

Primljen / Received: 8.6.2015.
 Ispravljen / Corrected: 1.2.2016.
 Prihvaćen / Accepted: 11.3.2016.
 Dostupno online / Available online: 10.4.2016.

Korištenje mulja s UPOV-a u proizvodnji cementnog morta i betona

Autori:



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

Pregledni rad

Dražen Vouk, Marijana Serdar, Domagoj Nakić, Aleksandra Anić-Vučinić

Korištenje mulja s UPOV-a u proizvodnji cementnog morta i betona

U radu je opisana problematika vezana uz generiranje i zbrinjavanje mulja s UPOV-a (uređaja za pročišćavanje otpadnih voda) u Hrvatskoj. Poseban osvrt je dan na mogućnost i opravdanost korištenja pepela dobivenog spaljivanjem mulja. Naglasak je stavljen na ugradnju pepela u betonskoj industriji, pri proizvodnji cementnog morta i betona. U radu su opisani rezultati dosada provedenih istraživanja u okviru svjetske prakse, s primarnim osvrtom na utjecaj ugradnje pepela na karakteristike cementnog morta i betona.

Ključne riječi:

otpadne vode, UPOV, zbrinjavanje mulja, pepeo, cementni mort, beton

Subject review

Dražen Vouk, Marijana Serdar, Domagoj Nakić, Aleksandra Anić-Vučinić

Use of sludge generated at WWTP in the production of cement mortar and concrete

Problems relating to disposal of sludge accumulating at waste-water treatment plants (WWTP) in Croatia are described in the paper. The possibility and adequacy of using ash obtained through incineration of sludge is considered. A special emphasis is placed on the significance of ash in concrete industry during production of cement mortar and concrete. Results of worldwide research conducted so far are described, with indications about the ways in which ash use influences properties of cement mortar and concrete.

Key words:

wastewater, WWTP, sludge disposal, ash, cement mortar, concrete

Übersichtsarbeit

Dražen Vouk, Marijana Serdar, Domagoj Nakić, Aleksandra Anić-Vučinić

Anwendung von Schlamm aus Abwasserreinigungsanlagen in der Herstellung von Zementmörtel und Beton

In dieser Arbeit wird die Frage der Behandlung von Schlamm aus Abwasserreinigungsanlagen in Kroatien beschrieben. Die Möglichkeit und die Rechtfertigung der Verwendung von Asche, die bei der Verbrennung von Schlamm entsteht, werden betrachtet. Insbesondere wird die Bedeutung von Asche in der Betonindustrie bei der Herstellung von Zementmörtel und Beton erläutert. Die Resultate bisheriger weltweit durchgeföhrter Untersuchungen werden beschrieben und Auswirkungen des Einsatzes von Asche auf die Eigenschaften von Zementmörtel und Beton werden aufgezeigt.

Schlüsselwörter:

Abwasser, Abwasserreinigungsanlage, Schlammentsorgung, Asche, Zementmörtel, Beton



Dr.sc. **Marijana Serdar**, dipl.ing.građ.
 Sveučilište u Zagrebu
 Građevinski fakultet
mserdar@grad.hr



Domagoj Nakić, mag. ing. aedif.
 Sveučilište u Zagrebu
 Građevinski fakultet
dnakic@grad.hr



Doc.dr.sc. **Aleksandra Anić-Vučinić**, dipl.ing.preh.teh.
 Sveučilište u Zagrebu
 Geotehnički fakultet u Varaždinu
aav@gfv.hr

1. Uvod i zakonski okviri

Osiguranje prikladnog gospodarenja vodama jedan je od temeljnih preduvjeta za razvoj svakog područja. Isto tako, u današnje vrijeme sve je veća potreba za zaštitom okoliša, u sklopu koje posebno mjesto zauzima očuvanje bioraznolikosti i zaštita ljudskog zdravlja. Stoga se primjereni postupanje s otpadnim vodama svrstava u prioritetne aktivnosti prikladnoga gospodarenja vodama. Uzimajući u obzir postojeće stanje komunalnog sektora u Hrvatskoj [1-6], može se zaključiti da u cijelokupnoj problematici o gospodarenju vodama u Hrvatskoj najviše je pozornosti usmjereni na pravilno postupanje s otpadnim vodama. Tome ide u prilog činjenica da je u Hrvatskoj danas samo oko 43 % stanovništva priključeno na javnu kanalizacijsku mrežu [6]. Još je nepovoljnija situacija s priključenjem na uređaje za pročišćavanje otpadnih voda. Prema raspoloživim podacima [6], samo je 25 % stanovništva u Hrvatskoj priključeno na uređaje s minimalno drugim stupnjem pročišćavanja, iako se napominje da većinu tih uređaja treba nadograditi s trećim stupnjem pročišćavanja jer im je kapacitet veći od 10.000 ekvivalenta stanovnika (ES), a nalaze se na području koje je definirano kao osjetljivo [7].

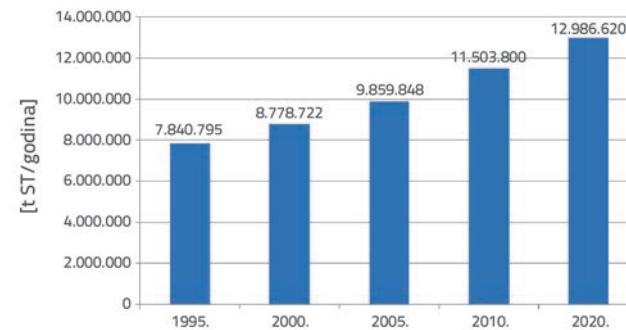
Ulaskom Hrvatske u Europsku uniju na snagu je stupila Direktiva 91/271/EEC, prema kojoj se zahtijeva prikupljanje i obrada otpadnih voda u svim aglomeracijama većim od 2.000 ES, drugi stupanj pročišćavanja svih ispuštenih otpadnih voda za aglomeracije veće od 2.000 ES te viši stupnjevi pročišćavanja za aglomeracije veće od 10.000 ES u područjima koja su određena osjetljivima i na njihovim slijvnim područjima (Direktiva Vijeća 91/271/EEC o pročišćavanju komunalnih otpadnih voda). Budući da je ova Direktiva u ostalim zemljama EU na snagu stupila 2005., u području implementacije strožih zahtjeva za kvalitetom, Hrvatska danas u području pročišćavanja otpadnih voda u značajnoj mjeri zaostaje za većinom zemalja EU-a. U nastojanjima za usklađivanjem s odredbama Okvirne direktive o vodama Europske unije u tijeku je aktivno poduzimanje određenih mjeru vezanih za izgradnju cjelovitih sustava odvodnje otpadnih voda s pripadajućim uređajima za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV-i) za aglomeracije veće od 10.000 ES. Drugim riječima, pristupanjem Europskoj uniji, Hrvatska se obvezala do 2018. godine izgraditi sve UPOV-e kapaciteta većeg od 10.000 ES, što će u konačnici rezultirati puštanjem u pogon UPOV ukupnog opterećenja oko 4.500.000 ES [8].

Izgradnja UPOV-a s jedne strane predstavlja pozitivan utjecaj na okoliš jer će se smanjiti količina otpadnih tvari koje se ispuštaju u prijamnike, ali se istovremeno u procesu pročišćavanja pojavljuju novi problemi vezani uz stvaranje značajnih količina mulja s kojim treba primjereni postupiti. Drugim riječima, u procesu pročišćavanja otpadnih voda kao nusproizvod svakog tehnološkog rješenja nastaje dodatna vrsta otpada koji se naziva mulj ($0,5 \text{ kg mulja/m}^3$ otpadne vode; dnevna količina suhe tvari mulja (ST) u rasponu je 50 do 70 g ST/ES-d). Pravilno postupanje s otpadnim vodama (prije svega sanitarnim i industrijskim) podrazumijeva njihovo prikupljanje, ispuštanje i pročišćavanje,

ali ujedno i pravilno postupanje s otpadnim tvarima koje nastaju pročišćavanjem. Prema hrvatskom zakonodavstvu, mulj s UPOV-a tretira se kao neopasan otpad koji treba na odgovarajući način dodatno obraditi i odložiti u okoliš. Dosadašnja praksa planiranja i izgradnje UPOV-a uglavnom je usmjerena na vodu, nastojeći dostignuti kriterij objedinjenog pristupa prema kojem pročišćena voda mora zadovoljiti propisane i potrebne uvjete učinkovitosti pročišćavanja, a ispuštanje pročišćene vode ne smije narušiti prirodnu biološku ravnotežu u prijamnicima (vodotoci, kanali, more i dr.) [9]. Do danas u Hrvatskoj nije cjelovito riješeno kako postupiti s muljem, niti je to određeno propisima, uputama ili smjernicama. Kako gradnja UPOV-a u Hrvatskoj postaje sve intenzivnija, način postupanja s muljem znatno će opterećivati rad komunalnih poduzeća i jedinica lokalne samouprave, koji upravljaju sustavima odvodnje i pročišćavanja otpadnih voda. Treba istaknuti kako se za UPOV-e kod kojih nije riješeno konačno odlaganje mulja, smatra da njihova izgradnja nije završena te da nisu poduzete sve potrebne mjere o zaštiti okoliša. To se neposredno odnosi i na obveze prema EU, pa će se ako nisu zadovoljeni svi uvjeti, tj. kako postupiti s muljem, plaćati značajni novčani iznosi u obliku kazni.

