.: Reuse of sewage sludge ashes (SSA) in cement mixtures: the effect of SSA on the workability of cement mortars, *Waste Management*, 23 (2003), pp. 373-381, mixtures: the effect of SSA on the workability of cement mortars, *Waste Management*, 23 (2003), pp. 373-381, [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(03\)00034-5](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(03)00034-5)
- [26] AFGC (Association Française de Génie Civil): Concrete design for a given structure service life, *State of the art and Guide for the implementation of a predictive performance approach based upon durability indicators*, Scientific and technical documents, April 2007.