

# Priprava pjenostakla uporabom pepela otpadnoga mulja nastaloga pročišćavanjem komunalnih otpadnih voda

---

**Ganjto, Marin**

**Doctoral thesis / Disertacija**

**2017**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:317933>

*Rights / Prava:* [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-27**



**FKITMCMXIX**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Marin Ganjto

**PRIPRAVA PJENOSTAKLA UPORABOM PEPELA  
OTPADNOGA MULJA NASTALOGA  
PROČIŠĆAVANJEM KOMUNALNIH OTPADNIH  
VODA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Kandidat Marin Ganjto  
predao je dana: 22. kolovoza 2017. doktorski rad izrađen pod  
mentorstvom prof. dr. sc. Hrvoja Ivankovića, Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

Povjerenstvo za ocjenu doktorskog rada u sastavu:

Izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos, Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu  
Izv. prof. dr. sc. Marija Vuković Domanovac, Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu  
Prof. dr. sc. Zdravko Schauperl, Fakultet strojarstva i  
brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu

pozitivno je ocijenilo doktorski rad doktoranda Marina Ganjte, a  
Fakultetsko vijeće Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Sveučilišta u Zagrebu na sjednici održanoj dana 25. rujna 2017.  
prihvatilo je ocjenu i odobrilo obranu doktorskog rada pred  
povjerenstvom u istom sastavu.

Obrana doktorskog rada održana je dana 14. studenoga 2017.

D e k a n

Prof. dr. sc. Tomislav Bolanča



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Marin Ganjto

**PREPARATION OF FOAMED GLASS USING ASH OF  
SEWAGE SLUDGE OBTAINED FROM MUNICIPAL  
WASTEWATER TREATMENT**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2017.



Sveučilište u Zagrebu  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

MARIN GANJTO

**PRIPRAVA PJENOSTAKLA UPORABOM PEPELA  
OTPADNOGA MULJA NASTALOGA  
PROČIŠĆAVANJEM KOMUNALNIH OTPADNIH  
VODA**

DOKTORSKI RAD

Mentor: prof. dr.sc. Hrvoje Ivanković

Zagreb, 2017.



University of Zagreb  
FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

MARIN GANJTO

**PREPARATION OF FOAMED GLASS USING ASH OF  
SEWAGE SLUDGE OBTAINED FROM MUNICIPAL  
WASTEWATER TREATMENT**

DOCTORAL THESIS

Supervisor: prof. dr.sc. Hrvoje Ivanković

Zagreb, 2017.

- ❖ UDK: 666.11:628.33 (043.3)
- ❖ Znanstveno područje: tehničke znanosti
- ❖ Znanstveno polje: temeljne tehničke znanosti
- ❖ Znanstvena grana: materijali
- ❖ Institucija: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
- ❖ Voditelj rada: dr.sc. Hrvoje Ivanković, red. prof.
- ❖ Broj stranica: 127
- ❖ Broj slika: 51
- ❖ Broj tablica: 24
- ❖ Broj priloga: 0
- ❖ Broj literaturnih referenci: 173
- ❖ Datum obrane: 14.11.2017.
- ❖ Sastav povjerenstva za obranu: izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos  
prof. dr. sc. Zdravko Schauperl  
izv. prof. dr. sc. Marija Vuković Domanovac
  
- ❖ Rad je pohranjen u:  
Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb;  
Knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu;  
Knjižnici Sveučilišta u Rijeci, Dolac 1;  
Knjižnici Sveučilišta u Splitu, Livanjska 5 i  
Knjižnici Sveučilišta u Osijeku, Europska avenija 24.

Tema rada prihvaćena je na sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, održanoj dana 25. veljače 2013., te odobrena na sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu 11. lipnja 2013.

*Ova disertacija izrađena je na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom prof. dr. sc. Hrvoja Ivankovića u sklopu Doktorskog studija Inženjerska kemija Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.*



*Zahvaljujem prof. dr.sc. Hrvoju Ivankoviću na mentorstvu tijekom poslijediplomskog studija i izradi ove disertacije te na svesrdnoj pomoći i prijateljskoj podršci.*

*Zahvaljujem na pomoći oko izvedbe eksperimentalnog dijela ove disertacije prof. dr. sc. Jasni Hrenović, akademiku prof. dr.sc. Vladimiru Bermancu, mr.sc. Vesni Soukup, doc. dr. sc. Marku Bartolac, izv. prof. dr. sc. Jeleni Macan, prof. dr. sc. Gordani Matijašić, g. Ratku Kaleniku i g. Ivi Zeba.*

*Posebno zahvaljujem prof. dr. sc. Jasni Hrenović sa Biološkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu na suradnji i prijateljskoj podršci.*

*Zahvaljujem rodbini i prijateljima, a posebno mom dragom šefu g. Andriji Oštriću.*

*Zahvaljujem Jahvi na životnom putu.*

## SAŽETAK

### PRIPRAVA PJENOSTAKLA UPORABOM PEPELA OTPADNOGA MULJA NASTALOGA PROČIŠĆAVANJEM KOMUNALNIH OTPADNIH VODA

Marin Ganjto

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 20, Zagreb

U disertaciji je istražena mogućnost pripreme visokokvalitetnog pjenostaklenog materijala iz pepela dobivenog spaljivanjem mulja nastalog pročišćavanjem komunalnih otpadnih voda, koji zbog rastućih količina i nepovoljnog kemijskog sastava predstavlja opasnost za okoliš. Uz pepeo za pripravu pjenostakla korišteni su otpadno ambalažno staklo i otpadni vapnenac kao agens za pjenjenje. Utvrđeno je da se pjenostaklo ujednačene poroznosti i volumne stabilnosti te poboljšane tlačne čvrstoće ( $\approx 30$  MPa) u odnosu na komercijalne pjenostaklene proizvode može pripremiti brzinom zagrijavanja od  $5$  °C/min do temperature od  $850$  °C uz zadržku od  $15$  min na vršnoj temperaturi. U pjenostaklu može se zbrinuti visoki maseni udio pepela (do  $28$  %) s niskim masenim udjelom vapnenca ( $1-2$  %). Izluživanjem teških metala iz uzoraka pjenostakla utvrđeno je da su koncentracije teških metala u eluatima unutar zakonskih dopuštenih granica za neopasne otpade te da pjenostakla pokazuju antibakterijsku aktivnost prema klinički relevantnoj bakteriji *Acinetobacter baumannii*. Poboljšana mehanička svojstva dobivenog pjenostakla posljedica su stvaranja novih mineralnih faza tijekom toplinske obrade. Dodatkom pepela dolazi do pojačane kristalizacije natrijevog-kalcijevog silikata,  $\alpha$ -kvarca, diopsida i volastonita. Kristalizacija ovih faza osim što doprinosi poboljšanju tlačne čvrstoće materijala istovremeno smanjuje izluživanje teških metala iz pjenostaklene matrice. Antibakterijska aktivnost posljedica je visoke pH-vrijednosti eluata uzrokovane otapanjem nevezanog kalcijevog oksida čije su čestice utvrđene elektronskom mikroskopijom na stijenkama pora.

Ključne riječi:

antibakterijska aktivnost, karbonati, otpadni mulj, pepeo, pjenostaklo, teški metali.

## ABSTRACT

### PREPARATION OF FOAMED GLASS USING ASH OF SEWAGE SLUDGE OBTAINED FROM MUNICIPAL WASTEWATER TREATMENT

Marin Ganjto

Faculty of Chemical Engineering and Technology, Marulićev trg 20, Zagreb

In this PhD thesis the possibility of high quality foam glass material production from sewage sludge ash prepared by incineration of sewage sludge from waste water treatment plants, that due to its increasing quantities and adverse chemical composition represent an environmental hazard was investigated. Besides ash as starting materials, waste container glass cullet and waste limestone as a foaming agent were used. It has been found that foam glass with uniform porosity and volume stability with improved compressive strength ( $\approx 30$  MPa) in relation to commercial foam glass products, can be prepared through heating by  $5$  °C/min to  $850$  °C with holding time of 15 min at final temperature. Prepared foam glass can utilize a high content of ash (up to 28 wt.%) with small share of foaming agent (1 – 2 wt.%). Leaching of heavy metals from foam glass samples showed that heavy metal concentrations in eluates are within the legislative limits for non-hazardous wastes and that they show antibacterial activity against a clinically relevant bacterium *Acinetobacter baumannii*. Improved mechanical properties of prepared foam glass resulted from enhanced crystallization of sodium calcium silicate,  $\alpha$ -quartz, diopside and wollastonite. Crystallization of these phases apart from contributing to the improvement of the compressive strength of the material simultaneously reduces the leaching of heavy metals from foam glass matrix. The antibacterial activity was the result of high pH value of eluates, which were the consequence of alkaline reaction of unreacted calcium oxide adhered to walls of pores, particles of which were detected by electron microscopy.

Keywords: antibacterial activity, ash, carbonates, foam glass, heavy metals, sewage sludge.

## SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO.....	3
2.1. Stvaranje otpada .....	3
2.2. Otpadne vode .....	3
2.2.1. Obrada otpadnih voda .....	5
2.2.2. Biološka obrada otpadnih voda .....	7
2.2.3. Otpadni mulj iz UPOV-a.....	8
2.2.4. Stabilizacija otpadnog aktivnog mulja .....	8
2.2.5. Gospodarenje otpadnim muljem .....	8
2.2.6. Termička obrada otpadnog mulja.....	10
2.3. Pepeo otpadnog mulja .....	14
2.4. Otpadno staklo .....	16
2.5. Pjenostaklo .....	18
2.6. Izrada pjenostakla.....	19
2.6.1. Agensi za pjenjenje korišteni u pripravi pjenostakla .....	22
2.6.2. Izrada pjenostakla iz otpadnih materijala.....	24
2.6.3. Pjenostakla izrađena od karbonatnih agensa za pjenjenje u sustavima s otpadnim pepelom .....	25
2.7. Ekološka prihvatljivost otpadnih materijala.....	28
2.8. Ispitivanje antibakterijske aktivnosti na Acinetobacter baumannii.....	31
3.0. MATERIJALI I METODE .....	33
3.1. Sirovine korištene za izradu pjenostakla .....	33
3.1.1. Otpadni mulj i efluent otpadne vode s CUPOVZ-a .....	33
3.1.2. Pepeo otpadnog mulja .....	34
3.1.3. Otpadno staklo.....	34
3.1.4. Otpadni vapnenac .....	35
3.2. Priprema uzoraka pjenostakla .....	35
3.3. Metode i uvjeti karakterizacije polaznih sirovina i uzoraka pjenostakla .....	37
3.3.1. Fizikalno-kemijska analiza otpadne vode sa CUPOVZ.....	37
3.3.2. Mikrobiološka analiza otpadne vode sa CUPOVZ .....	38
3.3.3. Vrijeme preživljavanja izolata Acinetobacter baumannii u efluentu .....	39
3.3.4. Karakterizacija otpadnog mulja, njegovog pepela sa CUPOVZ i otpadnog stakla.....	40

3.3.5.	Simultana diferencijalna pretražna kalorimetrija i termo gravimetrijska analiza, (DSC-TGA).....	41
3.3.6.	Rendgenska difrakcijska analiza (XRD).....	41
3.3.7.	Pretražna elektronska mikroskopija (SEM).....	41
3.3.8.	Određivanje mehaničkih svojstava pjenostakla .....	41
3.3.9.	Mjerenje vodoupojnosti pjenostakla .....	43
3.3.10.	Određivanje poroznosti pjenostakla .....	44
3.4.	Ispitivanje ekološke prihvatljivosti pepela otpadnog mulja i pjenostakla .....	45
3.4.1.	Izluživanje teških metala iz pepela otpadnog mulja i pjenostakla .....	45
3.4.2.	Antibakterijska aktivnost pepela otpadnog mulja i pjenostakla.....	45
4.0	REZULTATI.....	48
4.1.	Rezultati analize sirovina korištenih za izradu i ispitivanje pjenostakla.....	48
4.1.1.	Rezultati analize komunalne otpadne vode sa CUPOVZ.....	48
4.1.2.	Rezultati analize otpadnog mulja sa CUPOVZ.....	52
4.1.3.	Rezultati kemijske analize pepela otpadnog mulja .....	53
4.1.4.	Rezultati kemijskog sastava otpadnog stakla .....	54
4.1.5.	Rezultati kemijskog sastava otpadnog vapnenca .....	55
4.2.	Rezultati fazne karakterizacije sirovina .....	55
4.2.1.	Simultana diferencijalna pretražna kalorimetrija i termo gravimetrijska analiza (DSC- TGA) sirovina .....	55
4.2.2.	Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) otpadnog pepela i agensa za pjenjenje .....	57
4.3.	Rezultati preliminarnih istraživanja pripreve uzoraka pjenostakla .....	59
4.4.	Fotografski snimci uzoraka pjenostakla .....	65
4.5.	Karakterizacija uzoraka pjenostakla s različitim udjelima pepela i agensa za pjenjenje ..	67
4.5.1.	XRD analiza referentnih uzoraka pjenostakla.....	67
4.5.2.	XRD analiza pjenostakla sa masenim udjelom otpadnog vapnenca 1 % .....	68
4.5.3.	XRD analiza pjenostakla sa masenim udjelom otpadnog vapnenca 2 % .....	73
4.6.	Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) .....	77
4.6.1.	Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) referentnih pjenostakla.....	77
4.6.2.	Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) uzoraka pjenostakla s dodatkom pepela.....	79
4.6.3.	Rezultati mikroprobne analize (EDS) uzoraka pjenostakla s dodatkom i bez dodatka pepela .....	84
4.7.	Rezultati određivanja mehaničkih svojstava pjenostakla .....	87
4.8.	Rezultati mjerenja vodoupojnosti pjenostakla .....	90