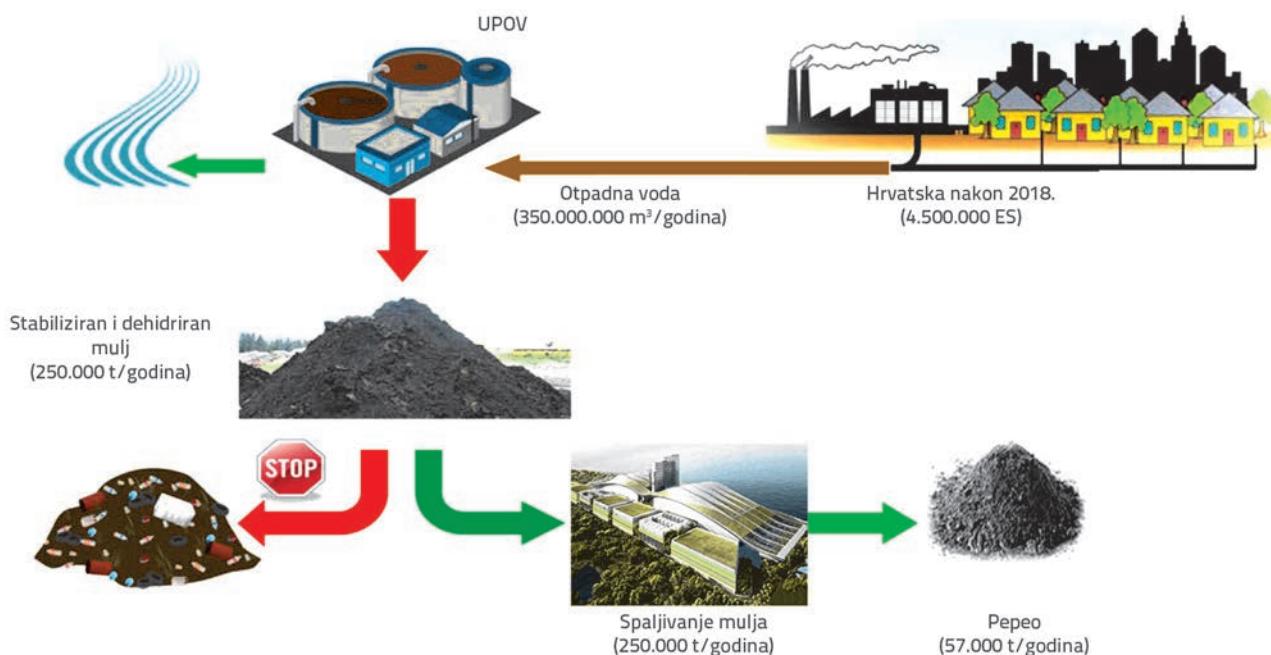
Prema podacima iz 2007. godine, ukupna godišnja proizvodnja mulja s UPOV-a u SAD-u i EU iznosila je gotovo 17.000.000 t ST (7.000.000 t u SAD-u i 10.000.000 t u EU-u) [10]. Međutim, količine mulja, koji je nusproizvod pročišćavanja otpadnih voda, neprestano se povećavaju na svjetskoj razini. Na slici 1. prikazan je smjer godišnje proizvodnje mulja u 27 zemalja EU-a, predviđajući i kako će rasti do 2020. godine [11].

U zemljama poput Španjolske, Velike Britanije i Francuske gotovo se 50 % mulja nastalog 2009. godine koristilo u poljoprivredi, a ostatak se odlagao na odlagališta ili spaljivao.



Slika 1. Godišnja proizvodnja mulja s UPOV-a u 27 zemalja EU-a [11]

Na UPOV-ima koji su do danas izgrađeni u Hrvatskoj mulj se odlaže na odlagališta krutog otpada, od čega se vrlo mali dio koristi u poljoprivredi, a za ostalo se ne može sa sigurnošću utvrditi gdje i kako završava. Općenito, problemu odgovarajućeg postupanja s muljem u Hrvatskoj, sve donedavno, nije se pridavala veća pažnja. Prema Pravilniku o načinima i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada (NN 117/07, 111/11, 17/13), odlaganje mulja na odlagališta s početkom 2017. godine neće biti dopušteno. U



Slika 2. Procjena proizvodnje mulja i pepela s UPOV-a u Hrvatskoj nakon 2018. godine

istom se dokumentu navodi da je na odlagalištima otpada zabranjen prihvatanje, između ostalog i: "komunalnog otpada ukoliko mu masa biorazgradive komponente premašuje 35 % od ukupne mase". Biološki stabiliziran mulj sadrži uvek više od 35 masenih postotaka biorazgradive tvari. Također se navodi i kriterij za odlaganje otpada na odlagalište neopasnog otpada, kojim se definiraju granične vrijednosti do najviše 5 mas. % suhe tvari za ukupni organski ugljik (eng. *total organic carbon* - TOC), odnosno više od 5 mas. % TOC-a za stabilizirani mulj. Očigledno je da, približavanjem 2017. godine i naglim porastom dinamike izgradnje UPOV-a u Hrvatskoj, problem konačnog odlaganja mulja dobiva na važnosti, jer se trebaju financirati i izgraditi tehnologije koje će na drugi način rješiti obradu mulja i kako konačno s njim postupati [12], posebno ako se uzme u obzir da će puštanje u pogon UPOV-a veličine od 4.500.000 ES rezultirati generiranjem ukupne količine otpadnog mulja koja se može prihvati na odlagalištima te da se prema Direktivi o otpadu 2008/98/EC daje prednost ponovnom korištenju (recikliranju) otpada u odnosu na ostala rješenja, jasno je da će nastanak golema količina mulja s UPOV-a zahtijevati odgovarajuće gospodarenje s muljem.

Odabir optimalnog postupka obrade mulja na UPOV-ima ovisi između ostalog i o konačnom gospodarenjem s muljem pa je već kod izgradnje uređaja to nužno uzeti u obzir. Pojedine studijske analize [13, 14], nakon cijelovite raščlambe različitih tehničko-tehnoloških rješenja, a uzimajući u obzir i troškove zaštite okoliša, zaključuju kako bi postupak spaljivanja mulja bio prihvatljiv koncept konačne obrade mulja kod UPOV-a većeg

kapaciteta. Spaljivanje mulja u skladu je s propisom u Dodatku 1 (Postupci s otpadom (D10) Zakona o održivom gospodarenju otpadom (NN 94/13)). Spaljivanjem mulja znatno se smanjuje ukupna masa mulja (do 85 %) [15] i volumen konačne otpadne tvari, čime se olakšava daljnje gospodarenje muljem i novonastalim proizvodom (pepelom iz kotlovnice/ložišta). Osim toga, termički se razgrađuju toksični organski spojevi, minimiziraju se neugodni mirisi i omogućuje koristiti energetska vrijednost mulja [16]. Međutim, i u sklopu postupka spaljivanja muljeva javljaju se nusproizvodi u obliku pepela iz kotlovnice i lebdećeg pepela iz filtra, s kojima u konačnici treba također postupiti na odgovarajući način, a čije količine nisu zanemarive. Pritom se napominje da su količine pepela iz kotlovnice oko deset puta veće u odnosu na količine lebdećeg pepela iz filtra. Primjerice, na središnjem uređaju za pročišćavanje otpadnih voda grada Zagreba pri radu uređaja s punim kapacitetom (veličine 1.500.000 ES) proizvodit će se oko 80.000 tona na godinu dehidriranog i stabiliziranog mulja, dok bi se spaljivanjem mulja proizvodilo oko 18.000 tona na godinu pepela od čega oko 16.500 tona na godinu pepela iz kotlovnice i oko 1.500 tona na godinu lebdećeg pepela iz filtra [17]. Na slici 2. shematski je prikazana proizvodnja mulja u Hrvatskoj nakon 2018. godine te je dana procjena proizvodnje pepela uz pretpostavku da se sav generirani mulj spaljuje.

Donatello i Cheeseman [18] procijenili su da se danas na globalnoj razini u procesima termičke obrade muljava s UPOV-a generira oko 1.700.000 tona pepela na godinu (najviše u SAD-u, EU i Japanu). Izgradnjom novih i rekonstrukcijom postojećih UPOV-a navedena brojka će se konstantno povećavati. Dosadašnja znanstvena istraživanja pokazala su da se zbog svojih karakteristika i kemijskog sastava može nastati pepeo koristiti u određenim granama gospodarstva. Posebno se

to odnosi na građevinsku industriju u proizvodnji cementa, betona, opeke, keramike, pri ugradnji u asfaltne mješavine u cestogradnjici, proizvodnji mješavina za poboljšanje tla te za izdvajanje fosfora kao ograničenog resursa na našem planetu [10, 15, 18-27].

U okvirima održivog razvoja, korištenjem mulja gotovo u potpunosti se zatvara ciklus pročišćavanja otpadnih voda, pri čemu se stvaraju zanemarive količine otpadne tvari koje je potrebno odložiti u okoliš.

U radu će se prije svega razmotriti mogućnosti upotrebe pepela u betonskoj industriji, s obzirom na to što je beton najčešće korišten umjetno dobiveni materijal u svijetu. Opisat će se neki od rezultata dosada provedenih istraživanja u okviru svjetske prakse, te će se dati usporedba s rezultatima dobivenim u Hrvatskoj.

2. Sastav pepela dobivenog spaljivanjem mulja

Mogućnost upotrebe pepela dobivenog spaljivanjem mulja u betonskoj industriji uglavnom se odnosi na pepeo iz kotlovnice. Pepeo je praškasti materijal s nešto čestica veličine zrna pijeska te sa zanemarivim udjelom organske tvari i vlage. Točan raspon veličina čestica pepela ovisi o postupcima obrade mulja, udjelu industrijskih voda u otpadnoj vodi i tipu sustava odvodnje [18]. Veličina čestica pepela može varirati u rasponu od 1 do 100 µm, sa srednjom veličinom od približno 26 µm [28, 29], a kod nekih pepela (čak do 90 %) može biti manje od 75 µm [29]. Nepravilna morfologija i porozna struktura čestica pepela te njegova velika specifična površina utječu na veću potrebu za vodom kada se pepeo koristi kao zamjenski dodatak u cementnim mortovima i betonima [10].

Glavni kemijski elementi sadržani u pepelu kao nusproizvodu termičke obrade mulja jesu silicij (Si), aluminij (Al), kalcij (Ca) i fosfor (P). Gustoća pepela, prema pojedinim autorima, varira

(ali ne značajnije) u rasponu: 2,3 - 3,2 g/cm³ [27], 2,62 g/cm³ [30], 2,86 g/cm³ [31]. U tablici 1. prikazane su gustoće pepela dobivenih spaljivanjem mulja s karlovačkog UPOV-a pri različitim temperaturama [8].

Tablica 1. Gustoća pepela dobivenog spaljivanjem mulja s karlovačkog UPOV-a pri različitim temperaturama (800, 900 i 1000 °C) [8]

Temperatura spaljivanja [°C]	Gustoća dobivenog pepela [g/cm ³]
800	2,67
900	2,73
1000	2,83

Teški metali poput žive (Hg), kadmija (Cd), arsena (As) i olova (Pb) trebali bi spaljivanjem izgorjeti ili se izdvojiti iz pepela s ispušnim plinovima te zadržati na filtru s lebdećim pepelom [32]. Ipak, u pepelu mogu zaostati metali u tragovima zbog njihove kondenzacije na česticama pepela tijekom smanjenja temperature unutar spalionice.

Potrebno je naglasiti da u svijetu postoje brojna pozitivna iskustva vezana za upotrebu pepela dobivenog u procesu spaljivanja mulja dok su određena znanstvena istraživanja još uvijek u tijeku, a konstantno se pokreću i novi istraživački projekti. Mogućnost korištenja mulja (pepela) u velikoj mjeri ovisi o njegovom kemijskom sastavu. Lopes i sur. [33] i Chen i sur. [27] uočili su značajan utjecaj podrijetla otpadnih voda, vrste i količine aditiva tijekom njihove obrade te načina obrade mulja na sastav i svojstva pepela. Time se ističe važnost ispitivanja kakvoće i sastava pepela u različitim okolnostima u odnosu na kakvoću otpadne vode i primijenjene tehnološke procese na UPOV-u. Stoga rezultate nekih istraživanja o muljevima, čiji se sastav razlikuje od muljeva generiranih na području Hrvatske,

Tablica 2. Kemijski sastav pepela dobivenog spaljivanjem mulja [8, 10, 16, 23, 28, 31, 34-44]

Kemijski sastav	Udio oksida u pepelu [mas. %]			
	Raspon vrijednosti (pregled literature)	UPOV Karlovac	UPOV Koprivnica	UPOV Zagreb
Fe_2O_3	4,70 - 20,00	8,21 - 9,46	0,31 - 0,40	4,32 - 5,99
SiO_2	17,27 - 50,60	2,87 - 7,94	0,41 - 0,49	16,21 - 22,12
CaO	1,93 - 31,30	37,64 - 42,12	92,82 - 93,83	39,18 - 52,23
MgO	1,40 - 3,22	4,23 - 4,53	0,71 - 0,77	2,98 - 3,45
Al_2O_3	6,32 - 19,09	11,72 - 16,46	0,89 - 1,19	7,97 - 10,83
P_2O_5	1,67 - 18,17	16,02 - 17,21	0,80 - 0,83	5,21 - 7,54
TiO_2	0,29 - 1,00	0,76 - 1,03	0,04 - 0,05	0,75 - 0,97
Na_2O	0,32 - 1,26	0,28	0,03 - 0,04	0,12 - 0,22
K_2O	0,62 - 2,34	1,26 - 1,31	0,12 - 0,13	0,36 - 0,78

treba uzeti s određenim oprezom. Primjerice, u Hrvatskoj je tijekom zadnjih dva desetljeća znatno smanjena industrijska proizvodnja, što je rezultiralo značajnim promjenama količina i sastava otpadnih voda koje dotječu na UPOV-e, a samim tim i na sastav muljeva. Isto tako, sastav mulja i pepela koji se generira na UPOV-u u znatnoj mjeri ovisi o tehnološkom procesu pročišćavanja vode i same obrade mulja. U tablici 2. su, radi boljeg uvida u različitosti sastava i svojstava pepela, prikazani rasponi vrijednosti masenih udjela (mas. %) pojedinih kemijskih spojeva (oksiда) u pepelima koji su dobiveni spaljivanjem mulja s različitim UPOV-ima u svijetu [10, 16, 23, 28, 31, 34-44]. Usporedbe radi, u istoj tablici, dani su rasponi vrijednosti masenih udjela istih oksida u pepelu dobivenom spaljivanjem mulja s triju UPOV-ima u Hrvatskoj (karlovačkog, koprivničkog i zagrebačkog) [8].

Iz tablice 2. se uočavaju značajne razlike u sastavu pepela, koje prije svega ovise o karakteristikama otpadne vode, tehnološkom procesu obrade mulja, temperaturama spaljivanja i dr. Primjerice, na koprivnički UPOV se primjenjuje patentirana "MID-MIX" tehnologija obrade mulja, koja se bazira na dodatku znatnih količina vapna pri obradi mulja, a što se u konačnici odražava na znatno veći udio CaO u dobivenom pepelu. Rasponi vrijednosti oksida sadržanih u pepelu s prikazanim triju UPOV-ima u Hrvatskoj posljedica su različitih temperatura spaljivanja mulja (800, 900 i 1000 °C). Međutim, primijećeno je da čak i na uređajima koji rade u sličnim uvjetima, može uđio glavnih oksida sadržanih u pepelu značajno varirati [45, 46]. Uđio sastojaka prisutnih u pepelu u tragovima (ili u manjim udjelima) može još značajnije varirati zbog utjecaja obilježja industrijske aktivnosti u tome području.

3. Spaljivanje mulja

Ocijeđeni mulj, s udjelom suhe tvari u rasponu 18 - 35 mas. % ST, prije konačnog spaljivanja se uobičajeno suši radi povećanja energetske učinkovitosti pri spaljivanju. Tako osušeni mulj, s udjelom 75 - 90 mas. % ST, potom se uvedi u peći za spaljivanje gdje nastaje pepeo u obliku fino granuliranog otpadnog materijala. Prilikom spaljivanja mulja s UPOV-ima ne samo da nastaje pepeo koji je moguće višestruko iskoristiti, već se u tom procesu odvija cijelokupna termička razgradnja organskih, ali i najvećeg dijela anorganskih zagađivala [47].

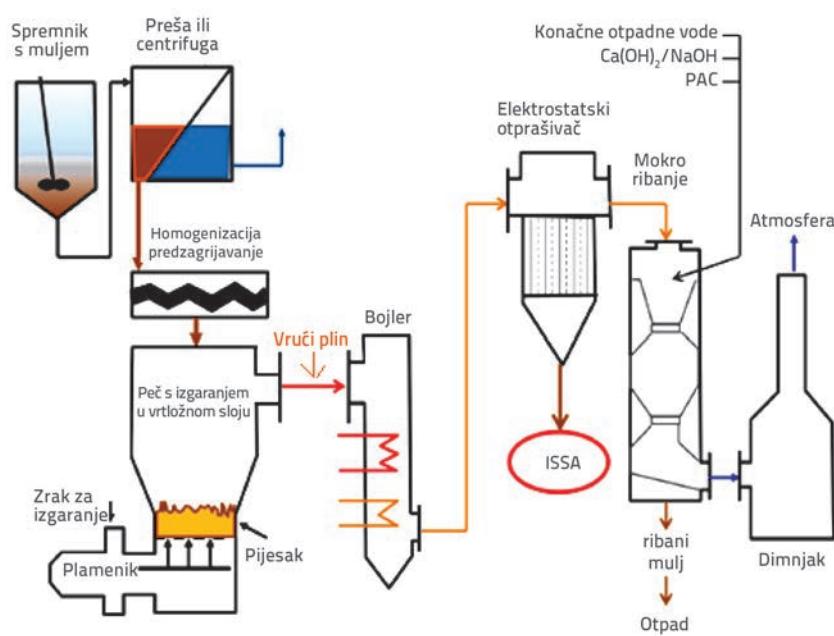
Kalorijska vrijednost mulja slična je onoj smeđeg ugljena, ali treba imati na umu činjenicu da je to kalorijska vrijednost organskog dijela mulja, dok anorganski dio nema kalorijsku vrijednost. Stoga je, prije procesa spaljivanja, potrebno mulj obraditi (odvodnjavati) do udjela

suhe tvari u rasponu od 28 do 33 mas. % ST radi mogućnosti samozapaljenja mulja bez dodavanja vanjskog goriva za održavanje procesa [18]. U tom, stabiliziranim i dehidriranim stanju, mulj ima kalorijsku vrijednost u rasponu 12 - 20 MJ/kg [36].