4.9. Rezultati određivanja gustoća i poroznosti pjenostakla .....	90
4.10. Ispitivanje ekološke prihvatljivosti pjenostakla .....	92
4.10.1. Izluživanje teških metala iz pepela otpadnog mulja i pjenostakla .....	92
4.10.2. Antibakterijska aktivnost pepela otpadnog mulja i pjenostakla.....	95
5. RASPRAVA REZULTATA .....	99
5.1. Karakterizacija polaznih sirovina za pripravu pjenostakla .....	99
5.1.1. Analiza sirove komunalne otpadne vode sa CUPOVZ .....	99
5.1.2. Analiza otpadnog mulja sa CUPOVZ .....	101
5.1.3. Analiza pepela otpadnog mulja .....	101
5.1.4. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) pepela otpadnog mulja.....	103
5.2. Analiza otpadnog vapnenca .....	103
5.2.1. Kemijska analiza otpadnog vapnenca .....	103
5.2.2. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) otpadnog vapnenca .....	103
5.3. Analiza otpadnog stakla .....	104
5.4. Simultana diferencijalno pretražna kalorimetrija i termo gravimetrijska analiza (DSC-TGA) sirovina .....	104
5.5. Priprava pjenostakla .....	105
5.6. Analiza uzoraka pjenostakla .....	106
5.6.1. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) .....	106
5.6.2. Morfologija uzoraka pjenostakla.....	107
5.6.3. Mikrostruktura uzoraka pjenostakla promatrana pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) i EDS analizom .....	108
5.6.4. Mehanička svojstva uzoraka pjenostakla .....	109
5.6.5. Vodoupojnost pripremljenih uzoraka pjenostakla.....	110
5.6.6. Gustoća pripremljenih uzoraka pjenostakla .....	111
5.7. Ekološke prihvatljivosti pepela otpadnog mulja i pjenostakla.....	113
5.7.1. Izluživanje teških metala iz pepela otpadnog mulja i pjenostakla .....	113
5.7.2. Antibakterijska aktivnost pjenostakla .....	116
6. ZAKLJUČAK .....	118
7. LITERATURA.....	120

## 1. UVOD

Otpadni mulj producira se u sve većim količinama kao posljedica sve masovnije gradnje i rada uređaja za pročišćavanje otpadnih voda. Uređaji za pročišćavanje otpadnih voda za cilj imaju ispuniti zahtjeve zaštite okoliša u području očuvanja vodnih resursa od onečišćenja nastalih ljudskim djelatnostima. Uslijed povećanih količina otpadnog mulja (prema dostupnim podacima oko  $13 \cdot 10^6$  t suhe tvari unutar Europske unije tijekom 2013. godine), njegovo zbrinjavanje na ekološki prihvatljiv način privlači sve veću pozornost. Zbog činjenice da otpadni mulj akumulira prisutno onečišćenje iz otpadne vode, vrlo je često obogaćen teškim metalima, organskim reziduima i farmaceuticima kao i patogenima što utječe na smanjenje ekološki prihvatljivih opcija njegove naknadne primjene. S druge strane otpadni mulj bogat je organskim tvarima te nutrijentima poput dušika i fosfora, što je do sada bio poticaj njegove uporabe u poljoprivredi, a koja se sve više napušta uslijed nemogućnosti zadovoljenja sve strožih zakonskih propisa maksimalnih količina primjene kao i graničnih vrijednosti teških metala, organskih rezidua i patogena. Posljedično tomu raste energetska uporaba otpadnog mulja s ciljem iskorištenja visokog udjela organske komponente, bilo kao dodatak osnovnim gorivima u građevinskoj industriji ili za poboljšanje svojstava otpada tijekom spaljivanja u spalionicama. Zbog novih zahtjeva izdvajanja fosfora iz otpadnog mulja u kojima njegov maseni udjel premašuje 2 %, očekuje se dodatni porast zbrinjavanja otpadnog mulja zasebnim monospaljivanjem kojim se pored iskorištenja visoke ogrjevne vrijednosti otpadnog mulja, producira količina pepela u desetini masene količine otpadnog mulja, a prisutni rezidui organskih onečišćenja i farmaceutika te patogena se u potpunosti unište. Također, monospaljivanje olakšava kontrolu sastava proizvedenog pepela u kojem je došlo do koncentracije prisutnih metala koje često premašuju dozvoljene količine teških metala za njegovo sigurno odlaganje. Povišen udjel oksida poput  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , u pepelu otpadnog mulja privukao je zanimanje građevinske industrije gdje se dosadašnjim istraživanjima pokazalo uspješno zbrinjavanje pepela otpadnog mulja u proizvodnji klasičnih materijala poput cementa, betona i betonskih proizvoda.

Uslijed značajnih količina pepela otpadnog mulja (oko  $1,7 \cdot 10^6$  t/god svjetske proizvodnje), koja će u budućnosti rasti, sve je više istraživanja orijentirano na nove građevinske materijale poput opeka, keramike i staklo keramike, lakih agregata, te u posljednjem desetljeću i pjenostaklenih materijala.

Cilj ovog rada je istražiti mogućnosti izrade visoko kvalitetnog i ekološki prihvatljivog pjenostaklenog materijala s visokim udjelom pepela otpadnog mulja iz uređaja za pročišćavanja

komunalnih otpadnih voda grada Zagreba, otpadne staklene ambalaže iz kućanstva te otpadnog vapnenca kao agensa za pjenjenje.

Pratit će se utjecaj termičke obrade i sastava pripremljenih sirovaca na mikrostrukturu uzoraka pjenostakla, stvaranje mineralnih faza te fizikalno kemijskih karakteristika materijala. Pri tome će se primijeniti različite kemijske metode analize sastava, dok će se strukturna i morfološka svojstva promatrati rendgenskom difrakcijom (XRD), pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) s mikroprobnom analizom (EDS). Uvjeti termičke obrade odredit će se simultanom diferencijalno toplinskom i termo gravimetrijskom analizom (DSC-TGA). Fizikalno-mehaničke karakteristike konačnih proizvoda odredit će se u skladu sa zahtjevima odgovarajućih normi za ispitivanje građevnih materijala, a uključivat će ispitivanje gustoće, poroznosti, tlačne čvrstoće te vodoupojnosti.

Ekološka prihvatljivost pripremljenih pjenostaklenih materijala, koja je vrlo slabo zastupljena i opisana u dosadašnjim publikacijama, utvrdit će se izluživanjem teških metala sukladno zahtjevima prihvata otpada na odlagališta te određivanjem antibakterijske aktivnosti spram jednog od danas najpoznatijeg kliničkog patogena *Acinetobacter baumannii*.



## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Stvaranje otpada

U materijalnom smislu otpad je definiran kao svaka tvar ili predmet koju posjednik odbacuje, namjerava ili mora odbaciti [1], neovisno o njegovom agregatnom stanju. Otpad kao odbačena tvar ili materijal, koji se ne može ponovo uporabiti, izlazi iz kružnog toka proizvoda i ulazi u okoliš. Ulaskom otpadnog materijala u okoliš, bilježi se njegov negativni utjecaj na pripadajuće sastavnice okoliša: zrak, tlo, vodu, floru i faunu; bilo pojedinačno ili objedinjeno. Kako bi društvena zajednica u cjelini funkcionirala, s obzirom na zadovoljenje različitih potreba u odnosu prema proizvodu ili usluzi, prihvatljivo je stvaranje određene količine otpada. Ukoliko u zadovoljenje navedenih potreba uključimo načela održivosti sustava tada za cilj imamo postizanje ravnoteže između ekonomske, socijalne i okolišne dimenzije ljudskog djelovanja uz zadovoljenje sadašnjih potreba čovječanstva bez ugrožavanja mogućnosti budućih generacija da zadovolje svoje potrebe [2]. Uspješna implementacija tog cilja u održivom gospodarenju proizvodima i uslugama zahtjeva praćenje svih tokova koji se odvijaju u tzv. životnom ciklusu proizvoda i traženjem mogućnosti što veće oporabe (recikliranja) otpadnog materijala. Budući da se rast svjetskog stanovništva procjenjuje s trenutnih 7,4 milijarde na 9,9 milijardi u 2050. godini, pri čemu će udio gradskog stanovništva do 2020. godini iznositi 80 % [3], može se zaključiti da će posljedično rasti i proizvodnja otpada. Smanjenje proizvodnje otpada te povećanje udjela njegove oporabe uz načela održivog gospodarenja predstavlja izazov današnjice. Povećanjem oporabe otpadnih materijala pozitivno utječe na smanjenje proizvodnje i eksploatiranja „svježih“ mineralnih sirovina te na smanjenje negativnih utjecaja na okoliš [4].

### 2.2. Otpadne vode

S obzirom da porastom stanovništva raste i potreba za vodom, te da ekonomski rast doprinosi višestrukome povećanju eksploatacije vodnog dobra, predvidiv je i porast proizvodnje otpadnih voda, koje su bogate hranjivim komponentama i različitim onečišćenjima povezanim s njihovim porijeklom odnosno mjestom nastanka [5,6]. Otpadne vode možemo prema porijeklu podijeliti na kanalizacijske otpadne vode i na oborinske vode. Kanalizacijske otpadne vode čine otpadne vode kućanstava, bolnica, uslužnih djelatnosti i industrije, te samim tim i onečišćenja povezana s tim djelatnostima; dok oborinske otpadne vode sadrže onečišćenja nastala ispiranjem prometnica, građevina te samom depozicijom onečišćenja sadržanog u

atmosferskim oborinama uslijed emisija industrijske djelatnosti i prometnih vozila. Dodatno na sastav otpadnih voda utječu i procjedne otpadne vode koje se infiltriraju u kanalizacijski sustav iz okolnog tla. Za svaku pojedinu vrstu otpadnih voda vezane su karakteristične onečišćujuće tvari [5-9]. Budući da je kanalizacijski sustav urbanih sredina u najvećoj mjeri mješovitog tipa, u takvim otpadnim vodama prisutne su gotovo sve vrste onečišćujućih tvari od sekreta do neiskorištenih ostataka farmaceutika, koje ulaze u vodni ekosustav uzrokujući opću zabrinutost spram njihovog utjecaja na ljudsko zdravlje i okolni živi svijet. Stanje voda odnosno njihova kvaliteta opisuje se fizikalnim, kemijskim i biološkim karakteristikama vode [10]. Karakteristike otpadnih voda vežu se za određene mjerljive pokazatelje kako bi se odredio stupanj onečišćenja te samim tim i kvaliteta vode.

**Tablica 1.** Koncentracija značajnih metala, te vrijednosti BPK<sub>5</sub> i KPK u komunalnoj otpadnoj vodi mješovitog tipa prema ref. [6,9,11,12].

određivani parametar	srednja vrijednost koncentracije / ( $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ )				standardna devijacija / ( $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ )	
	[6]	[9]	[11]	[12]	[11]	[12]
<b>Cr</b>	390	10	40	6,87	12	3,73
<b>Cu</b>	650	51	79	17,31	35	4,93
<b>Zn</b>	670	361	470	79,2	140	41,06
<b>Pb</b>	240	17	39	37,42	9	59,67
<b>Ni</b>	290	0,1	770	n.d.	200	n.d.
<b>Hg</b>	150	0,12	n.d.	0,13	n.d.	0,09
<b>Mn</b>	n.d.	n.d.	67	52,53	12	4,06
<b>Fe</b>	n.d.	n.d.	480	n.d.	87	n.d.
BPK <sub>5</sub>	n.d.	140·10 <sup>3</sup>	520·10 <sup>3</sup>	n.d.	120·10 <sup>3</sup>	n.d.
KPK	n.d.	380·10 <sup>3</sup>	1100·10 <sup>3</sup>	n.d.	270·10 <sup>3</sup>	n.d.
<i>KPK - kemijska potrošnja kisika</i> <i>BPK<sub>5</sub> – biokemijska potrošnja kisika</i> <i>n.d. - nije određeno</i>						

Osnovne pokazatelje dijelimo na fizikalne (boja, pH-vrijednost, temperatura, ukupna suspendirana tvar, udio suhe tvari); kemijske (kemijska potrošnja kisika (KPK), biokemijska potrošnja kisika nakon pet dana (BPK<sub>5</sub>), ukupan organski ugljik (TOC), mineralna ulja, ukupan dušik (TN) i spojevi dušika, ukupan fosfor (TP) i spojevi fosfora te teški metali) i biološke (patogeni i indikatorski mikroorganizmi). Okvirna direktiva o vodama [13] i odluka br. 2455/2001/EZ [14] uspostavljaju okvir za djelovanje Europske zajednice u području vodne

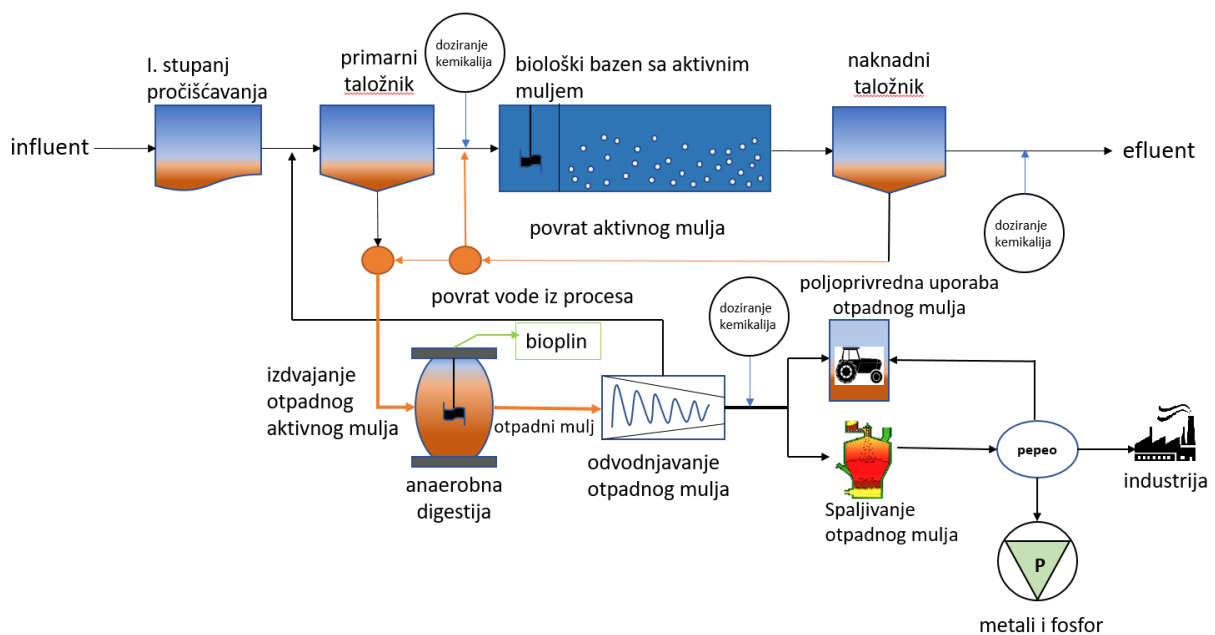
politike definiranjem liste od 33 prioritetne tvari koje uključuju metale, pesticide, ftalate, policiklične aromatske ugljikovodike te endokrine štetnike, a koje je potrebno ukloniti radi očuvanja dobrog ekološkog statusa voda. S obzirom da je broj pokazatelja koji se analiziraju velik, u tablici 1 prikazan je sastav komunalne otpadne vode mješovitog tipa prema udjelu najčešćih teških metala koji su u velikoj mjeri predmet znanstvenih istraživanja [9-12]. Svaki vodni ekosustav uspostavlja biokemijsku ravnotežu između živih organizama i nutrijenata, koja se dodatnim unosom otpadne vode poremeti. Prirodno svojstvo voda jest kompenzacija nastale promjene u kakvoći vode kroz razrjeđenje i pokretanje određenih biokemijskih reakcija oksidacije organskih komponenti sve do iskorištenja prirodnog puferskog potencijala [15]. Unosom kontinuiranog opterećenja raste neravnoteža između živih organizama u vodi i nutrijenata čime se prirodni potencijal kompenzacije potroši, te dolazi do zagađenja voda.