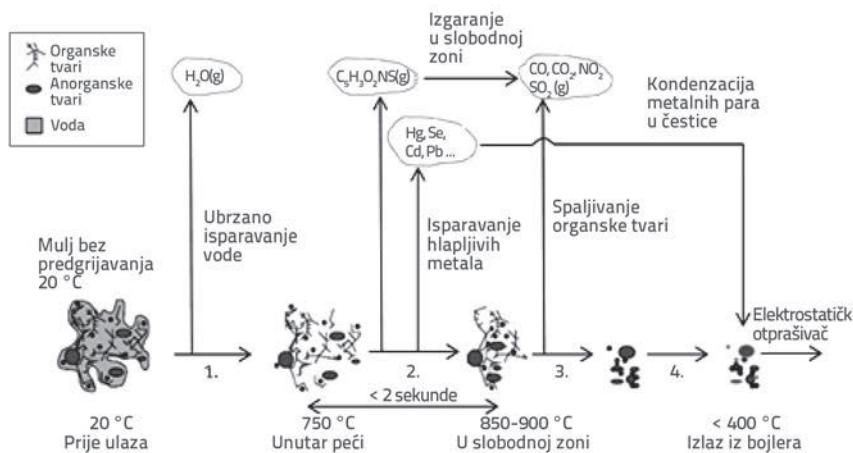
Za spaljivanje mulja postoji više vrsta peći. Najčešće korištene su peći s izgaranjem u vrtložnom sloju (engl. *fluidized bed*) [10, 15, 18, 30, 39], čiji je shematski prikaz dan na slici 3. Od ostalih tipova koristi se modularna spalionica [40] i električna prigušena peć (engl. *electrical muffle furnace*) [16].

Prema slici 3., mulj i vrući zrak (500 - 600 °C) uvođe se u peć za izgaranje. Temperatura u peći se kontrolira "ubrizgavanjem" vode ili ukapljenog naftnog plina. Pjesak, na dnu peći, pomaže stabilizirati temperaturne promjene unutar same peći. Vrijeme izgaranja u peći je 1 - 2 sata. Tijekom tog vremena voda i lako hlapljivi metali isparavaju, a organski sastojci potpuno izgore i prelaze u plinove. Zaostale anorganske tvari se, zajedno s plinovima, iznose iz peći u obliku finih čestica. Nastali pepeo (ISSA) se, nakon prolaska kroz izmjenjivač topline (bojler), zadržava u vrećastim ili elektrostatičkim filterskim uređajima. Prije ispuštanja u atmosferu, nastali se plinovi tretiraju u skladu s EU direktivom o spaljivanju otpada (2000/76/EU) [18]. Na slici 4. shematski su prikazani fizikalni i kemijski procesi tijekom spaljivanja mulja.

Temperatura spaljivanja mulja uvelike utječe na karakteristike dobivenog pepela, kao što su gustoća i apsorpcija vode, što posljedično može utjecati na poroznost, mineralogiju i mikrostrukturu dobivenog proizvoda u koji je ugrađen pepeo. Različiti autori zabilježili su različite utjecaje temperature spaljivanja mulja na karakteristike dobivenog pepela. Povišenjem temperature spaljivanja s 800 na 900 °C smanjuje se apsorpcija



Slika 3. Peć s izgaranjem u vrtložnom sloju [18], gdje je: ISSA - pepeo dobiven spaljivanjem mulja s UPOV-a (engl. *incinerated sewage sludge ash*), PAC - polialuminijev klorid



Slika 4. Fizikalni i kemijski procesi prilikom spaljivanja [18]

vode (iznad $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ apsorpcija vode značajno opada) i masa nastalog pepela (radi dodatne oksidacije organske tvari), što rezultira povećanjem gustoće (specifične mase) pepela koja maksimalne vrijednosti dosije pri temperaturi termičke obrade od $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ [48]. Pri temperaturi iznad $900 - 950\text{ }^{\circ}\text{C}$, ovisno o izvorima, dolazi do stvaranja klinkera, odnosno povećanja kristalizacije i slabljenja pucolanskih svojstava pepela [15, 16, 31].

Raspont temperatura pri kojima su analizirani utjecaji temperature spaljivanja mulja na svojstva dobivenog pepela može biti od 450 do $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tantawy i sur. [16] zaključili su da je optimalna temperatura spaljivanja mulja, sa stajališta očuvanja pucolanskih svojstava pepela, oko $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tijekom spaljivanja, u nekim varijantama moguće je dodavanje određenih kemikalija, primjerice vapna [15], radi poboljšanja svojstava dobivenog pepela.

4. Ugradnja pepela u cementni mort i beton

4.1. Općenito

Danas je beton najkorišteniji umjetno dobiveni građevni materijal na svijetu. Mineralni dodaci betonu definirani su kao anorganski, pucolanski i/ili materijali s latentnim hidrauličkim svojstvima, koji se fino mljeveni mogu dodavati u beton i/ili cementni mort kako bi se njihova određena svojstva poboljšala ili postigla ciljana svojstva [49].

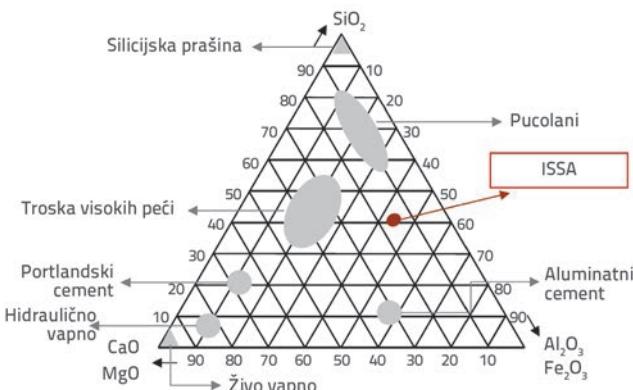
U proizvodnji betonske galerije, temeljem objavljenih rezultata istraživanja [18, 29], postoji veliki potencijal zamjene određenih sastojaka betona (cement, agregat) adekvatnim materijalima, među kojima je i pepeo iz termičke obrade mulja s UPOV-a. Međutim, uvjeti, način i količine koje se mogu zamijeniti ovise o nizu čimbenika te se za svaku vrstu zamjenskog dodatka moraju zasebno ispitati [27]. Primjerice, ispituju se utjecaji uvjeta spaljivanja mulja (tip peći za spaljivanje, temperatura spaljivanja, maseni udio vode u mulju, vrijeme zadržavanja u peći) na smanjenje koncentracija

teških metala u nastalom pepelu radi učinkovitijeg i ekološki prihvatljivijeg postupka spaljivanja mulja.

Najveći potencijal korištenja ISSA u proizvodnji cementnog morta i betona, s obzirom na njegov sastav i pucolansku aktivnost, odnosi se na zamjenu određenog masenog udjela cementa. Rezultati brojnih istraživanja objavljeni su tijekom zadnjih desetak godina, a neki će se prikazati u ovom radu. Drugi, manje istraženi način primjene pepela u betonskoj industriji, zamjena je dijel finog agregata [50]. Betoni u kojima je do 30 mas. \% pijeska zamijenjeno s pepelom pokazuju smanjenje tlačne čvrstoće u očvrsnulom stanju nakon 28 dana, u vrijednosti 22% [51]. Povećani zahtjevi za vodom uslijed poroznije strukture pepela, u usporedbi s pijeskom, ograničavaju omjer zamjene pijeska s pepelom na $< 5 - 10\text{ mas. \%}$ [18]. Pregledom stanja na području istraživanja može se zaključiti da mogućnosti upotrebe pepela kao zamjene za fini agregat nisu detaljnije istražene.

4.2. Pucolanska aktivnost

Mnoga istraživanja pokazala su određeni stupanj pucolanske aktivnosti pepela dobivenog spaljivanjem mulja (ISSA). Prema definiciji, pucolani su materijali koji sadrže SiO_2 ili SiO_2 i Al_2O_3 . Pucolani sami po sebi nemaju vezivna svojstva, ali u fino disperznoj formi i u prisutnosti vode kemijski reagiraju s vapnom pri sobnoj temperaturi i stvaraju spojeve s vezivnim svojstvima. Značajni udjeli SiO_2 i Al_2O_3 i velika specifična površina (tablice 2. i 3.) upućuju na mogućnost primjene ISSA kao pucolanskog materijala. Za ocjenu pucolanske aktivnosti pepela uobičajeno se primjenjuju direktnе metode (registriraju smanjenje udjela $Ca(OH)_2$ u smjesi vapno-pepeo tijekom pucolanske reakcije) i indirektnе metode (mjere promjene fizikalnih svojstava, najčešće tlačnih čvrstoća standardnih cementnih mortova sa zamjenskim dodatkom pepela tijekom reakcije hidratacije) [10]. Većina dosadašnjih zaključaka o reaktivnosti pepela izvedena je primjenom indirektnih metoda, mjerjenjem tlačnih čvrstoća. Uočeni negativni utjecaj pepela, kao zamjenskog dodatka cementu, na razvoj čvrstoća uglavnom se pripisuje povećanoj potrebi za vodom zbog nepravilne morfologije čestica pepela [18]. Direktnom metodom, primjenom termogravimetrijske analize (TGA), Jamshidi i sur. [52] odredili su pucolansku aktivnost pepela od $37,86\%$, što je mnogo niža vrijednost od aktivnosti prirodnih pucolana (70%). Prema istraživanjima Fontesa i sur. [37], pepeo s ukupnim udjelom osnovnih oksida ($SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$) većim od 70 mas. \% može se upotrijebiti kao pucolanski materijal u mješavini s portlandskim cementom.