### 2.2.1. Obrada otpadnih voda

U cilju zaštite vodnih resursa Europska unija (EU), smjernicom 91/271/EEC za obradu otpadnih voda propisuje obavezu sakupljanja otpadnih voda urbanih sredina za sve aglomeracije veće od 2.000 ekvivalent stanovnika (ES) i obradu urbanih otpadnih voda na uređajima za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV) [16]. Aglomeracija predstavlja područje na kojem su stanovništvo i gospodarske aktivnosti dovoljno koncentrirane da se komunalne otpadne vode mogu prikupljati i odvoditi do UPOV-a ili do krajnje točke ispuštanja. Jedan ekvivalent stanovnik odgovara biorazgradivom organskom opterećenju koje se unutar pet dana razgradi uz potrošnju 60 g O<sub>2</sub>. Određuje se pokazateljem BPK<sub>5</sub>, koji predstavlja količinu kisika koja je potrebna mikroorganizmima u uzorku vode da u aerobnim uvjetima pri temperaturi od 20 °C u vremenu inkubacije od pet dana oksidiraju prisutnu biorazgradivu organsku tvar u vodi. Osnovna svrha UPOV-a jest uklanjanje i/ili smanjenje osnovnih pokazatelja onečišćenja u otpadnim vodama (KPK, BPK<sub>5</sub>, TOC, TN, TP, spojeve dušika i fosfora te sulfata) [9,17], u skladu sa zahtjevima graničnih vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama [16], a s ciljem sprječavanja daljnje degradacije i zaštite stanja vodnih ekosustava. Kako bi se uspješno uklonila sva onečišćenja prema smjernici 2455/2001/EC, potrebno je uvesti dodatne mjere kontrole i nove tehnologije pročišćavanja otpadnih voda [9,17,18]. Sastav i podjela uređaja za pročišćavanje otpadnih voda uključuje tri stupnja: primarni, sekundarni te tercijarni stupanj [19]. Na slici 1 dan je opći shematski prikaz UPOV-a s dodatnim prikazom poželjnog gospodarenja otpadnim muljem. Prethodni stupanj pročišćavanja odnosi se na uklanjanje

krupnih, raspršenih i plutajućih otpadnih tvari iz otpadnih voda kod samog proizvođača prije ispuštanja u kanalizacijski sustav.

Prvi stupanj pročišćavanja na UPOV-a uključuje primjenu različitih mehaničkih, fizikalnih i kemijskih postupaka kojima se iz otpadne vode uklanja najmanje 50 % suspendiranih tvari, a vrijednost BPK<sub>5</sub> u efluentu (obrađena otpadna voda) smanjuje barem za 20 % u odnosu na vrijednosti influenta (neobrađena otpadna voda). U prvom stupnju pročišćavanja koriste se uređaji poput finih i grubih rešetki te pjeskolova i mastolova u kojima dolazi do izdvajanja različitih krupnih otpadnih materijala iz otpadne vode.



**Slika 1.** Shematski prikaz UPOV-a sa prihvatljivim opcijama gospodarenja otpadnim muljem.

Drugi stupanj pročišćavanja, koji se nadovezuje na prvi stupanj, uključuje primjenu bioloških i/ili drugih postupaka kojima se u otpadnim vodama smanjuje koncentracija suspendiranih tvari i BPK<sub>5</sub> influenta za 70 % do 90 %, a koncentracija KPK za najmanje 75 %. U drugom stupnju pročišćavanja koriste se uređaji poput taložnica u kojima se sedimentacijom iz otpadne vode izdvajaju finije čestice, te biološki reaktori u kojima se biološkim ili kemijskim putem uklanjaju u otpadnoj vodi otopljene tvari.

Trećim stupnjem pročišćavanja primjenom fizikalno-kemijskih, bioloških i drugih postupaka, smanjuje se koncentracija hranjivih tvari poput dušika i fosfora u influentu za

najmanje 80 %. Svaki dodatni stupanj uključuje uklanjanje onečišćujućih tvari koje nije moguće ukloniti primjenom navedenih stupnjeva pročišćavanja [16,20].

### 2.2.2. Biološka obrada otpadnih voda

Najzastupljenija tehnologija biološke obrade otpadnih voda je tehnologija s aktivnim muljem, gdje aktivni mulj predstavlja živu zajednicu različitih mikroorganizama o čijoj prisutnosti i aktivnosti ovisi obrada otpadne vode [12]. Mikroorganizmi za svoj metabolizam i umnažanje koriste nutrijente (prvenstveno ugljik, dušik i fosfor) iz otpadne vode što rezultira uklanjanjem onečišćenja te akumuliranjem određenih metalnih vrsta, uslijed različitih biokemijskih procesa koji se odvijaju unutar aktivnog mulja, u biomasu [21]. Kako bi se tehnološki proces uspješno vodio sama otpadna voda mora biti biorazgradiva, odnosno njen sastav, prema ispitanim osnovnim kemijskim pokazateljima (KPK, BPK<sub>5</sub>, TN, TP, TOC) i njihovim omjerima, mora biti bio razgradiv [9].

**Tablica 2.** Vrijednosti osnovnih pokazatelja emisija onečišćujućih tvari u efluentu uređaja drugog stupnja (II) pročišćavanja otpadnih voda prema ref. [16].

<b>pokazatelj opterećenja</b>	<b>BPK<sub>5</sub></b>	<b>KPK</b>	<b>TSo</b>
<b>granična vrijednost emisija</b>	25 mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	125 mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	35 mg/dm <sup>3</sup>
<b>najmanji postotak smanjenja opterećenja / %</b>	70-90	>75	>90
<i>KPK - kemijska potrošnja kisika BPK<sub>5</sub> – biokemijska potrošnja kisika TSo – ukupna suspendirana tvar</i>			

Dva osnovna produkta bioloških UPOV-a su efluent i otpadni aktivni mulj koji se izdvaja u količinama od oko 1 % ukupno obrađene otpadne vode [22]. Vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u efluentu nakon drugog stupnja pročišćavanja moraju biti u skladu sa zakonskim propisima [16] koji su za osnovne pokazatelje navedeni u tablici 2.

### 2.2.3. Otpadni mulj iz UPOV-a

Iako se otpadni aktivni mulj sastoji od oko 90 mas. % vode [12] on u sebi sadrži visoki udio organske tvari i nutrijenata (što ga čini biološki razgradivim materijalom) te značajan udio onečišćujućih tvari poput: organskih onečišćujućih tvari [23-25], ostataka kemikalija i farmaceutika te nutrijenata i teških metala [26-28] kao i visoki udio virusa i patogenih mikroorganizama [29,30].

### 2.2.4. Stabilizacija otpadnog aktivnog mulja

Kako bi se, s obzirom na navedeni sastav, daljnje rukovanje otpadnim aktivnim muljem provelo na siguran način, današnja praksa predviđa dodatnu obradu na samom UPOV-u (slike 1 i 2) koja podrazumijeva stabilizaciju i određenu inaktivaciju prisutnih mikroorganizama za što se primjenjuju tehnologije dehidriranja, sušenja, anaerobne digestije s iskorištenjem bioplina te kompostiranje, koji uslijed izdvajanja viška vode i promjena uvjeta biotičkih čimbenika, dovode do smanjenja neugodnih mirisa, negativnog utjecaja patogenih mikroorganizama i virusa [31,32], a doprinose i dodatnom iskorištenju sadržane organske tvari.

Anaerobna digestija je postupak kojim se organska tvar iz otpadnih aktivnih muljeva izdvojenih na UPOV-u, kataboličkim procesom pomoću anaerobnih mikroorganizama, razgrađuje na oko 40 mas. % bioplina te oko 60 mas. % digestata [33,34]. Bioplin predstavlja ekološki prihvatljiv energent [35] a digestat, koji u prosjeku sadrži podjednak udjel i organske i anorganske tvari, predstavlja konačni i količinski najznačajniji izdvojeni otpadni materijal iz procesa pročišćavanja otpadnih voda na UPOV tj. otpadni mulj [36,37].

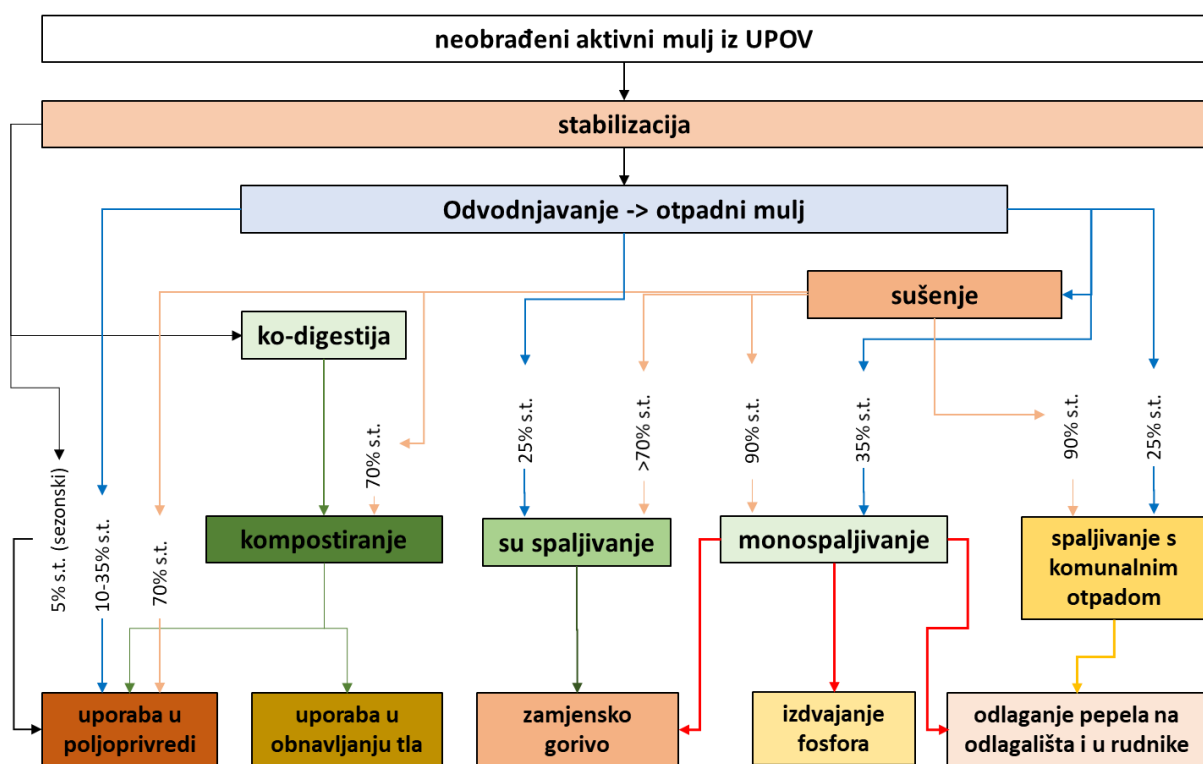
Otpadni mulj deklariran je kao kruti otpadni materijal čime se njegovo daljnje gospodarenje usklađuje prema hijerarhiji gospodarenja otpadom [38] koja potiče ponovnu uporabu otpadnih materijala spram odlaganja istih.

### 2.2.5. Gospodarenje otpadnim muljem

Povećanje proizvodnje otpadnog mulja posljedica je povećane izgradnje UPOV koja proizlazi iz zadovoljenja zahtjeva zaštite vodnih resursa i vodne politike koja je u EU regulirana smjernicom 91/271/EEC. Zbog toga je proizvodnja otpadnog mulja u periodu od tri godine, rezultirala ukupnim povećanjem od 4 milijuna tona suhe tvari (s.t.), tj. s 9 milijuna tona s.t. u 2010. godini na 13 milijuna tona s.t. u 2013. godine [39]. Približno jednake količine otpadnog

mulja izdvojene su i u drugim državama poput Sjedinjenih američkih država koje proizvode oko 8 milijuna tona s.t. [40] te u Kini koja proizvodi oko 6 milijuna tona s.t. [41]. Budući da se otpadni mulj svakodnevno proizvodi u kontinuiranom procesu, te da će količine uslijed obaveze izgradnje UPOV-a rasti, problematika zbrinjavanja otpadnog mulja predstavlja izazov današnjice u zaštiti okoliša.

Sam izbor opcije kojom će se gospodariti otpadnim muljem prvenstveno ovisi o sastavu otpadnog mulja, odnosno o udjelu teških metala, ostatku organskih onečišćujućih tvari kao i postojanju infektivnosti. Drugo svojstvo koje određuje gospodarenje otpadnim muljem jest njegov udio suhe tvari.



**Slika 2.** Postupci gospodarenja otpadnim muljem prema udjelu suhe tvari. Prilagođeno prema ref. [42].

Na slici 2 dan je shematski prikaz najboljih raspoloživih tehnika gospodarenja otpadnim muljem s obzirom na udio suhe tvari koju je predložila njemačka Agencija za zaštitu okoliša [42]. Načini gospodarenja otpadnim muljem u 2013. godini unutar EU pokazuju da se oko 35 % otpadnog mulja (4,6 milijuna tona s.t.) oporabilo u poljoprivredne svrhe, 20 % zbrinulo spaljivanjem, 10 % otpadnog mulja odložilo na odlagališta dok se ostatak uporabio na druge

načine poput kompostiranja [39]. Navedene količine dostatan su poticaj za traženje rješenja zbrinjavanja ovog otpada, a kada tomu pridodamo i utjecaj sastava otpada, postaje nam jasna činjenica povećanog zanimanja istraživača, koja se u posljednjoj dekadi veže za pronalaženje sigurnog i ekološki prihvatljivog načina zbrinjavanja otpadnog mulja.