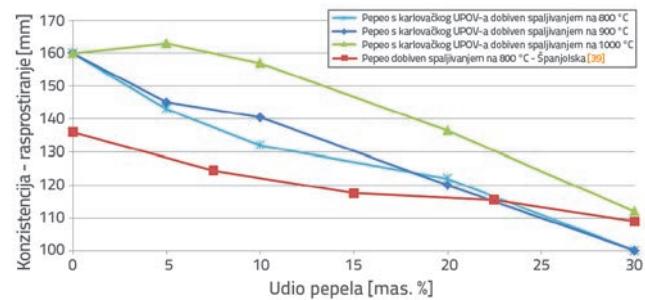
Slika 5. Trojni Keil-Rankinov dijagram za sustav $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ s naznačenim položajem različitih mineralnih dodataka cementu i tipovima cementa, gdje je ISSA - pepeo dobiven spaljivanjem mulja s UPOV-a (engl. incinerated sewage sludge ash) [27]

Na slici 5. prikazan je trojni Keil-Rankinov dijagram za sustav $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ s naznačenim položajem pepela (ISSA) u odnosu na položaje različitih mineralnih dodataka cementu i tipove cementa. U prisutnosti pucolanskih materijala, cement pokazuje znatnije veću pucolansku aktivnost od ostalih vezivnih materijala, jer procesom hidratacije oslobađa kalcijev hidroksid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) koji je potreban za pucolansku reakciju (reakcija između $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i SiO_2 iz pucolana). Danas postoje različite metode aktivacije slabije reaktivnih veziva (žarene gline, lebdeći pepeo iz termoelektrana loženih ugljenom, granulirana troska visokih peći), od kojih je, najčešća, kemijska aktivacija alkalijsama (NaOH , KOH ili $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si}$), pri čemu nastaju tzv. geopolimeri (alkalijsama aktivirani alumosilikati). S obzirom na to da su određeni kemijski aktivatori izuzetno korozivni pa mogu utjecati na sigurnost radnika, trend je korištenje manje agresivnih tvari ili dodavanje manjeg udjela cementa kao aktivatora. Preporuka je da se buduća znanstvena istraživanja usmjere na iznalaženje optimalne metode aktivacije pepela nastalog spaljivanjem mulja. Reaktivnost lokalno dostupnog pepela iz mulja potrebno je promatrati s aspekta njegove mikrostrukture, kemijskog i mineraloškog sastava te same pucolanske aktivnosti, i to pri različitim uvjetima termičke obrade, dodavanja različitih dodataka u procesu termičke obrade i tijekom miješanja u betonu.

4.3. Utjecaj pepela na svojstva betona u svježem stanju

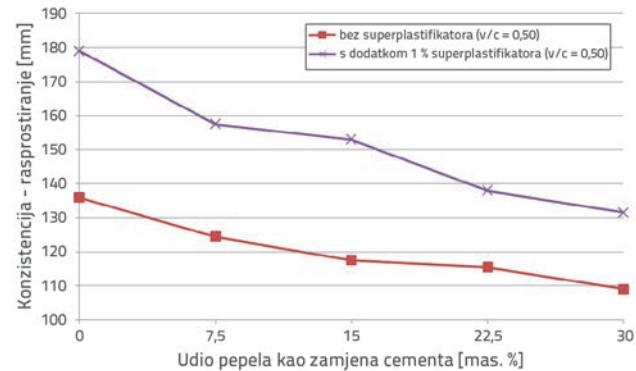
Djelomična zamjena portlandskog cementa pepelom utječe na obradljivost i razvoj čvrstoće betona [10, 18, 30, 39, 40, 52]. U slučajevima zamjene dijela osnovnoga sastojaka betona pepelom iz termičke obrade mulja, zabilježena su dugotrajnija vezanja i manje čvrstoće dobivenih betonskih elemenata [18, 53]. Prema Gunnu i sur. [54], zamjena 20 mas. % cementa pepelom uzrokuje odgodu početka i kraja vezanja do 2,5 puta u odnosu

na referentnu mješavinu, što se između ostalog može pripisati dodatnim količinama vode u mješavinama s većim udjelom pepela koje su bile potrebne za održavanje obradljivosti. Rezultati prvih istraživanja o pepelu dobivenom iz mulja s kralovačkog UPOV-a pokazuju odgodu početka i kraja vezanja mortova s povećanjem temperature spaljivanja mulja, a najduža vremena vezanja dobivena su za mješavine sa 10 i 20 mas. % pepela (ukupni analizirani raspon udjela pepela je 0 - 30 mas. %) [8]. Nepravilna morfologija čestica pepela uzrokuje smanjenje obradljivosti betona, čak i uz manje omjere zamjene cementa pepelom, prije svega uslijed povećanih potreba za vodom. Monzo i sur. [39], ispitivanjima utjecaja zamjenskog dodatka pepela (0 - 30 mas. %) na obradljivost cementnih mortova, uočili su da obradljivost nelinearno opada s povećanjem masenog udjela pepela, a pad obradljivosti je pri većem udjelu pepela manje značajan. Istraživanje o pepelu dobivenom s kralovačkog UPOV-a [8] pokazalo je da se obradljivost cementnih mortova s dodatkom pepela poboljšava ako se poveća temperatura spaljivanja mulja (slika 6.).



Slika 6. Obradljivost cementnog morta u ovisnosti o masenom udjelu pepela i temperaturi spaljivanja: usporedba rezultata dobivenih s pepelom s UPOV Karlovac [8] i prethodnih istraživanja [39] ($v/c = 0,50$; prirodni agregat frakcije 0-4 mm)

Prema nekim autorima, loša obradljivost može se poboljšati povećanjem finoće pepela [40], dodavanjem superplastifikatora, slika 7., [39] i/ili dodavanjem lebdećeg pepela iz termoelektrana loženih ugljenom (engl. fly ash) [41].



Slika 7. Obradljivost cementnog morta bez dodatka i s dodatkom 1 % superplastifikatora u ovisnosti o zamjenskom udjelu pepela (0 - 30 mas. %) [39]

Tablica 3. Utjecaj vremena mljevenja na finoću, gustoću i specifičnu površinu pepela [40]

Svojstvo	Vrijeme mljevenja pepela [min]						
	10	20	30	60	120	180	360
Blainova finoća [m^2/kg]	496	780	846	975	979	993	872
Gustoća [g/cm^3]	2,48	2,61	-	2,54	2,45	2,67	2,60
BET specifična površina [m^2/kg]	11,588	10,906	11,774	11,020	11,666	11,521	12,487

Pan i sur. [40] zaključili su da produljenje vremena mljevenja pepela (od 10 do 360 min) utječe na povećanje finoće pepela i na njegovu pucolansku aktivnost, ali nema značajnijeg utjecaja na promjenu gustoće i specifične površine pepela (tablica 3.). Povećanjem finoće pepela, također, rastu čvrstoće cementnog morta, poboljšava se obradljivost, produljuje se vrijeme vezanja i povećava se apsorpcija vode (zbog veće slobodne površine čestica pepela). Međutim, istraživanjima ukupne poroznosti cementnih mortova i betona pripremljenih sa zamjenskim dodatkom pepela (5 - 30 mas. %), Fontes i sur. [37] uočili su značajnije povećanje ukupne poroznosti za mješavine u kojima je zamjenski udio pepela 10 mas. % i više.

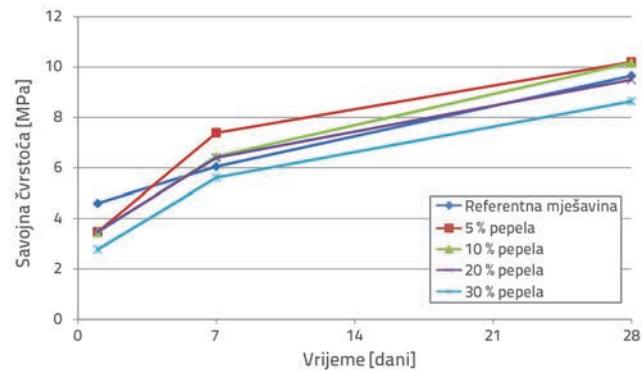
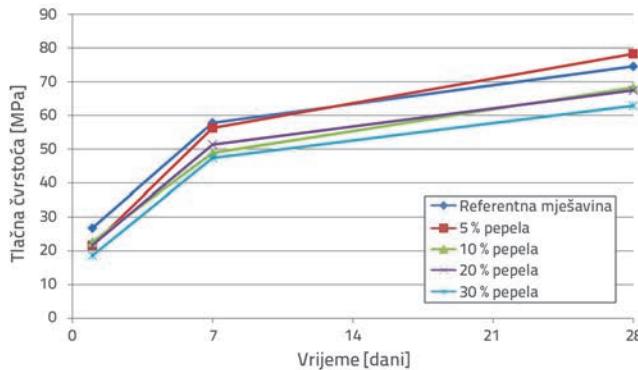
Veća potreba za vodom zbog smanjenja obradljivosti i produljenje vremena vezanja kod svježih cementnih mješavina pripremljenih s pepelom može znatnije utjecati na dimenzijsku stabilnost betona s dodatkom pepela. Stoga je u dalnjim istraživanjima nužno ispitivanje deformacija koje nastaju u prvim satima hidratacije te dugotrajnih deformacija koje nastaju uslijed sušenja betona. Također, potrebno je daljnje ispitivanje kombiniranog djelovanja različitih vezivnih materijala s dodatkom pepela radi ubrzavanja vezanja, a samim tim i povećanja prirasta čvrstoće.