Današnja praksa kao i zakonska podloga za prihvatljivu opciju gospodarenja otpadnim muljem nudi primjenu dodatno stabiliziranog otpadnog mulja u poljoprivredne svrhe ili na tlu u svrhu poboljšanja i obnove tla [43].

Međutim, uslijed zakonskih ograničenja uporabe otpadnog mulja u poljoprivredi koja se odnose se na zadovoljenje: graničnih vrijednosti udjela određenih metala (kako u otpadnom mulju tako i u poljoprivrednom zemljištu) te udjela drugih onečišćujućih tvari poput organskih komponenti; higijenske ispravnosti koja omogućava sigurno rukovanje te uporabu od najviše 16 tona s.t. otpadnog mulja po hektaru poljoprivredne površine u godini dana, današnji trendovi pokazuju smanjenje uporabe otpadnog mulja u poljoprivredi [43-45]. Granične vrijednosti udjela teških metala u otpadnom mulju kada se mulj koristi u poljoprivredi propisane su direktivom Vijeća Europske zajednice 86/278/EEZ od 12. lipnja 1986. [43] i navedene u tablici 3. Pridoda li se tim ograničenjima i izrazito negativni stav javnosti prema uporabi mulja u poljoprivredne svrhe (s obzirom na gore navedena svojstva koja otpadni mulj posjeduje), u nekim zemljama došlo je do potpune zabrane uporabe u poljoprivredi [30,31], što posljedično ima porast njegove termičke obrade [44].

**Tablica 3.** Granične vrijednosti koncentracija teških metala u otpadnom mulju izdvojenom sa UPOV prema direktivi 86/278/EEZ [43].

teški metal	Cr	Cd	Pb	Hg	Cu	Ni	Zn	<i>s.t. - suha tvar</i>
udio / (mg/kg s.t.)	500	5	500	5	600	80	2000	

#### 2.2.6. Termička obrada otpadnog mulja

Uzimajući u obzir gore navedene statističke podatke te ograničavajuće propise uporabi otpadnog mulja u poljoprivredne svrhe, posljedično se bilježi porast udjela termičke obrade otpadnog mulja u hijerarhiji gospodarenja otpadnim muljem [30,44,48,49]. Cilj prvotnih postrojenja za termičku obradu bila su zadovoljenje već naglašenih primarnih problema koji se



odnose na velike količine samog otpada te rješavanje higijenske neispravnosti spaljivanjem. Danas se kao prednosti termičke obrade dodatno navode mogućnost iskorištenja visoke ogrjevne vrijednosti samog otpadnog mulja izgaranjem organske tvari, bolja kontrola distribucije teških metala koji se na taj način mineraliziraju i imobiliziraju te kontroliranoj emisiji otpadnih plinova. Iako ogrjevna vrijednost otpadnog mulja u prosjeku odgovara ogrjevnoj vrijednosti smeđeg ugljena [45], maseni udio suhe tvari u otpadnom mulju treba biti iznad 28 % kako bi gorenje bilo podržano [50]. Ogrjevne vrijednosti otpadnog mulja iz UPOV-a ovise o vrsti samog otpadnog mulja odnosno o tehnološkom procesu koji je primijenjen na UPOV te o opterećenosti otpadne vode. Prosječne ogrjevne vrijednosti iznose: od 8,62 do 30,26 MJ/kg s.t. za primarne muljeve; od 11,64 do 23,28 MJ/kg s.t. za smjesu primarnog i viška aerobnog aktivnog mulja; te oko 12,80 MJ/kg s.t. za anaerobno stabilizirani otpadni mulj [50]. Iz navedenih podataka može se uočiti kako se raspon minimalne i maksimalne vrijednosti smanjuje s provođenjem dodatne obrade stabilizacije otpadnog mulja čime se doprinosi ujednačenosti njegovog sastava i svojstava. Dostatne ogrjevne vrijednosti otpadnog mulja omogućuju njegovu uporabu kao alternativnog goriva pri termičkoj obradi neovisno o provedenoj stabilizaciji, no prednost se ipak daje anaerobno stabiliziranom otpadnom mulju uslijed prethodnog iskorištenja bioplina kao energenta.

**Tablica 4.** Udio značajnih metala u otpadnom mulju prema ref. [11,12,46,47].

metal	srednja vrijednost udjela metala / (mg/kg s.t.)				standardna devijacija / (mg/kg s.t.)			
	[11]	[12]	[46]	[47]	[11]	[12]	[46]	[47]
<b>Cr</b>	370	195	43,7	59,7	100	16,1	0,9	2
<b>Cu</b>	1200	391,7	204	925,6	220	28,7	4	2
<b>Ni</b>	300	239,4	17,7	25,5	76	25,2	0,4	1
<b>Pb</b>	330	132,1	28,6	57,1	84	11,6	1,3	1
<b>Zn</b>	4500	864,4	621	2965,1	450	60,7	7	70
<b>Fe</b>	3300	20537	74500	n.d.	260	1320	2070	n.d.
<b>Mn</b>	1100	208,1	395	n.d.	180	14,6	11	n.d.
<b>As</b>	n.d.	1,14	4,2	1172	n.d.	0,08	0,2	20
<b>Cd</b>	10	1,34	0,6	n.d.	4,3	0,21	0,1	n.d.
<b>Hg</b>	n.d.	0,31	0,4	n.d.	n.d.	0,18	0,1	n.d.

*s.t. – suha tvar*  
*n.d. - nije određeno*

Samom razgradnjom organske tvari gorenjem smanjuje se biorazgradivost otpada kao i početni volumen otpadnog materijala i to za desetinu, čime se postiže dobra sterilizacija

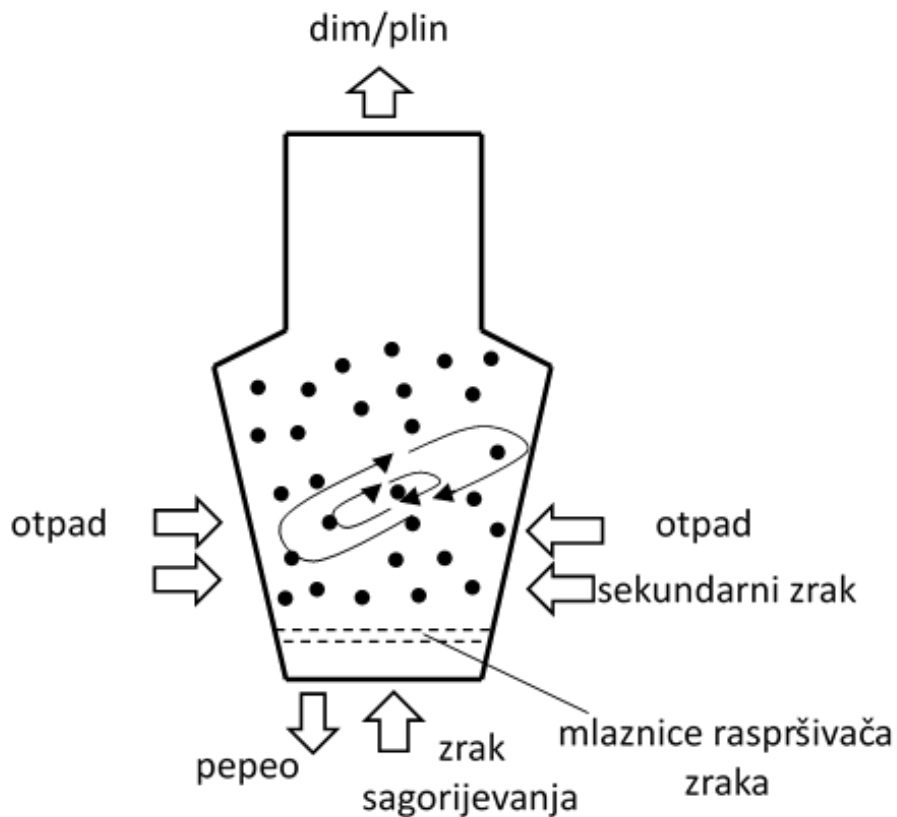
otpadnog mulja uslijed uništenja organskih onečišćujućih tvari i patogenih mikroorganizama [30,44,45,51-53]. Termička obrada otpadnog mulja s visokim udjelom teških metala zahtjeva pažljiv izbor radne temperature s obzirom da teški metali u otpadnom mulju prelaze u različite okside te se mogu zadržati u samoj talini ili emitirati u okoliš kroz otpadne plinove. Izbor radne temperature treba biti s ciljem povećanja neaktivnosti teških metala tijekom i nakon spaljivanja [49,50,54]. Prikaz prosječnih udjela teških metala u otpadnom mulju prema literaturnim podacima dani su u tablici 4.

Danas su raspoloživi različiti postupci termičke obrade otpadnog mulja, no najzastupljeniji su monospaljivanje ili su spaljivanje dok se postupci poput pirolize, mokre oksidacije te plinifikacije koriste za specifične namjene. Temeljna razlika između navedenih postupaka termičkih obrada je u radnoj temperaturi spaljivanja. Zasebno spaljivanje (monospaljivanje) otpadnog mulja olakšava kontrolu sastava otpadnih emisija iz procesa termičke obrade koje rezultiraju ujednačenim sastavom otpadnih plinova i otpadnog pepela [4,50], dok su spaljivanje sa drugim industrijskim ili komunalnim otpadom rezultira neujednačenim sastavom otpadnih emisija i plinova i zaostalog pepela.

#### 2.2.6.1. Monospalionica peći tipa vrtložnog sloja

Najčešća industrijska primijenjena monospalionica otpada dizajnirana je na konceptu peći s izgaranjem u vrtložnom sloju (*eng. fluidised bed incineration - FBI*) [55]. Peć monospalionice FBI tipa ispunjena je materijalom za pomoć izgaranju otpada kojim se sprečavaju oscilacije temperature u samoj peći. Najčešće korišten materijal za pomoć izgaranju je fino zrnati kvarcni pijesak, koji se zagrije na radnu temperaturu od 900 °C. Prisilnim upuhivanjem zraka materijal za izgaranje formira vrtložni sloj u peći. Otpadni mulj koji se ubacuje u formirani i zagrijani vrtložni sloj raspršuje se uslijed vrtloženja, pri čemu čestice otpadnog mulja dolaze u kontakt s materijalom za pomoć izgaranju što dovodi do izgaranja hlapivog organskog dijela čestica otpadnog mulja. U kratkom vremenskom periodu svi lako hlapivi elementi izdvajaju se iz peći skupa sa izlaznim zrakom koji se od metalnih para pročišćava hlađenjem, neutralizacijom kiselih plinova, prolaskom kroz filtre i elektrostatske precipitatore gdje se uklanjaju čestice prašine i čestice pijeska. Pročišćeni zrak vraća se natrag u proces kao i čestice pijeska dok se neutralizirana filtarska prašina izdvaja kao lebdeći pepeo. Materijal za izgaranje u najvećoj mjeri ostaje inertan u peći dok ostaci od spaljivanja otpadnog mulja padaju na dno peći i tvore šljaku ili pepeo. S obzirom da je proces gorenja kratak (nekoliko sekundi) minerali se u peći

tijekom spaljivanja reduciraju prije nego se oksidiraju, uz djelomično sinteriranje alumosilikata [50,53,56]. Shematski prikaz FBI dan je na slici 3.



**Slika 3.** Shematski prikaz FBI. Prilagođeno prema ref. [42].

U FBI-u se može spaljivati vlažni mulj s masenim udjelom suhe tvari od 35 do 45 % [37] odnosno za polusuhi otpadni mulj od 41 do 65 % [45]. Ostale važne karakteristike mulja su udio hlapivih komponenti te sposobnost stvaranja čađe. Novi zakonski propisi, prvenstveno u Švicarskoj i Njemačkoj propisuju obavezu uporabe fosfora iz pepela otpadnog mulja nastalog monospaljivanjem otpadnog mulja u kojima je maseni udio fosfora iznad 2 % s.t. Kao posljedica usvajanja tih propisa očekuje se dodatni porast uporabe FBI tipa monospalionica za spaljivanje otpadnog mulja. U slučaju kada je maseni udio fosfora niži od 2 % s.t. tada se može dati dopuštenje za su spaljivanje otpadnog mulja [57].

Istraživanja u području termičke obrade otpadnog mulja vezana su u najvećoj mjeri za istraživanje sastava emisija otpadnih plinova, s naglaskom na spojeve dioksina, furana, dušikovih i sumporovih oksida, te HCl, HF i spojeva CxHy [48,53].

Istraživanja usmjerena na pepele koji se izdvajaju u obliku lebdećih pepela s filtara otpadnih plinova ili u obliku šljake s dna peći vezana su na njihovu opterećenost teškim

metalima [5,27,58]. Pepeo sa dna peći ponekad sadrži i do 13 puta veći udio teških metala nego lebdeći pepeo [59], dok razdioba teških metala, poput Cr, Pb, Sn i Zn, u lebdećem pepelu ovisno o tipu peći pokazuje da je udio tih metala u lebdećem pepelu rotacijske peći i do 26 puta viši u nego u lebdećem pepelu FBI, što čini otpadni plin FBI ekološki prihvatljivijim [27]. Gospodarenje zaostalim pepelom i kontrola teških metala koji se mogu otpustiti iz pepela, što određuje osnovu okolišnog utjecaja pepela, zaokupljaju sve veće zanimanje istraživača [45].

### 2.3. Pepeo otpadnog mulja

Otpadni materijal koji zaostaje nakon termičke obrade otpadnog mulja u spalionicama je pepeo, koji može biti prikupljen u obliku šljake s dna peći ili u obliku filter prašine iz uređaja za obradu otpadnog zraka peći. Izdvojeni pepeo otpadnog mulja obogaćen je ostacima teških metala i fosforom [44,60] te manjim udjelom dušika koji se u većoj mjeri prevede u plinovite okside [45,55]. Elementarni sastav pepela otpadnog mulja prema literaturnim podacima prikazan je u tablici 5. Kao primjer godišnjih količina proizvedenog otpadnog pepela možemo navesti Njemačku koja proizvodi oko 300.000 t/god što je znatno više spram ostalih članica EU. S druge strane nedavno u pogon puštena najveća monospalionica u Hong Kongu može proizvesti 73.000 t/god pepela iz otpadnog mulja [61]. Navedene velike količine pepela otpadnog mulja pridaju tom otpadnom materijalu, ukoliko se ne zbrine na odgovarajući način, sve veći negativni utjecaj na okoliš. Uporaba pepela otpadnog mulja u Njemačkoj provodi se na način da se oko 37 % upotrijebi za saniranje iskopa, 29 % odloži na odlagališta a 29 % upotrijebi u građevinarstvu za cestovne konstrukcije. Samo manji dio od oko 5 % trenutno se koristi u poljoprivredi za poboljšanje tla [44]. Istraživanja posljednje dekade o zbrinjavanju pepela otpadnog mulja kreću se u različitim smjerovima od kojih je zbrinjavanje unutar građevinske industrije vezano za proizvodnju cementa i betona najveća [54,63-66], a slijedi ju proizvodnja lakih agregata [67-70]. Razlog tomu je činjenica da je građevinska industrija jedan od vodećih industrijskih sektora te da se, s obzirom na samu tehnologiju proizvodnje cementa i betona, kao različiti dodaci mogu upotrijebiti razni otpadni materijali bilo kao alternativna goriva bilo kao aditivi. Obje proizvodnje dokazale su kompatibilnost pepela otpadnog mulja uslijed sličnosti u sastavu glavnih elemenata i njihovih oksida. Sastav pepela prema udjelu glavnih oksida dan je u tablici 6. Udio određenih elemenata, a posljedično i oksida, poput Al i Fe, u znatnoj mjeri ovise o kemikalijama koje su korištene u procesu pročišćavanja otpadne vode kao i otpadnog mulja [6,11,24,71,72].

U posljednje vrijeme istraživanja o mogućnosti zbrinjavanja pepela otpadnog mulja u keramičkim proizvodima te novim materijalima poput staklo keramike, keramičkih pjena i pjenostakla u znatnom su porastu [74-77].

**Tablica 5.** Elementarni sastav pepela otpadnog mulja prema ref. [46,56,62].

element	srednja vrijednost udjela elementa / (mg/kg s.t.)			
	[46]	[56]	[56]	[62]
Cr	159	2636	452	76
Cd	2	14	20	9
Pb	123	720	600	199
Cu	767	2483	1962	433
Zn	2330	7103	3512	2237
Ni	73	621	671	n.d.
As	11	23	87	n.d.
Co	n.d.	669	39	n.d.
Ba	n.d.	1430	4142	n.d.
Sb	n.d.	73	35	n.d.
Sn	n.d.	283	400	n.d.
Sr	n.d.	623	539	n.d.
V	n.d.	63	35	n.d.
Fe	58500	n.d.	n.d.	n.d.
Mn	1190	n.d.	n.d.	n.d.
Na	5300	n.d.	n.d.	n.d.
K	15000	n.d.	n.d.	n.d.
Mg	16400	n.d.	n.d.	n.d.
Ca	114000	n.d.	n.d.	n.d.
P	93700	n.d.	n.d.	n.d.
Si	114200	n.d.	n.d.	n.d.
Hg	1	n.d.	n.d.	n.d.
<i>s.t. – suha tvar</i>				
<i>n.d. - nije određeno</i>				

Usljed činjenice da je u pepelu otpadnog mulja sadržana znatna količina teških metala, pronalaženje sigurnog načina gospodarenja ovim otpadom predstavlja akutni problem, čemu u prilog ide činjenica da se pepeo otpadnog mulja može izdvojiti u zasebni tok gospodarenja otpadom. S obzirom da nije pronađen unificirani način zbrinjavanja, određeni dio još uvijek završava na odlagalištima [78]. Pronalaženje prihvatljivog način zbrinjavanja pepela otpadnog

mulja predstavlja izazov istraživačkom radu, pri čemu se mora posvetiti osobita pažnja ispitivanju ekološke prihvatljivosti koja je do sada zastupljena u vrlo maloj mjeri [79].

**Tablica 6.** Sastav pepela otpadnog mulja prema glavnim oksidima prema ref. [56,59,62,71,72,73].

oksid	maseni udio / %						
	[56]	[56]	[59]	[62]	[71]	[72]	[73]
SiO <sub>2</sub>	34,2	36,1	32,2	46,27	39,52	25,4	39,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,6	14,2	13,5	14,12	17,17	7,64	11,2
CaO	20,6	14,8	11,9	4,8	7,16	21,05	14,8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	14,8	11,6	15,1	17,75	7,55	14,02	21,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,7	9,2	16,6	7,46	11,91	20	5,6
MgO	1,9	2,4	13,9	2,01	2,13	1,63	2,9
K <sub>2</sub> O	1,7	1,3	1,8	1,46	2,72	0,78	2,3
Na <sub>2</sub> O	1	0,9	2,1	n.d.	1,23	0,48	0,7
TiO <sub>2</sub>	0,9	1,1	1,4	0,09	0,81	0,29	n.d.
SO <sub>3</sub>	2,8	2,8	1,5	n.d.	1,97	n.d.	0,3
MnO	0,06	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	n.d.
<i>n.d. - nije određeno</i>							

#### 2.4. Otpadno staklo

Otpadno staklo predstavlja inertni otpadni materijal koje je u najvećoj mjeri sačinjeno od otpadnog ambalažnog staklenog krša različitih boja. Otpadno staklo se u najvećoj mjeri, pomiješano sa komunalnim otpadom, još uvijek odlaže na gradska odlagališta, iako se lako može izdvojiti na samom mjestu nastanka i oporabiti. Podaci za 2014. godinu o ukupnoj količini oporabljenog staklenog otpada unutar EU pokazuju udio uporabe od oko 49,9 % [80] dok za SAD taj udio iznosi 34,6 % [81]. Visoki udio uporabe zasebno je postignut u Njemačkoj gdje se oporabi oko 65 % od ukupne količine staklenog otpada [82]. Kako bi se u potpunosti stekao dojam količina odloženog otpadnog stakla dovoljno je navesti primjer mega grada poput Hong Konga u kojem se tijekom 2014. godine na odlagalište odlagalo oko 300 t/d otpadnog stakla [83]. Razlozi nedovoljnoj uporabi proizlaze iz činjenice da staklarska industrija nije prisutna u svakom području [84] te da ona koja postoji potiče recikliranje vlastitog proizvedenog stakla, odnosno recikliranje otpadnog stakla vrši se uz dodatnu selekciju prema kemijskom sastavu i dodatno prema obojenosti stakla. Budući da je otpadno staklo, uslijed nedovoljnog odvajanja,

miješani krš različitog obojenja i sastava, stupanj uporabe je nizak jer uporaba miješanog staklenog krša dovodi do nepredviđenih i nekontroliranih sastava i obojenja novih stakala [85].

Građevinska industrija kao najveći korisnik otpadnih materijala također zbrinjava i najveći udio otpadnog stakla zbog njegovog povoljnog sastava odnosno udjela metalnih oksida poput  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{CaO}$ . Sastav otpadnog stakla prema literaturnim podacima prikazan je u tablici 7. Otpadno staklo koristi se kao agregat pri proizvodnji cementa i betona te u proizvodnji određenih staklenih izolacijskih materijala [86, 87]. Ograničenje potpunom zbrinjavanju otpadnog stakla unutar građevinske industrije proizlazi iz hidrauličkih i pucolanskih svojstava staklenog otpada u cementu i betonu što dovodi do nepoželjnih alkalijsko silikatnih reakcija [54,87]. Alkalijsko silikatne reakcije u betonu smanjuju konačne čvrstoće betona te dovode do simultanih ekspanzija pri čemu povećanje volumena stvara pukotine i narušava kvalitetu izrađenih betona [88].

**Tablica 7.** Maseni udio glavnih oksida otpadnog stakla prema prema ref. [84,89,90-93].

<i>oksid</i>	maseni udio / %					
	[84]	[89]	[90]	[91]	[92]	[93]
$\text{SiO}_2$	71,1	70,57	66,55	73,3	72,3	71,7
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2,1	2,48	1,55	2,1	2,2	2
$\text{Na}_2\text{O}$	12,9	14,49	17,26	13,5	12	12,2
$\text{CaO}$	9,9	5,59	8,71	11	10	11,6
$\text{MgO}$	2,2	3,05	4,55	0,04	2	1,2
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,8	0,28	0,26	0,02	0,3	0,3
$\text{K}_2\text{O}$	1	1,35	0,55	n.d.	0,9	0,7
$\text{SO}_3$	n.d.	0,19	0,281	n.d.	n.d.	0,1
$\text{TiO}_2$	n.d.	0,05	0,027	n.d.	0,1	n.d.
<i>n.d. - nije određeno</i>						

Iz tog razloga ispitivanja uporabe otpadnog stakla u novim materijalima poput staklo keramike [94, 95] i pjenostakla [96-98] dobivaju na važnosti zbog širokog spektra primjene takvih materijala. Izrada pjenostaklenih i staklo keramičkih proizvoda iz otpadnog stakla snižava troškove same proizvodnje a i sami se mogu reciklirati više puta, te stoga predstavljaju materijale za "zelenu" gradnju [99].

Istraživanja na području uporabe otpadnog stakla polaze od činjenice da je otpadno staklo kruti inertni otpad koji se lako može izdvojiti u zasebni tok otpadnog materijala, te da se može koristiti u proizvodnji novih materijala za koje čistoća sirovina (stakla različitog sastava i karakteristika) nije toliko presudna. U skladu s tim izrada pjenostaklenih materijala iz otpadnog stakla predstavlja odličan izbor [74-77].

## 2.5. Pjenostaklo

Pjenasti anorganski materijali javljaju se već 1930. godine kada se kao novi materijali koriste za potrebe vojne industrije [98,100]. Danas, pjenostaklo predstavlja komercijalni naziv za materijale novije generacije odnosno proizvode koji se u literaturi pojavljuju i pod nazivima pjenasto ili ekspanzirano staklo. Sam naziv prvenstveno odražava njegovu vizualnu pojavu odnosno strukturu mjehurića po kojima pjenostaklo pripada skupini laganih poroznih materijala sa stvarnom poroznosti do 90 %. Lagani materijali, prema standardu EN 13055-1 (2002), su materijali čija je gustoća niža od  $2 \text{ g/cm}^3$  [101]. U fizikalnom smislu pjenostaklo predstavlja heterogeni sustav sastavljen od plinske i krute faze, u kojemu krutu fazu čini staklo koje izgrađuje stijenke pora, dok plinska faza ispunjava te iste pore [102]. Takav heterogeni sustav nastaje kada se tijekom termičke obrade staklene smjese, sačinjene iz čistih komponenti staklenih sirovina, na temperaturama pri kojima se dobiva viskozna staklena talina, uvodi odgovarajući plin koji se zadržava unutar piroplastične mase staklene matrice stvarajući pore. Snižavanjem temperature zadržava se stanje visoke poroznosti. O sastavu pora, njihovoj veličini, homogenosti te povezanosti ovise konačna fizikalno-mehanička svojstva koja definiraju komercijalnu primjenu [103]. Karakteristična fizikalno-mehanička svojstva komercijalnih pjenostakla su: niska toplinska provodnost, dobra paropropusnost, stabilnost spram atmosferskih utjecaja, kemijska i biološka otpornost te negorivost. Pjenostakleni proizvodi mogu se izraditi u raznim oblicima od ploča, granula te komadnih proizvoda, koji se naknadnom obradom izrađuju u oblike vezane za specifičnu primjenu. U današnje vrijeme pjenostakleni materijali najveću primjenu nalaze u građevinskoj a zatim u strojarskoj ili kemijskoj industriji. U građevinarstvu ploče od pjenostakla zatvorenih pora najčešće služe za izolaciju dijelova građevina od utjecaja topline, buke, vlage i drugih nepovoljnih agensa [104] dok ploče od pjenostakla otvorenih pora primjenu nalaze u kemijskoj i strojarskoj industriji za proizvodnju različitih filtara, nosača aktivnih tvari u procesima čišćenja, opreme za reaktore, izmjenjivače topline ili izolatore, separatore, opremu za mlinove, metalne i polimerne kompozite, elektrode te abrazivne materijale [103]. Sve je više u porastu uporaba peleta



penostaklenih materijala koji se koriste kao zamjena određenom udjelu agregata za izradu lakih betona [105]. U svim područjima primjene penostaklo treba zadovoljiti zahtjeve za klasične komercijalne proizvode koje se želi zamijeniti te postići ispitne vrijednosti u granicama već prisutnih komercijalnih penostakla. Osnovne karakteristike komercijalnih penostakla su poroznost od 85 do 95 %, gustoća od 0,1 do 0,3 g/cm<sup>3</sup>, tlačna čvrstoća od 0,4 do 6 MPa te toplinska provodnost od 0,04 do 0,08 W/(mK) [99,104,106]. Pore više-manje ujednačenih promjera mogu biti otvorene ili zatvorene čime se postiže njihova međusobna povezanost, što ovisi o samom procesu izrade penostakla te upotrijebljenim materijalima. Također, u stijenkama velikih pora moguća je prisutnost manjih pora nanometarskih veličina te određenih kristalnih struktura što dodatno utječe na konačna fizikalno-mehanička svojstva [100,102,107].

## 2.6. Izrada penostakla

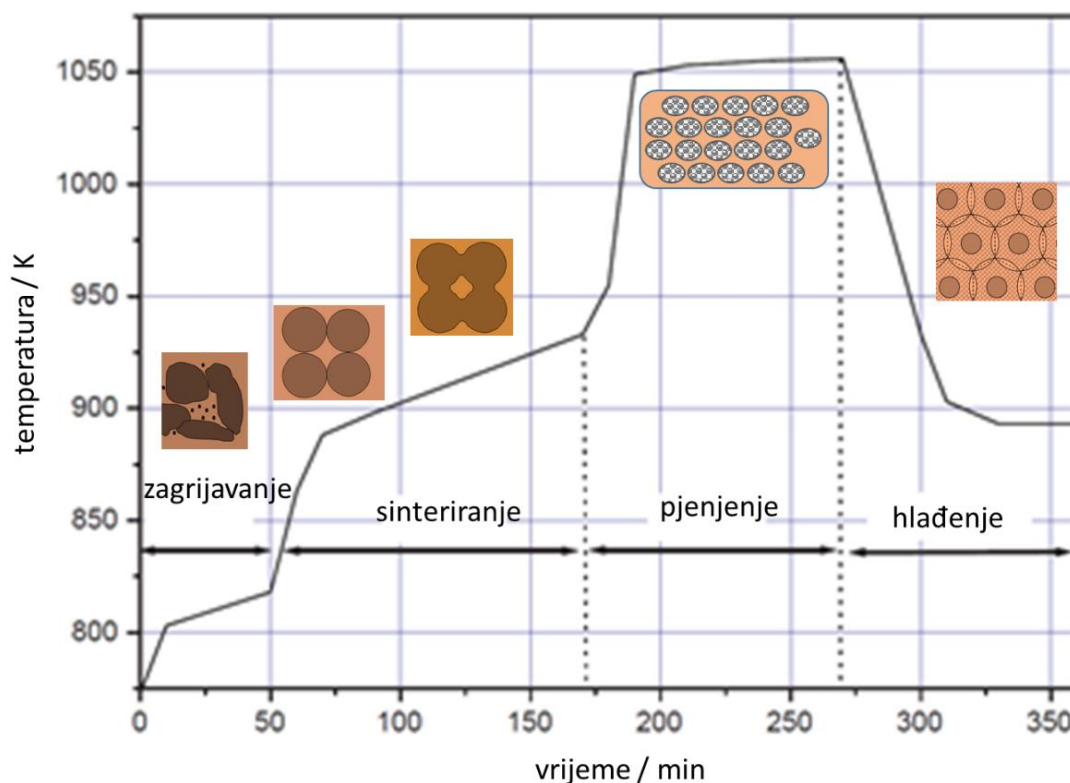
Prvotne tehnike proizvodnje penostakla uključivale su pjenjenje staljene staklene smjese od čistih sirovina direktnim uvođenjem plinova pod tlakom pomoću mlaznica što je kompliciralo tehnološku izvedbu i uzrokovalo visoke troškove proizvodnje kao i određene nepovoljne utjecaje na okoliš poput hlapljenja oksida teških metala te dodatne eksploatacije čistih sirovina [100,107-109]. Iz tog razloga, prvi penostakleni materijali proizvedeni metodom upuhivanja plina nisu doživjeli znatan komercijalni uspjeh bez obzira na poboljšana svojstva spram klasičnih materijala.