4.4. Utjecaj pepela na svojstva betona u očvrsnulom stanju

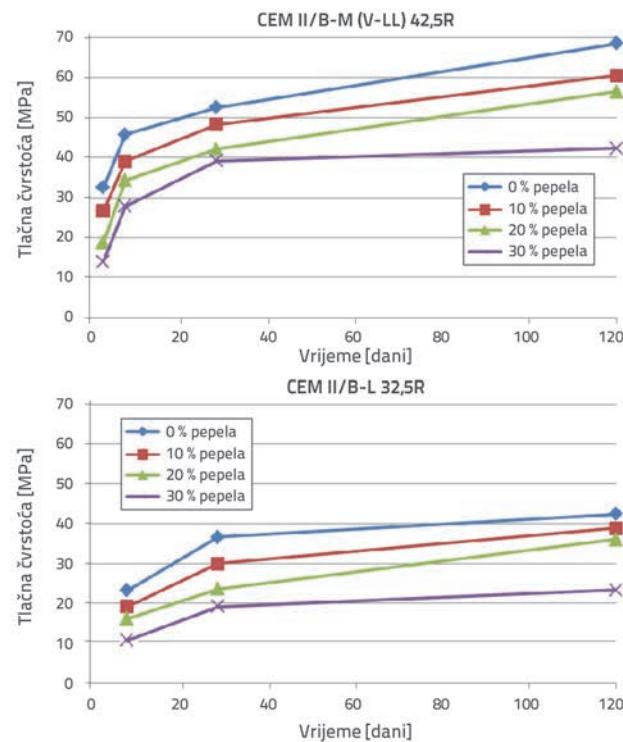
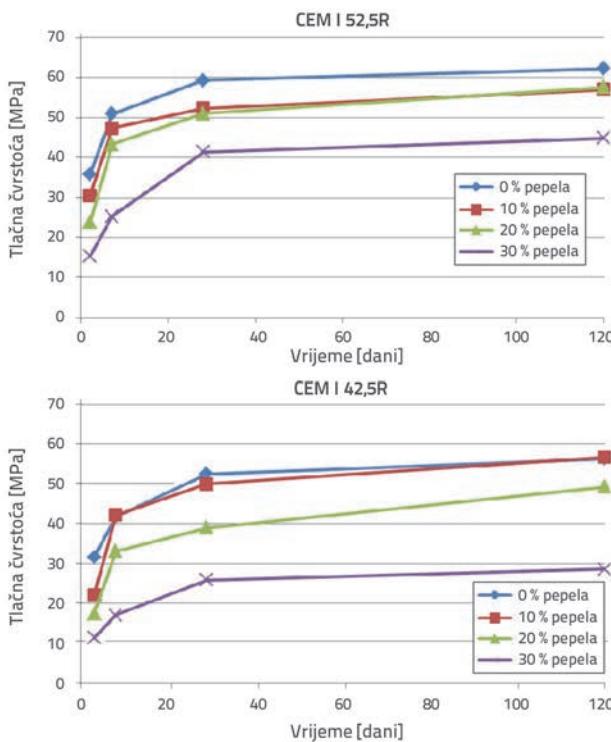
Dosadašnja istraživanja utjecaja pepela na mehaničke karakteristike cementnih mortova i betona potvrdila su smanjenje tlačnih čvrstoća povećanjem masenog udjela pepela, dok povećanje finoće pepela pridonosi povećanju čvrstoće betona uz jednake zamjenske udjele pepela. Ipak, uspoređujući rezultate pojedinih autora, zamjetne su značajne razlike u relativnim vrijednostima dobivenih rezultata (pad čvrstoće uzoraka s dodatkom pepela u odnosu na kontrolne uzorke). Primjerice, zamjena 20 mas. % portlandskog cementa pepelom može smanjiti tlačnu čvrstoću betona za: 32 % [55], 52 % [40], 24 % [56]. Donatello i Cheeseman [18] razlike u dobivenim rezultatima pripisuju različitim karakteristikama upotrijebljenog cementa, primjenjenim v/c omjerima, dimenzijsama uzoraka i dr., ali su one svakako i posljedica različitih primjenjenih procesa tijekom obrade i spaljivanja mulja (primjerice temperatura spaljivanja) te sastava dobivenog pepela, u čemu se i pronalazi najveća potreba za dalnjim istraživanjima u ovom području. Cyr i sur. [10] uočili su

da je negativan utjecaj dodatka pepela na razvoj rane čvrstoće betona (do 7 dana) u kasnijim fazama očvršćivanja (nakon 28 dana) značajno smanjen.

Jamshidi i sur. [52] uočili su smanjenje tlačne čvrstoće betona za 8 % uz zamjenski dodatak 10 mas. % pepela. Prema tim autorima, više od 10 mas. % zamjenskog dodatka pepela može se primijeniti isključivo kod nekonstrukcijskih betona. Prema Chenu i sur. [27], tlačna i savojna čvrstoća analiziranih uzoraka cementnog morta i betona sa zamjenskim dodatkom pepela (10 - 30 mas. %) opada linearno s povećanjem zamjenskog udjela pepela u cementnoj mješavini. Autori to objašnjavaju dvjema hipotezama: većom potrebom vode u cementnim mješavinama sa zamjenskim dodatkom pepela (kako bi se održala obradljivost) i slabim hidrauličkim svojstvima pepela (u odnosu na cement) zbog manjega udjela (manje od 10 mas. %) CaO u pepelu. Prema istim autorima, optimalni udjeli zamjene osnovnih sastojaka betona pepelom su: 10 mas. % pepela kao zamjena za cement i 2 mas. % pepela kao zamjena za pijesak. Fontes i sur. [37] ispitivali su utjecaj zamjenskog udjela (10 - 30 mas. %) pepela na razvoj tlačnih čvrstoća cementnih mortova i "high performance" betona te su zaključili da razvijene čvrstoće betona sa zamjenskim udjelom (5 - 10 mas. %) pepela zadovoljavaju klasu kontrolnog uzorka. Monzo i sur. [57-59], istraživanjima utjecaja zamjenskog dodatka pepela (15 i 30 mas. %) na razvoj tlačnih čvrstoća uzoraka cementnog morta (njegovanih u vodi pri 40 °C) tijekom 28 dana hidratacije, uočili su umjereni povećanje tlačnih čvrstoća analiziranih uzoraka (zbog pucolanskih svojstava pepela) u odnosu na kontrolne uzorke [59]. Ti su autori također uočili porast tlačne čvrstoće poslije 28 dana hidratacije od 15,3 % za uzorce cementnog morta s 15 mas. % pepela uz dodatak superplastifikatora [57]. Prva istraživanja, provedena u okviru hrvatske prakse, obavljena su na cementnom mortu uz zamjenu od 5, 10, 15, 20 i 30 mas. % cementa pepelom dobivenim spaljivanjem mulja (800 °C, 900 °C i 1000 °C) s karlovačkog UPOV-a. Za pripremu serije uzoraka morta ($v/c = 0,45; 0,50$ i $0,55$) korišten je cement CEM II/B-M(S-V) 42,5N i dolomitni pijesak (granulacije 0,4 mm) [8]. Prema ovom istraživanju, ovisno o v/c omjeru uzoraka cementnog morta i temperaturi spaljivanja mulja, mješavine s 20 mas. % pepela ($v/c = 0,50$; temperatura spaljivanja = 900 °C) pokazale su čak veće tlačne i savojne čvrstoće u odnosu na referentni uzorak (mort bez dodatka pepela) za sva promatrana vremena hidratacije (1, 7 i 28 dana). Na slici 8. su prikazani neki od rezultata dobivenih u sklopu



Slika 8. Tlačna i savojna čvrstoća cementnog morta u ovisnosti o zamjenskom udjelu (0 - 30 mas. %) pepela dobivenog spaljivanjem mulja s karlovačkog UPOV-a (v/c = 0,50, temperatura spaljivanja mulja 900 °C) [8]



Slika 9. Tlačna čvrstoća mortova u ovisnosti o tipu cementa i masenom udjelu pepela [30] (gdje je CEM I 42,5/52,5R - obični portlandski cement visoke rane čvrstoće, CEM II/B-M (V-LL) 42,5 R portlandski cement visoke rane čvrstoće s miješanim dodacima silikatnog letećeg pepela i vapnenca te CEM II/B-L 32,5N portlandski cement normalne čvrstoće s dodatkom vapnenca)

ovog istraživanja. Analizom rezultata razvoja savojne i tlačne čvrstoće je vidljivo da čvrstoće uzorka cementnog morta sa zamjenskim dodatkom 5, 10, 20 i 30 mas. % pepela (v/c = 0,50; temperatura spaljivanja mulja 900 °C) rastu s vremenom hidratacije, a opadaju povećanjem zamjenskog udjela pepela. Uzorci morta s dodatkom pepela do 20 mas. % razvijaju veće ili jednake savojne čvrstoće u odnosu na referentni uzorak morta već nakon 7 dana hidratacije. Najveću tlačnu čvrstoću, veću i od referentnog uzorka, razvija uzorak morta s 5 mas. % pepela nakon 28 dana hidratacije.

Iz dosadašnjih rezultata svjetskih istraživanja, prema pojedinim autorima, uočene su značajne razlike utjecaja pepela na mehanička svojstva cementnog morta ili betona,

a koje su posljedica, prije svega, različitih dimenzija uzorka i različitih primjenjenih v/c omjera [18]. Značajan utjecaj očigledno ima i proces termičke obrade mulja: tip peći, temperatura, utjecaj različitih aditiva tijekom termičke obrade i dr. Pregledom dosadašnjih spoznaja može se zaključiti da utjecaj primjenjenog postupka termičke obrade na fizikalne i kemijske karakteristike pepela kao ni tehnologija pripreme i obrade betona/betonskih elemenata nisu u potpunosti istraženi te da postoji velik prostor za daljnja istraživanja. Posebno je potrebno istražiti mogućnosti kombiniranja vezivnih materijala, koji bi zajedno s pepelom dobivenim iz mulja mogli razviti bolja mehanička svojstva u odnosu na rezultate do sada provedenih istraživanja. Garcés i sur. [30]

pokazali su da tip komercijalno dostupnog cementa (obični ili miješani cement) također utječe na mehanička svojstva cementnih mortova u kojima je 10 - 30 mas. % cementa zamijenjeno pepelom. Prema tom istraživanju (slika 9.), tlačna čvrstoća svih uzoraka morta raste s vremenom hidratacije, a opada povećanjem zamjenskog udjela pepela. Razvijene čvrstoće su, općenito, niže u odnosu na odgovarajuće referentne uzorke (bez dodatka pepela). Uzorci morta s 10 mas. % pepela razvijaju najveće tlačne čvrstoće bez obzira na tip cementa. Prema spomenutim autorima, miješani cement CEM II/B-M (V-LL) 42,5R je, u odnosu na korištene tipove cementa, najprikladniji za pripravu mortova s dodatkom pepela. Poslije 120 dana hidratacije, ovi uzorci razvijaju jednake ili veće tlačne čvrstoće u odnosu na uzorke morta pripremljene s cementom CEM I 52,5R (cement najveće nominalne čvrstoće), što autori pripisuju sinergijskom učinku letećeg pepela (sastojak cementa) i pepela dodanog u cementnu mješavinu.

4.5. Dugotrajno ponašanje

Ekološki utjecaj ugradnje pepela u beton istraživalo je više autora. Primjenom tzv. testa izluživanja (engl. leaching test) utvrđivala se koncentracija teških metala izluženih iz betonskih elemenata u koje je ugrađivan pepeo. Dobiveni rezultati su potvrdili da je koncentracija izluženih potencijalnih onečišćivača (najčešće teških metala) prisutnih u pepelu unutar dopuštenih granica [18, 27].

Pregledom stanja u ovom području, utvrđeno je da je većina autora usmjerila svoja istraživanja isključivo na promjene mehaničkih svojstava betona, a djelomično i na izluživanje teških metala. S obzirom na sve veće značenje trajnosti betonskih elemenata, u dalnjim istraživanjima bit će potrebno provesti ispitivanja utjecaja zamjenskog dodatka pepela, odnosno kombiniranog utjecaja pepela i drugih vezivnih materijala na dugoročna ponašanja betonskih elemenata u agresivnim okolišima, posebice za elemente stalno ili povremeno izložene djelovanju vode.

LITERATURA

- [1] Malus, D., Čosić-Flajsig, G.: Wastewater Collection, Treatment, and Disposal in Small Communities in Croatia, *Proceedings of the 8th International Symposium on Water Management and Hydraulic Engineering*, Podbanske, Slovakia, pp. 243-248, 2003.
- [2] Šperac, M.: Upotrebljivost neuralnih mreža za određivanje otjecanja u sustavu urbane odvodnje, disertacija, Građevinski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2004.
- [3] Karleuša, B.: Unapređenje gospodarenja vodama korištenjem eksperimentnog sustava, disertacija, Građevinski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2005.
- [4] Vouk, D.: Odabir optimalnog sustava odvodnje, pročišćavanja i dispozicije otpadnih voda u ruralnim naseljima, magistarski rad, Građevinski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2006.
- [5] Vouk, D., Malus, D.: Problems With Wastewater in Small Rural Areas in Croatia, *Wastewater Treatment in Small Communities, Nogueira, Hermelindo Castro (ur.), Seville, Centro de las Nuevas Technologias del Agua (CENTA)*, pp. 1-7, 2007.
- [6] Strategija upravljanja vodama (NN 91/08)
- [7] Odluka o određivanju osjetljivih područja (NN 81/10)

5. Zaključak

S porastom broja izgrađenih UPOV-a problem postupanja s muljem postaje sve značajniji. Danas je na raspolaganju velik broj različitih tehnoloških mogućnosti obrade i gospodarenja muljem, a gotovo svima su svojstveni visoki investicijski i operativni troškovi. Od rješenja koja se čine prihvatljivim svakako je upotreba mulja i njegovih nusproizvoda za različite namjene (npr. pepela dobivenog termičkom obradom u betonskoj industriji). U okvirima održivog razvoja, upotreboru mulja gotovo u potpunosti se zatvara ciklus pročišćavanja otpadnih voda, pri čemu su zanemarive količine otpadne tvari koje je kao otpad potrebno odložiti u okoliš. U odnosu na svjetske trendove, zasigurno će i u Hrvatskoj u bliskoj budućnosti ponovna upotreba mulja poprimati sve veće značenje. Promatrajući relevantne kriterije na temelju pregleda literature na svjetskoj razini vezane uz obradivani tematiku, upotreba pepela dobivenog spaljivanjem mulja s UPOV-a u proizvodnji betona i betonskih elemenata čini se izvodljivo i opravdano ne samo s tehnološkoga nego i s ekonomskog i ekološkog stajališta.

S obzirom na razvoj mehaničkih svojstava (tlačna i savojna čvrstoća) cementnih mortova i/ili betona pripremljenih s pepelom kao zamjenskim dodatkom cementu, mogu se izdvojiti dva značajna trenda: povećanjem masenog udjela pepela, čvrstoće opadaju te povećanjem finoće pepela, čvrstoće rastu, no uglavnom ostaju nešto manje od čvrstoća referentnih mješavina.

Uspoređujući rezultate pojedinih autora, zamjetne su značajne razlike u apsolutnim vrijednostima dobivenih rezultata. Takve razlike posljedica su prije svega različitim karakteristikama mulja, odnosno pepela dobivenog njegovim spaljivanjem, kao i dimenzija uzoraka i različitim primijenjenih v/c omjera. Značajnu ulogu ima i primijenjeni proces dobivanja pepela: tip peći, temperatura, utjecaj različitih dodataka tijekom spaljivanja i slično.