Tijekom 1940-ih tvrtka Pittsburgh Corning iz SAD-a uvodi novi pristup pjenjenja *in situ* sinterirane praškaste smjese čistih sirovina za proizvodnju stakla i agensa za pjenjenje uz dodatak specijalnih aditiva koji olakšavaju stvaranje plinova i sniženje temperature toplinske obrade staklene smjese. Na ovaj način dolazi do znatnih ušteda u proizvodnom procesu te smanjenju hlapljenja oksida teških metala, budući da se postupak sinteriranja odvija na nižim temperaturama od postupka upuhivanja plina [105,110]. Toplinska obrada uključuje nekoliko temperaturnih stupnjeva koji se razlikuju prema pripadajućim "standarnim temperaturnim točkama prerade stakla" i fizikalno-kemijskim reakcijama, te se mogu podijeliti na faze: zagrijavanja, sinteriranja, pjenjenja, pred hlađenja i hlađenja. Shematski prikaz procesa toplinske obrade pri proizvodnji penostakla prikazan je na slici 4 [111]. Zagrijavanje homogenizirane smjese odvija se do temperature staklenog prijelaza ( $T_g$ ), koja se za većinu stakala nalazi na oko 540 °C i pri kojoj staklo prelazi iz "čvrstog stanja" u stanje "super pothlađene taline". Daljnjim zagrijavanjem smjese omogućeno je mekšanje stakla i prelazak

cijele smjese u viskoznu talinu. Temperatura na kojoj se postiže viskoznost od  $10^{6,6}$  Pas predstavlja temperaturu mekšanja stakla ( $T_s$ ), koja se za većinu stakala nalazi u području između  $590\text{ }^{\circ}\text{C}$  i  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  [102,112]. Zagrijavanjem u tom temperaturnom području potrebno je sniziti viskoznost staklene matrice ispod  $10^6$  Pas pri čemu se dobiva viskozni njutnovski fluid staklene smjese koji je pogodan za obradu sve do temperature taljenja stakla na kojoj viskoznost staklene matrice iznosi oko  $10^3$  Pas, a koja se za većinu stakala nalazi iznad  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Daljnjim zagrijavanjem dolazi do razaranja amorfne strukture i stvaranja novih stakala. Kada temperatura zagrijavanja dostigne temperaturu mekšanja staklene matrice započinje sinteriranje čestica stakla (odnosno sljepljivanja čestica stakla i smanjenja pora između njih) koje međusobnim povezivanjem formiraju kontinuirano sinterirano tijelo [102]. Pri tome čestice agensa za pjenjenje ostaju međusobno izolirane omekšanim staklom. Kako bi se smjesa stakla ujednačeno zagrijavala a čestice stakla ravnomjerno sinterirale i obuhvatile čestice agensa za pjenjenje, te time tvorile homogeni sustav, poželjno je provoditi kontrolirani režim zagrijavanja koji treba biti postepen i spor. Sinteriranje se odvija do temperature početka reakcija agensa za pjenjenje kojima se stvaraju plinovi za pjenjenje u već sinteriranoj masi stakla što rezultira nastankom pora. Razgradnje agenasa za pjenjenje trebaju se događati na temperaturama između temperature mekšanja i temperature taljenja [101] kako bi se stabilne pore uspješno formirale. Na niskim temperaturama viskoznost cjelokupnog sustava još je uvijek visoka a stvaranje plina nisko te se ne može ostvariti kvalitetno formiranje pora, dok je pri višim temperaturama viskoznost sustava niska a stvaranje plina visoko što dovodi do stvaranja pora koje pucaju ili se međusobno sljepljuju, čime se stvaraju pukotine koje omogućavaju izlaženje plina izvan sustava. Paralelno s porastom temperature raste tlak plina u zatvorenim porama smjese stakla, što doprinosi svladavanju tlaka vanjskih sila površinske napetosti, rezultirajući rastom mjehurića. Daljnjom emisijom plinova pore, gdje god su čestice agensa za pjenjenje bile zatvorene talinom, rastu ili se međusobno povezuju. Pore koje na početku imaju sferni oblik nastavljaju rasti i u oblicima poliedara [103]. Kako bi se zadržala formirana porozna struktura unutar staklene matrice te spriječio raspad i gubitak plina, potrebno je zamrznuti dobivenu strukturu brzim snižavanjem temperature, čime se zaustavljaju reakcije stvaranja plinova i povećava viskoznost staklene matrice. Hlađenje s temperature pjenjenja na temperature stezanja stakla mora biti dovoljno sporo kako bi se postiglo otpuštanje nakupljene mehaničke napetosti (stresa) unutar pjenostakla uzrokovane toplinskom obradom, a koja u protivnom dovodi do pucanja stijenki pora a samim tim i do raspada pjenastog sustava [111,113]. Područje rješavanja stresa nazivamo područjem pred hlađenja, nakon kojeg slijedi hlađenje gotovog pjenostaklenog proizvoda koje nije ovisno o brzini provedbe. Sinkroniziranje reakcija stvaranja

plina i temperaturnog područja na kojem se te reakcije odvijaju, u ovisnosti od sastava stakla, osnova su za razumijevanje, kontrolu i optimiranje procesa proizvodnje pjenostakla [111].

Postupkom pjenjenja *in situ* sinterirane praškaste smjese stakla i agensa za pjenjenje za razliku od metodom upuhivanja plina omogućeno je dobivanje i otvorenih i zatvorenih pora većeg raspona dimenzija što za posljedicu ima veći spektar relativnih gustoća [103]. Ukratko, oblik i veličina pora a time i svojstva pjenostakla uvelike ovise o vrsti i količini agensa za pjenjenje [114], brzini zagrijavanja smjese, te o vremenskom intervalu toplinske obrade i pri tome postignutoj viskoznosti staklene matrice. Brza zagrijavanja rezultiraju finim mikrostrukturama, budući da je pjenjenje koncentrirano na vremenu zadržavanja i temperaturi pjenjenja. Pjenjenje prije postizanja procesne temperature rezultira slabom homogenosti i sljepljivanjem (koalescencijom) pora odnosno dolazi do spajanja dodirnih pora [107]. Na samu reakciju pjenjenja utječe i finoća praškastih komponenti, pri čemu finiji prah rezultira manjim i homogenijim porama [100].



**Slika 4.** Proces toplinske obrade pri proizvodnji pjenostakla. Prilagođeno prema ref. [111].

Čistoća sirovina u sastavu stakla utječe na konačne otpornosti pjenostaklenog materijala poput kemijske, oksidacijske, visoko temperaturne, električne i toplinske otpornosti, pa prisutnost ili dodatak određenih oksida mijenja svojstva materijala te utječe na otvorenost ili zatvorenost pora [115, 103].

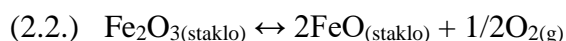
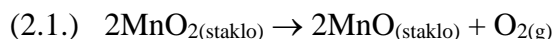
#### 2.6.1. Agensi za pjenjenje korišteni u pripravi pjenostakla

Agensi koji se koriste za pjenjenje u izradi pjenostakla mogu se podijeliti prema reakcijama razvoja plina u dvije skupine [102]:

- reducirajuće i,
- neutralizacijske agense za pjenjenje.

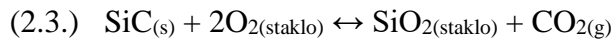
pri čemu se u oba slučaja razvija plin: CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, potreban za formiranje i rast pora [89,105,116,117].

Reducirajući agensi za pjenjenje različiti su mineralni spojevi ugljika poput ugljena, antracita, grafita, pirolitičnih ostataka lebdećih pepela i silicijev karbid (SiC), koji pomoću oksidacijskih reakcija sa plinovima otopljenima u staklenoj talini ili prisutnim u unutarnjoj atmosferi peći razvijaju plin za pjenjenje. Mehanizam stvaranja plina unutar pore, a time i rast same pore, ovisi o reakcijama na međufazi staklenog zida pore između agensa za pjenjenje i difuzije otopljenog plina prema međufazi staklenog zida pore iz staklene matrice. Otopljeni plin, poput kisika, nalazi se fizikalno ili kemijski otopljen unutar šupljina staklene matrice [94,100,101,107,113,118-121]. Količina prisutnog kisika potrebnog za provođenje reakcija pjenjenja ovisi o prisutnosti polivalentnih iona u staklu i oksidacijskog stanja samog stakla. Dovoljna količina kisika za stvaranje plinova kemijskim putem osigurava se prisutnošću kisika unutar staklene matrice dodatkom oksida poput TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> koji na višim temperaturama svojim raspadom razvijaju dodatni kisik čime se doprinosi boljoj iskoristivosti osnovnog agensa za pjenjenje [92, 105,122-124]:

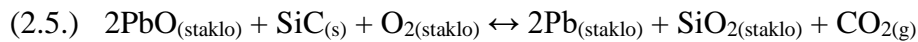


U komercijalnoj proizvodnji kao agens za pjenjenje najčešće se koristi SiC, čija se prednost veže za stabilnost agensa na višim temperaturama pri kojima, u rasponu od čak 750 °C do preko 1000 °C, razvija velike količine plina već uz male količine dodanog agensa. Reakcije pjenjenja

odvijaju se kemijskim oksidacijskim reakcijama agensa s kisikom iz staklene taline te atmosfere u peći uz formiranje CO<sub>2</sub> i CO plina koji formira pore [95,98,111]:



pri čemu pripravljena pjenostakla imaju heterogenu strukturu i visoka mehanička svojstva [94,98,100,101,113,119-121]. Uporaba SiC agensa za pjenjenje pomaže pri redukciji oksida teških metala na višim temperaturama [120,123] poput PbO pri čemu dolazi do smanjenja njegovog hlapljenja:

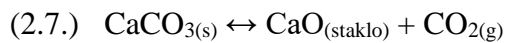


Nepoželjnim svojstvima SiC kao agensa za pjenjenje pripisuje su njegova sklonost reagiranju sa drugim prisutnim spojevima s kojima često dolazi do stvaranja SiO<sub>2</sub>, te visoki troškovi termičke obrade kao i samog agensa za pjenjenje. Stvaranje SiO<sub>2</sub> uzrokuje lokalno povećanje viskoznosti stakla na stijenkama pora što za posljedicu ima usporavanja njihova rasta [111]. Troškovi se nastoje sniziti dodatkom otpadnog materijala sa znatnim udjelom SiC [100].

Kao drugi najčešći reducirajući agens za pjenjenje koristi se TiN koji u ovisnosti o količini proporcionalno utječe na veličinu pora pjenostakla a razvijeni plin za pjenjenje ne povezuje se sa negativnim doprinosom stakleničkim plinovima te toksičnosti poput CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>. No, negativan aspekt proizlazi iz činjenice da N<sub>2</sub> češće uzrokuje međusobno povezivanje pora stvarajući makro strukture povezanih kanala [119-121].

Neutralizacijski ili raspadajući agensi za pjenjenje različiti su mineralni spojevi poput karbonata, sulfata [100], hidroksida, vodenog-stakla, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> koji se tijekom zagrijavanja raspadaju uz otpuštanje plinova. Raspad agensa za pjenjenje odvija se na znatno nižim temperaturama od reducirajućih agensa od 750 °C do 950 °C pri čemu se razvijaju dovoljne količine plina čije stvaranje ne ovisi o prisutnosti kisika u atmosferi peći ili unutar same taline [101,107,108,111]. Međutim, iako su različiti karbonati poput CaCO<sub>3</sub>, CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> kao agensi za pjenjenje lako dostupni, njihova komercijalna uporaba nije u potpunosti zaživjela uslijed povećane kristalizacije karbonata unutar taline te intenzivnog razvoja plina. Kristalizacija karbonata uzrokuje smanjenje ukupne viskoznosti sustava čime se otežava stvaranje mjehurića, a intenzivan razvoj plina, koji odgovara količini od 44 mas. % gubitka, često dovodi do loma

stijenki pojedinačnih pora pri čemu se pore povezuju u nepravilni labirint sustava otvora i šupljina unutar pjenostakla [102-104,107,110,115]. Reakcije raspada karbonata uz formiranje CO<sub>2</sub> kao plina koji formira pore [102] su:



Zaostali CaO i MgO mogu utjecati na povećanje stupnja kristalizacije stakla posebno na površini staklenih čestica, koje zauzvrat povećavaju viskoznost sustava smanjujući sposobnost rasta pora [125]. Takva rezultirajuća pjenostakla posjeduju više vrijednosti prividnih gustoća i tlačnih čvrstoća [90,102]. U ovisnosti o temperaturi termičke obrade te udjelu CaCO<sub>3</sub> kao agensa za pjenjenje registrirane su različite mineralne faze (kvarc, kristobalit, tridimit, augit i pargasit) [102,112] te posebice faze volastonita (CaOSiO<sub>2</sub>). Pojava volastonitne faze ukazuje na zaostali CaO od pjenjenja CaCO<sub>3</sub> unutar staklene taline koji se povezuje sa slobodnim SiO<sub>2</sub> [98,100,126] što ne ide u prilog svojstvu laganih poroznih materijala. Volastonitna kristalna faza pokazuje određena poželjna svojstva zbog činjenice da ne podliježe polimorfnim transformacijama, pa samim tim niti promjeni volumena [100] tijekom hlađenja na sobnu temperaturu a doprinosi čvrstoći konačnog proizvoda [94,107]. Neutralizacijski agensi za pjenjenje pogoduju staklima sa značajnim udjelom teških metala budući da se reakcije pjenjenja odvijaju na nižim temperaturama na kojima ne postoji velika opasnost od njihovog hlapljenja, pri čemu oni ostaju imobilizirani u staklenoj matrici, a izbjegnute su i oksidacijske reakcije karbonatnih supstanci preko redukcije oksida teških metala [94,108,109]. Stoga su istraživanja iskorištenja neutralizacijskih agensa za pjenjenje, a posebice karbonata, u posljednjem desetljeću u porastu.

## 2.6.2. Izrada pjenostakla iz otpadnih materijala

Ispitivanje mogućnosti recikliranja otpadnih staklenih materijala radi sniženja troškova te smanjenja eksploatacije čistih sirovina u proizvodnji komercijalnih pjenostakala prisutna je od samih početaka. No, uporaba otpadnog stakla danas je još uvijek ograničena na uporabu staklenog krša ujednačenog i dobro kontroliranog sastava [105]. Razvojem novih tehnologija i proizvoda bilježi se porast istraživanja uporabe otpadnih stakala različitog porijekla u proizvodnji novih pjenostaklenih materijala. Takva otpadna stakla lako se mogu izdvojiti iz

kućanstava, građevinskog stakla, umjetničkih stakala te specifičnih otpadnih stakala poput katodnih cijevi iz elektroničke opreme, industrijskog i laboratorijskog stakla. Pored ispitivanja utjecaja otpadnih stakala na sam proces proizvodnje istraživanja stavljaju naglasak i na proučavanje utjecaja oksida teških metala koji potječu od umiješanih otpadnih materijala na sam postupak izrade pjenostakla te njegova konačna svojstva [99,100,106]. Uporabom otpadnih stakala pored sniženja troškova proizvodnje pjenostaklenog materijala i negativnog utjecaja eksploatacije sirovina, smanjuje se i negativan utjecaj na odlagališta od smanjenja količine odloženog materijala do sprečavanja izluživanja teških metala poput Pb, Ba, Sr i dr. koji se nalaze u takvim staklenim otpadima u podzemne vode [99,118,127,128].

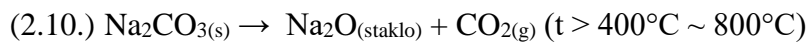
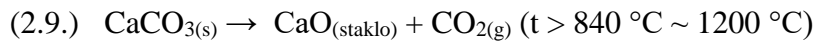
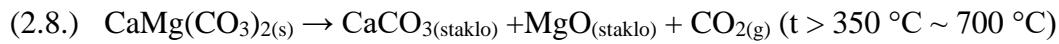
Pored navedenih istraživanja posljednje desetljeće bilježi porast istraživanja zbrinjavanja drugih vrsta industrijskih otpadnih materijala čiji sastav predstavlja moguću poželjnu sirovinu u proizvodnji pjenostakla, a gdje zahtjev za čistoćom sastava nije primaran poput određenih gotovih ili polugotovih građevinskih proizvoda. Poželjna svojstva otpadnog materijala prvenstveno su vezana za sastav i udjel određenih staklotvornih elemenata ili spojeva oksida poput  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ . Otpadni materijali takvog sastava potječu iz industrijske proizvodnje poliranih porculanskih pločica te otpadnih stakala nastalih vitrificiranjem određenih otpadnih materijala, čija uporaba također doprinosi sniženju negativnih utjecaja na okoliš smanjenjem visokih troškova vitrifikacije otpadnih materijala, emisije otpadnih plinova u zrak te njihova odlaganja [24,27,94,98,100,102,105,129].

U posljednje vrijeme takva istraživanja proširena su na područje uporabe različitih pepela koja zaostaju iz termoelektrana, spalionica komunalnog otpada te otpadnih muljeva [50,69,70,130]. Istraživanja izrade pjenostaklenih materijala, za koje čistoća nije presudna, predstavljaju mogućnost izrade potpuno recikliranog pjenostaklenog materijala čime se zatvara krug održivog gospodarenja otpadom [105,106].

### 2.6.3. Pjenostakla izrađena od karbonatnih agensa za pjenjenje u sustavima s otpadnim pepelom

Uporaba karbonata kao agensa za pjenjenje pri proizvodnji pjenostaklenih materijala prvenstveno je vezana na cilj snižavanja troškova proizvodnje zbog činjenice da su karbonatne sirovine široko rasprostranjene a njihova eksploatacija jednostavna. Nadalje, karbonatne sirovine pripadaju grupi neutralizacijskih agensa koji pri zagrijavanju podliježu kemijskim reakcijama raspada pri čemu nastaje plinska faza  $\text{CO}_2$ . Takve reakcije prvenstveno su ovisne o temperaturi procesa dok su u manjoj mjeri ovisne o sastavu atmosfere u peći ili same staklene

faze. Dosadašnja istraživanjima uporabe karbonata kao agensa za pjenjenje zastupljena su u daleko manjem broju spram redukcijskih agensa za pjenjenje na bazi ugljika te se odnose na spojeve kalcita ( $\text{CaCO}_3$ ) [90] dolomita ( $\text{CaMgCO}_3$ ) [102] i natrijeva karbonata ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) [131]. Same reakcije raspada i pripadajuća temperaturna područja mogu se opisati:



Vidljivo je da se reakcije raspada odvijaju na nižim temperaturama od reducirajućih agensa za pjenjenje (SiC, TiN) što ove sirovine čini ekonomski prihvatljivijim za uporabu. Istraživanja utjecaja karbonata na pjenjenje provedena su pri izradi novih stakala kao i na otpadnim staklima koje je u posljednjem desetljeću predstavljalo izazov u gospodarenju otpadom. Najviše su istraživana otpadna stakla katodnih cijevi iz elektroničkih uređaja (CRT stakla, eng. *cathode ray tube*) [90,102,107,131,132].

Reakcije raspada karbonata pokrivaju široko temperaturno područje pri čemu se bilježi značajan gubitak mase odnosno burni razvoj plina, kojeg je teško kontrolirati. Oslobođeni kationi kalcija, magnezija i natrija mogu reagirati sa ostalim ionima omekšane staklene matrice, pri čemu dolazi do niza različitih pojava i stvaranja novih spojeva unutar same staklene matrice. S obzirom da viskoznost staklenog sustava uvelike ovisi o temperaturi zagrijavanja, neke od tih reakcija nisu poželjne jer dovode do povišenja viskoznosti cjelokupnog sustava što otežava stvaranje pora a ioni agensa za pjenjenje raspadom se iskoriste za druge reakcije. Zahtjev za dodatnim sniženjem viskoznosti sustava rezultira povišenjem temperature obrade što dovodi do burnih reakcija pjenjenja unutar viskozne matrice pri čemu plin za pjenjenje bježi iz sustava stvarajući povezane kanale, ili pak dolazi do međusobnog sljepljivanja pora i narušenih fizikalnih svojstava konačnih produkata. Dokazana povezanost veličine čestica stakla sa gustoćom vezana je na sustave u kojima su korišteni agensi za pjenjenje na bazi ugljika (reducirajući agensi za pjenjenje) te dolomita [105,132], dok je *König et al. 2014* [132] pokazao da uporabom karbonata taj utjecaj ne igra bitnu ulogu.

U slučaju uporabe  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , natrijevi ioni potiču stvaranje staklene faze te pridonose sniženju temperature toplinske obrade što utječe i na postignuta svojstva pjenostaklenog materijala pri čemu se gustoća i čvrstoća smanjuju s povećanjem temperature. Visoka



temperatura snižava viskoznost staklenog sustava te se manje pore zaliju staklenom matricom dok se veće međusobno povezuju gubeći zaobljenost. Stvaranje i rast pora povezane su sa izborom toplinske obrade i udjela  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [131].

Rezultati istraživanja uporabe  $\text{CaCO}_3$  pokazuju da metalni oksidi koji nastaju raspadom karbonata mogu djelovati kao nukleacijski agensi kristalizacije tijekom pjenjenja. Takav utjecaj može imati negativne posljedice na širenje taline i homogenost pora. Pozitivan utjecaj karbonata odnosi se na zadržavanje olovnog oksida koji ostaje unutar staklene matrice čime je otežano njegovo naknadno izluživanje iz sustava [118,119]. Prema istraživanjima vrijeme zadržavanja na temperaturi termičke obrade treba biti kratko, a stupnjevi zagrijavanja i hlađenja brži, kako bi se spriječila pojava sljepljivanja pora. Uspješno pjenjenje provodi se na temperaturama raspada koje moraju biti iznad temperature staklenog prijelaza, čime se postiže da su čestice agensa za pjenjenje zatvorene sinteriranim tijelom staklene matrice. Međutim, stabilnost raspada karbonata opada sa dodatkom stakla te se temperature raspada snižavaju. Temperatura raspada  $\text{CaCO}_3$  opada sa smanjenjem veličine čestica čime se poboljšava poroznost konačnog pjenostakla uslijed činjenice da se dodirna površina između stakla i  $\text{CaCO}_3$  povećava. Smanjeni maseni udio od 1 do 2 %  $\text{CaCO}_3$  dovodi do stvaranja sinterirane staklene ljuske oko homogene unutarnje porozne strukture. Ovo se gubi s masenim udjelom  $\text{CaCO}_3$  od 4 %, odnosno ljuska nije uočena a homogenost je narušena. Efekt stvaranja ljuske posljedica je bržeg raspada  $\text{CaCO}_3$  na površini uzorka gdje se uslijed doticaja s atmosferom u peći stvara niži parcijalni tlak  $\text{CO}_2$ . Plinska faza  $\text{CO}_2$  bježi van iz sustava staklene matrice te utječe na samu kinetiku raspada  $\text{CaCO}_3$ . Navedeni efekt nema utjecaja u unutrašnjosti uzorka gdje su čestice karbonata dobro obavijene staklenom matricom te se na plinsku fazu primjenjuje viši tlak, no s obzirom na dostupnost  $\text{CaCO}_3$  nehomogenost se povećava s povećanjem njegovog udjela uslijed povećanog raspada i stvaranja plina gdje se pore sljepljuju i povezuju u veće. Uzorci s 10 mas %  $\text{CaCO}_3$  ne postižu potpunu sinteriranost staklene matrice koja ne uspijeva zatvoriti sve pore te plin bježi iz sustava uslijed navedenih međusobnih utjecaja te povećanog udjela  $\text{CaCO}_3$ . Osnovni parametar kontrole pjenjenja je sama kinetika reakcija raspada  $\text{CaCO}_3$ . Ukoliko se raspad odvija na temperaturi pri kojoj je staklena matrica potpuno sinterirana u zbijenu strukturu na raspolaganju je dovoljna količina  $\text{CaCO}_3$  za pjenjenje koja može dovesti do nepoželjnih posljedica. Razvijaju se velike količine plina koje razbijaju stijenke pora što u konačnici rezultira nehomogenom strukturom djelomično otvorenih pora. Ukoliko se raspad odvija prije nego se staklena matrica u potpunosti sinterirala i zatvorila većina razvijenog plina izlazi izvan sustava u atmosferu peći te je pjenjenje posljedica smanjenog (preostalog)  $\text{CaCO}_3$  čime se dobivaju zatvorene i homogenije pore. Na temperature raspada utječe veličina čestica

$\text{CaCO}_3$ , pri čemu finije čestice smanjuju temperaturu raspada a samim tim i dostupnost plina što dovodi do poželjne pjenaste mikrostrukture [132].

Proučavanje utjecaja toplinske obrade na fizikalno-mehaničke karakteristike pjenostakla pokazuju da brža toplinska obrada dovodi do poboljšanih čvrstoća i gustoća proizvedeći finiju mikrostrukturu budući da je samo pjenjenje ovisno o temperaturi reakcije raspada i vremenu zadržavanja odnosno raspoloživom vremenu za odvijanje same reakcije. Kratka vremena zadržavanja proizvode zadovoljavajuće mikrostrukture s obzirom da duljim vremenom zadržavanja stijenke pora pucaju rezultirajući nehomogenim velikim povezanim porama [107].

U sustavima u kojima su korišteni otpadni materijali (pepeo termoelektrana) ustanovljena je ovisnost udjela dodanog pepela sa fizikalno-mehaničkim karakteristikama pjenostaklenog materijala. Količine od 20 do 40 mas. % pepela termoelektrana uspješno su upotrijebljeni za izradu zadovoljavajućih pjenostaklenih materijala. Najpovoljniji udjeli karbonata kao agensa za pjenjenje iznosili su od 0,5 do 2,0 mas. %, na temperaturama toplinske obrade od 800 °C i 850 °C [90,102]. Rezultati ispitivanja pokazali su da manji udio pepela kao i više temperature rezultiraju više tekućom fazom koja je poželjna za pjenjenje, što dovodi do smanjenja gustoće, tlačne čvrstoće i toplinske provodnosti. Pri istoj temperaturi termičke obrade i udjelu pepela, povećanje udjela agensa za pjenjenje dovodi do smanjenja gustoće, tlačne čvrstoće i toplinske provodnosti [90].

Povećanje udjela  $\text{CaCO}_3$  dovodi do povećanja kristalizacije koja posljedično utječe na porast viskoznosti cjelokupnog sustava onemogućujući ekspanziju pora rezultirajući povećanim prividnim gustoćama i tlačnim čvrstoćama. Sama tlačna čvrstoća ovisna je o čvrstoći stijenki pora te ukupnoj unutarnjoj poroznosti [102].

Sustavi za izradu pjenostakla koji se sastoje od pepela otpadnog mulja sa karbonatnim agensima za pjenjenje i otpadnim staklom nisu obrađena u znanstvenoj literaturi, te se u ovom trenutku mogu naći sustavi pjenostakla koji su sačinjeni od pepela termoelektrana ili spalionica komunalnog otpada.