Zahvala

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

- [8] Vouk, D., Nakić, D., Štirmer, N.: Reuse of sewage sludge - problems and possibilities. *Proceedings of the International Conference IWWATV 2015*, Atena, Grčka, 2015., dostupno na: http://iwwatv.uest.gr/proceedings/pdf/Vouk_et_al.pdf
- [9] Vouk, D., Malus, D., Tedeschi, S.: Muljevi s komunalnih uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, GRAĐEVINAR, 63 (2011) 4, pp. 341-349.
- [10] Cyr, M., Coutand, M., Clastres, P.: Technological and environmental behaviour of sewage sludge ash (SSA) in cement-based materials. *Cem. Concr. Res.* 37 (2007), pp 1278-1289, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.04.003>
- [11] Milieu Ltd: Environmental, economic and social impacts of the use of sewage sludge on land, Final Report, Part III: Project Interim Reports, Brussels, 2010.
- [12] Vouk, D., Malus, D., Tedeschi, S.: Problematika dispozicije mulja s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda. *Gospodarenje otpadom, Varazdin 2012.*, Udruga za gospodarenje otpadom, pp. 1-11.
- [13] Kocks Consult GmbH: Konceptualna studija zbrinjavanja otpadnog mulja - CUPOV Zagreb, Zagrebačke otpadne vode, Zagreb, 2010.
- [14] WYG International Ltd, WYG savjetovanje d.o.o., WYG Ireland, FCG International Ltd: Obrada i zbrinjavanje otpada i mulja generiranog pročišćavanjem otpadnih voda na javnim sustavima odvodnje otpadnih voda gradova i općina u hrvatskim županijama, Tehničko-ekonomska studija, Projekt zaštite voda od onečišćenja na priobalnom području 2, 2013.
- [15] FHWA-RD-97-148: User Guidelines for Waste and Byproduct Materials in Pavement Construction, Federal Highway Administration, US Department of transportation, USA, 2012.
- [16] Tantawy, M.A., El-Roudi, A.M., Abdalla E.M., Abdelzaher, M.A.: Evaluation of the pozzolanic activity of sewage sludge ash. *ISRN Chemical Engineering*, Vol. 2012, Article ID 487037, <http://dx.doi.org/10.5402/2012/487037>, 2012., <http://dx.doi.org/10.5402/2012/487037>
- [17] Tedeschi, S., Malus, D., Vouk, D.: Konačna obrada mulja otpadnih voda grada Zagreba, GRAĐEVINAR, 64 (2012) 2, pp. 133-139.
- [18] Donatello, S., Cheeseman, C.R.: Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA): A review. *Waste Manage.* 33 (2013), pp. 2328-2340, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.024>
- [19] Al Sayed, M.H., Madany, I.M., Buali, A.R.M.: Use of sewage sludge ash in asphaltic paving mixes in hot regions. *Constr. Build. Mater.* 9 (1995) 1, pp. 19-23, [http://dx.doi.org/10.1016/0950-0618\(95\)92856-C](http://dx.doi.org/10.1016/0950-0618(95)92856-C)
- [20] Taruya, T., Okuno, N., Kanaya, K.: Reuse of sewage sludge as raw material of portland cement. *Water Sci. Technol.* 46 (2002) 10, pp. 255-8.
- [21] Cheeseman, C.R., Virdi, G.S.: Properties and microstructure of lightweight aggregate produced from sintered sewage sludge ash. *Resour. Conserv. Recy.* 45 (2005) 1, pp. 18-30, <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2004.12.006>
- [22] Chiou, I.J., Wang, K.S., Chen, C.H., Lin, Y.T.: Lightweight aggregate made from sewage sludge and incinerated ash. *Waste Manage.* 26 (2006), pp. 1453-1461, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2005.11.024>
- [23] Chen, C.H., Chiou, I.J., Wang, K.S.: Sintering effect on cement bonded sewage sludge ash. *Cem. Concr. Compos.* 28 (2006), pp. 26-32, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2005.09.003>
- [24] Lin, D.F., Lin, K.L., Hung, M.J., Luo, H.L.: Sludge ash/hydrated lime on the geotechnical properties of soft soil. *J. Hazard. Mater.* 145 (2007) 1-2, pp. 58-64, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.10.087>
- [25] Petavrati, E., Wilson, S.: Incinerated sewage sludge ash in facing bricks. *WRT* 177 / WR00115, 2007.
- [26] Chen, L., Lin, D.F.: Stabilization treatment of soft subgrade soil by sewage sludge ash and cement. *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 1, pp. 321-327, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.060>
- [27] 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 Manage.* 33 (2013), pp. 1268-1275, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2013.01.004>
- [28] Coutand, M., Cyr, M., Clastres, P.: Use of sewage sludge ash as mineral admixture in mortars. *Construction Materials.* 159 (2006), Issue CM4, pp. 153-162, <http://dx.doi.org/10.1680/coma.2006.159.4.153>
- [29] Yusuf, R. O., Noor, Z. Z., Din, M. F. M., Abba, A. H., Ahmad, H. A.: Use of sewage sludge ash (SSA) in the production of cement and concrete - a review. *Int. J. Global Environmental Issues*, 12 (2012), Nos. 2/3/4, pp. 214-228.
- [30] Garcés P., Carrión, M. P. M., García-Alcocel, E., Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M.V.: Mechanical and physical properties of cement blended with sewage sludge ash. *Waste Manage.* 28 (2008), pp. 2495-2502, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2008.02.019>
- [31] Merino I., Arévalo, L.F., Romero, F.: Characterization and possible uses of ashes from wastewater treatment plants. *Waste Manage.* 25 (2005), pp. 1046-1054, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2004.12.023>
- [32] Elled, A.L., Amand, L.E., Leckner, B., Andersson, B.A.: The fate of trace elements in fluidised bed combustion of sewage sludge and wood. *Fuel* 86 (2007), pp. 843-852, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2006.08.014>
- [33] Lopes, M.H., Abelha, P., Lapa, N., Oliveira, J.S., Cabrita, I., Gulyurtlu, I.: The behaviour of ashes and heavy metals during co-combustion of sewage sludges in a fluidised bed. *Waste Manage.* 23 (2003), pp. 859-870, [http://dx.doi.org/10.1016/S0956-053X\(03\)00025-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0956-053X(03)00025-4)
- [34] Baeza-Brotóns, F., Garcés, P., Payá, J., Saval, J.M.: Portland cement systems with addition of sewage sludge ash. Application in concretes for the manufacture of blocks., *Journal of Cleaner Production*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.clepro.2014.06.072>, 2014.
- [35] Cyr, M., Idir, R., Escadeillas, G.: Use of metakaolin to stabilize sewage sludge ash municipal solid waste incineration fly ash in cement-based materials. *J. of Hazard. Mater.* 243 (2012), pp. 193-203, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.10.019>
- [36] Donatello, S., Cheeseman, C., Tyrer, M., Biggs, A.: 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, 2004.
- [37] Fontes, C.M.A., Barbosa, M.C., Toledo Filho, R.D., Gonçalves, J.P.: Potentiality of sewage sludge ash as mineral additive in cement mortar and high performance concrete. *Proceedings of the International RILEM Conference on the Use of Recycled Materials in Buildings and Structures*, Barcelona, Spain, pp. 797-806, 2004.
- [38] Kosior-Kazberuk, M.: Application of SSA as Partial Replacement of Aggregate in Concrete. *Polish J. of Environ. Stud.* 20 (2011) 2, pp. 365-370.
- [39] Monzó, J., Payá, J., Borrachero, M.V., Girbés, I.: Reuse of sewage sludge ashes (SSA) in cement mixtures: the effect of SSA on the workability of cement mortars. *Waste Manage.* 23 (2003), pp. 373-381, [http://dx.doi.org/10.1016/S0956-053X\(03\)00034-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0956-053X(03)00034-5)

- [40] Pan, S.C., Tseng, D.H., Lee, C.C., Lee, C.: Influence of the fineness of sewage sludge ash on the mortar properties. *Cem. Concr. Res.* 33 (2003), pp. 1749-1754, [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00165-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00165-0)
- [41] Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M.V., Diaz-Pinzon, L., Ordonez, L.M.: Sugarcane Bagasse ash (SCBA) :Studies on its properties for reusing in concrete production, *Journal of chemical Technology and Biotechnology*, 77 (2002) 3, pp. 321-325, <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.549>
- [42] Perez-Carrion, M., Baeza-Brotos, F., Payá, J., Saval, J.M., Zornoza, E., Borrachero, M.V., Garcés, P.: Potential use of sewage sludge ash (SSA) as a cement replacement in precast concrete blocks. *Mater. Construc.* 64 (313), <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2014.06312>
- [43] Suzuki, S., Tanaka, M., Kaneko, T.: Glass-ceramic from sewage sludge ash. *Journal of Materials Science*, 32 (1997), pp. 1775-1779, <http://dx.doi.org/10.1023/A:1018584202392>
- [44] Wang, K.S., Chiou, I.J., Chen, C.H., Wang, D.: Lightweight properties and pore structure of foamed material made from sewage sludge ash. *Construction and Building Materials.* 19 (2005), pp. 627-633, <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.01.002>
- [45] Weisbuch, B., Seyfried, C.F.: Utilization of sewage sludge ashes in the brick and tile industry. *Water. Sci. Technol.* 36 (1997) 11, pp. 251-258, [http://dx.doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00688-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00688-4)
- [46] Anderson, M., Skerrat, R.G.: Variability study of incinerated sewage sludge ash in relation to future use in ceramic brick manufacture. *Brit. Ceram. T.* 102 (2003) 3, pp. 109-113, <http://dx.doi.org/10.1179/096797803225001614>
- [47] Al-Sharif, M.M., Attom, M.F.: A geoenvironmental application of burned wastewater sludge ash in soil stabilization. *Environ. Earth Sci.*, <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-013-2645-z>
- [48] Lin, K.L., Chiang, K.Y., Lin, D.F.: Effect of heating temperature on the sintering characteristics of sewage sludge ash. *J. Hazard. Mater.* B128, pp. 175-181, 2006., <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.07.051>
- [49] Hewlett, P.C. (Ed.): Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 4th Edn., Elsevier Ltd, Oxford, UK, 1998.
- [50] Dunster, A., BRE: Incinerated sewage sludge ash (ISSA) in autoclaved aerated concrete (AAC). WRT 177/WR0115, 2007.
- [51] Khanbilvardi, Reza M., Shahriar Afshari: Sludge Ash as a Fine Aggregate for concrete mix. *Journal of Environmental Engineering, ASCE.* 121 (1995) 9, pp. 633-638, [http://dx.doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1995\)121:9\(633\)](http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1995)121:9(633)
- [52] Jamshidi, A., Mehrdadi, N., Jamshidi, M.: Application of sewage dry sludge as fine aggregate in concrete. *J. Envir. Stud.* 37 (2011) 59, pp. 4-6.
- [53] Lin, K.L., Lin, D.F., Luo, H.L.: Influence of phosphate of the waste sludge on the hydration characteristics of eco-cement. *J. Hazard. Mater.* 168 (2009), pp. 1105-1110, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.149>
- [54] Gunn, A., Dewhurst, R., Giorgetti, A., Gillot, N., Wishart, J., Pedley, S.: Use of sewage sludge in construction. CIRIA.C608. London, 2004.
- [55] Tay, J.H.: Potential use of sewage sludge ash as construction material. *Resour. Conserv. Recy.* 13 (1986), 53-58, [http://dx.doi.org/10.1016/0166-3097\(86\)90006-4](http://dx.doi.org/10.1016/0166-3097(86)90006-4)
- [56] Donatello, S., Tyrer, M., Cheeseman, C.R.: Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. *Cem. Concr. Compos.* 32 (2010), pp. 121-127, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.10.008>
- [57] Monzó, J., Payá, J., Borrachero, M.V., Córcoles, A.: Use of sewage sludge ash (SSA - cement admixtures in mortars. *Cem. Concr. Res.* 26 (1996), pp. 1389-1398, [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(96\)00119-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(96)00119-6)
- [58] Monzó, J., Payá, J., Borrachero, M.V., Bellver, A., Peris-Mora, E.: Study of cement-based mortars containing spanish ground sewage sludge ash. *Stud. Environ. Sci.* 71 (1997), pp. 349-354, [http://dx.doi.org/10.1016/S0166-1116\(97\)80217-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0166-1116(97)80217-8)
- [59] Monzó, J., Payá, J., Borrachero, M.V., Peris-Mora, E.: Mechanical behaviour of mortars containing sewage sludge ash (SSA) and Portland cements with different tricalcium aluminate content. *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1, pp. 87-94, [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00177-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00177-X)