## 2.7. Ekološka prihvatljivost otpadnih materijala

Ispitivanje ekološke prihvatljivosti otpadnih materijala predstavlja određivanje negativnih utjecaja otpadnog materijala na okoliš uslijed njegovog odlaganja ili daljnje uporabe. Takav zahtjev na području Europske unije uključen je u zakonsku regulativu koja je propisana smjernicom 91/689/EEC o opasnom otpadu, prema kojoj treba odrediti osnovna svojstva otpadnog materijala i sastav te njegovo ponašanje uslijed dugoročnog odlaganja [133]. S

obzirom da je proizvodnja otpadnih materijala u konstantnom porastu a izdvojeni otpadni materijali često su nedovoljno obrađeni prije odlaganja, tada njihovo odlaganje može uzrokovati neprihvatljive rizike za zdravlje ljudi i okoliša. Odloženi otpadni materijal može uzrokovati negativne emisije u bilo koju sastavnicu okoliša, bilo izluživanjem određenih štetnih spojeva u vode i tlo ili otpuštanjem otpadnih plinova u atmosferu. Kriteriji karakterizacije opasnih svojstava otpadnih materijala propisani su u četrnaest grupa sa oznakama **H** (eng. *hazardous*), koje se pripisuju otpadnom materijalu nakon što se istom dokaže postojanje nekog od propisanih opasnih svojstava. Opasna svojstva odnose se na porijeklo otpada i prisutnost određenih anorganskih i organskih tvari koje su u propisane smjernicom 91/689/EEC. Otpadni materijal koji predstavlja ili može predstavljati neposredne ili odgođene rizike za jedan ili više sektora okoliša dodjeljuje se oznaka H14 koja označava ekotoksičan otpadni materijal.

Određivanje ekotoksičnosti temelji se na dva pristupa, kemijskom i biološkom, s tim da je kemijsko određivanje zakonski propisano.

Kemijsko određivanje ekotoksičnosti uključuje identificiranje i kvantificiranje kemijskih tvari, no ne uključuje njihove međusobne interakcije, biološku raspoloživost u okolini kao niti njihov utjecaj na okoliš, što takvu informaciju često čini manjkavom u cjelokupnom odnosu spram utjecaja na okoliš [134]. Europskom smjernicom 2008/98/EC [1] proširen je zahtjev za označavanjem opasnog otpada oznakom H15, koja označava otpad sposoban da na bilo koji način nakon zbrinjavanja rezultira drugom tvari kao npr. procjednom vodom (eluatom) a koja posjeduje bilo koje od već navedenih opasnih svojstava. Upravo iz tog razloga istraživanja u području ekotoksičnosti u najvećoj mjeri uključuju provođenje testova izluživanja određenih teških metala propisanih smjernicom: Cd, Cu, Cr, Zn, Fe, Ni, Pb, Ba, As, Hg, Mo, Se i Sb [135]. Broj istraživanja u području krutog otpada zaostalog spaljivanjem u većoj mjeri pokriva područje izluživanja teških metala iz pepela zaostalog iz termoelektrana te spalionica komunalnog otpada i mulja, koji su u znatnoj mjeri opterećeni teškim metalima a količinski predstavljaju značajan udjel u odloženom otpadu [50,56,59,136,137,138]. Izluženi teški metali u značajnoj mjeri negativno utječu na tlo i vodni okoliš površinskih i podzemnih voda, pri čemu dolazi do mogućnosti njihova ulaska u sveukupni hranidbeni lanac od kojih određeni metali, poput žive, olova, kadmija i kroma, posjeduju visoku toksičnost već kod vrlo niskih koncentracija [139]. Uvjeti odlaganja otpadnog materijala propisani su graničnim vrijednostima metala u eluatu prema direktivi 2003/33/EC od 19.10.2002. [135, 59] te predstavljaju kriterij za svrstavanje otpadnog materijala na odgovarajuće odlagalište inertnog, neopasnog i opasnog otpada kako je navedeno tablici 8.

**Tablica 8.** Granične vrijednosti parametara u eluatu dobivenim omjerom tekuće/kruće = 10 dm<sup>3</sup>/kg prema kriteriju za odlaganje otpada prema vrsti odlagališta otpada.

parametar	<i>Kriteriji za odlaganje otpada prema vrsti odlagališta otpada</i>		
	<i>inertnog</i>	<i>neopasnog</i>	<i>opasnog</i>
	<b>granična vrijednost parametra u eluatu / (mg/kg s.t.)</b>		
As	0,5	2	25
Ba	20	100	300
Cd	0,04	1	5
Cr	0,5	10	70
Cu	2	50	100
Hg	0,01	0,2	2
Mo	0,5	10	30
Ni	0,4	10	40
Pb	0,5	10	50
Sb	0,06	0,7	5
Se	0,1	0,5	7
Zn	4	50	200
Cl <sup>-</sup>	800	15000	25000
F <sup>-</sup>	10	150	500
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1000	20000	50000
<i>s.t. – suha tvar</i>			

S druge strane biološko određivanje ekotoksičnosti stvara mrežu za određivanje biološki dostupne frakcije otpada koja izaziva toksičnost u kompleksnoj okolišnoj matrici što uključuje određivanje utjecaja svih onečišćujućih tvari u otpadu, uključivo i aditive te njihove antagonističke i sinergističke utjecaje [140]. S obzirom da način provođenja biološkog ispitivanja nije usuglašen, većina ispitivanja proizlazi iz propisa za ispitivanje ekotoksičnosti voda, otpadnih voda te kemikalija a provodi se na zemnim i vodenim mikroorganizmima. Istraživanja su najčešće uključivala provođenje ispitivanja: smanjenja bioluminiscencije bakterije *Vibrio fischeri* ili *Photobacterium phosphoreum*, smanjenje rasta alge *Pseudokirchneriella subcapitata*, koja se nalazi u izvorskim vodama, smanjenje pokretljivosti vodenih buha *Daphnia magna* ili reproducibilnosti *Ceriodaphnia dubia*, smanjenje klijanja zrna salate *Lactuca sativa*, te povećanje smrtnosti gliste *Eisenia fetida*, čime oni predstavljaju organizme na različitim stupnjevima lanca prehrane [141].

Kombinirani pristup ekotoksikološkog određivanja u istraživanjima, kojim bi se dobila potpuniji uvid toksičnog djelovanja otpadnog materijala, do sada nije zastupljen u većem broju,

te se može pronaći u tek nekoliko radova u kojima su korištene normirane metode izluživanja teških metala iz otpada te utjecaj tih eluata na pokretljivost, stupanj smrtnosti te bioluminiscenciju određenih vrsta živih mikroorganizama prema protokolima za određivanje ekotoksičnosti kemikalija i otpadnih voda [142-145]. Budući da preživljavanje mikroorganizama u onečišćenom okolišu ovisi o nizu intrinzičkih biokemijskih i strukturnih svojstava, fizioloških i genetskih prilagodbi te okolišne modifikacije metalnih vrsta [146] mikroorganizmi mogu razviti različite vrste otpornosti na djelovanje teških metala, pri čemu dolazi do moguće selekcije vrsta a samim tim i do razvoja otpornosti na antibiotike [146-148].

## 2.8. Ispitivanje antibakterijske aktivnosti na *Acinetobacter baumannii*

Povećana i često neprimjerena uporaba antibiotika ubrzava pojavljivanje i širenje bakterija rezistentnih na antibiotike. U posljednja dva desetljeća istraživanja antibakterijske aktivnosti antibiotika te komercijalnih i alternativnih dezinficijensa provode se na bolničkim patogenima. Jedan od vodećih bolničkih patogena je gram-negativna vrsta bakterije *Acinetobacter baumannii*. Osim epidemija u bolničkom okruženju, *A. baumannii* je uzročnik sporadičnih izvanbolničkih humanih infekcija [149] te infekcija u veterinarskoj klinici [150] Klinički značaj *A. baumannii*, a samim tim i značaj vezanih istraživačkih radova, leži u činjenici da *A. baumannii* vrlo brzo razvija otpornost na različite antibiotike [151], što rezultira izolatima koji pokazuju višestruku, pa čak i sveopću rezistenciju na antibiotike (*engl. Multidrug-resistant MDR; Pandrug-resistant PDR*) [152].

Razvoj rezistencije na skupinu karbapenemskih antibiotika zabrinjavajući je kako u svijetu tako i u Hrvatskoj.

Rezistencija na karbapeneme u kliničkih izolata *A. baumannii* vrlo je česta u Hrvatskoj te je drastično porasla od 10 % u 2008. do 87 % u 2015. godini [153,154,155]. S obzirom da se u zadnjih sedam godina bilježi prisutnost klinički relevantnih *A. baumannii* u okolišu izvan bolničkih centara [156,157]; kao posljedica visoke otpornosti na dezinficijense, teške metale i antibiotike, te nedovoljno tretiranje bolničkih voda prije ispusta u kanalizacijski sustav, proučavanje sastava bolničkih voda te njihova obrada na UPOV-u u novije vrijeme predstavljaju glavni interes istraživača s ciljem kontrole i smanjenja prijenosa *A. baumannii* u okoliš [158,159]. Kao glavni izvor prijenosa *A. baumannii* iz kliničkih sredina detektirane su otpadne vode bolnica koje nisu obrađene prije ispusta u kanalizacijski sustav [160].

*Hrenović et al., 2014* [155] proveli su ispitivanje minimalnih inhibitornih koncentracija (*MIK*) određenih antibiotika na izolatima *A. baumannii* koji su izdvojeni iz efluenta otpadne

vode s Centralnog uređaja za pročišćavanje otpadnih voda Grada Zagreba (CUPOVZ), pri čemu je ustanovljena prisutnost *MDR* izolata *A. baumannii* kao što je prikazano u tablici 9 [155]. S obzirom da su takvi izolati *A. baumannii* u okolišu zabilježeni tek sporadično [161], pri čemu su uglavnom osjetljivi na antibiotike [155], može se pretpostaviti da navedeni *MDR* izolati u okolišu ukazuju na neobrađene otpadne vode bolnica kao vjerojatan izvor *A. baumannii* [155].

**Tablica 9.** Minimalne inhibitorne koncentracije ispitanih antibiotika<sup>a</sup> prema izolatima *A. baumannii* koji su izdvojeni iz efluenta (EF) otpadne vode sa CUPOVZ prema ref. [155].

Izolat	MIC vrijednost antibiotika ( $mg/dm^3$ )								
	MEM	IPM	LVX	CIP	TOB	GEN	AMK	SXT	CST
EF1	>16 <sup>R</sup>	>16 <sup>R</sup>	4 <sup>R</sup>	4 <sup>R</sup>	>16 <sup>R</sup>	>16 <sup>R</sup>	4	20	0.50
EF2	>16 <sup>R</sup>	>16 <sup>R</sup>	4 <sup>R</sup>	8 <sup>R</sup>	8 <sup>R</sup>	8 <sup>R</sup>	4	20	0.25
EF3	>16 <sup>R</sup>	>16 <sup>R</sup>	>8 <sup>R</sup>	4 <sup>R</sup>	4 <sup>R</sup>	>16 <sup>R</sup>	4	20	0.50
EF4	>32 <sup>R</sup>	>32 <sup>R</sup>	>8 <sup>R</sup>	4 <sup>R</sup>	>16 <sup>R</sup>	>16 <sup>R</sup>	16 <sup>R</sup>	32	0.75
EF5	>16 <sup>R</sup>	>16 <sup>R</sup>	>8 <sup>R</sup>	4 <sup>R</sup>	>16 <sup>R</sup>	>16 <sup>R</sup>	32 <sup>R</sup>	32	0.50
EF6	>16 <sup>R</sup>	>16 <sup>R</sup>	>8 <sup>R</sup>	4 <sup>R</sup>	>16 <sup>R</sup>	>16 <sup>R</sup>	64 <sup>R</sup>	32	0.50

<sup>a</sup> - antibiotici: MEM, meropenem; IPM, imipenem; LVX, levofloxacin; CIP, ciprofloksacin; TOB, tobramycin; GEN, gentamicin; AMK, amikacin; SXT, trimethoprim-sulfamethoxazole; CST, colistin.  
R - rezistentnost prema EUCAST kriteriju

Ispitivanje utjecaja tehnoloških uvjeta pročišćavanja otpadne vode na UPOV-u na prisutnost i preživljavanje *A. baumannii* u efluentu obrađene otpadne vode kao i biomasi otpadnog mulja koji se kao značajni produkti izdvajaju sa UPOV-a, predstavlja nove izazove u istraživanju sprječavanja emisije *A. baumannii* u okoliš [162,163]. Također, ispitivanje antibakterijske aktivnosti poroznih materijala na *A. baumannii* predstavlja inovativan smjer ispitivanja ekološke prihvatljivosti koji objedinjuje ispitivanje mogućnosti uporabe određenih poroznih materijala u svrhe alternativnih dezinficijensa tijekom pročišćavanja otpadnih voda, kao i mogućnosti određivanja stabilnosti materijala tijekom njegovog naknadnog odlaganja na odlagališta na kojima se često nalazi i infektivan otpad [162].

### 3.0. MATERIJALI I METODE

#### 3.1. Sirovine korištene za izradu pjenostakla

Uzorci pjenostakla pripremljeni su korištenjem otpadnih sirovina i to: pepela otpadnog mulja, otpadnog ambalažnog stakla i otpadnog vapnenca. Svaka sirovina dobivena je fizikalno-mehaničkom obradom početnih otpadnih materijala, koji su izdvojeni iz zasebnog toka otpadnog materijala prije njegova odlaganja.

S obzirom na tok nastanka pepela otpadnog mulja te navedene ciljeve istraživanja ove disertacije, koji pored temeljnog cilja umiješavanja što veće količine pepela otpadnog mulja tijekom sinteze pjenostakla uključuje i određivanja porijekla i prijenosa onečišćenja bitnih za problematiku otpadnog mulja, provedene su kemijske analize otpadnog mulja, komunalne otpadne vode iz koje je otpadni mulj izdvojen te pepela otpadnog mulja.

Za provođenje ispitivanja antibakterijske aktivnosti pjenostakla na karbapenem-rezistentnu bakteriju (CRBP) *Acinetobacter baumannii* iz efluenta komunalne otpadne vode s Centralnog uređaja za pročišćavanje otpadnih voda grada Zagreba CUPOVZ provedena je mikrobiološka analiza, kojom se odredila prisutnost, brojnost te prevalencija CRBP spram ukupnih heterotrofnih bakterija, te izdvojio uzorak u kojem je *A. baumannii* pokazao prevalenciju. Kako bi se ustanovilo da li izolat preživljava duže od vremena trajanja cjelokupnog tehnološkog procesa pročišćavanja otpadne vode na CUPOVZ, pri čemu bi isti predstavljao opasnost za okoliš, ispitano je vrijeme preživljavanja i pripadajuća brojnost bakterija u periodu od 50 dana. Mikrobiološka analiza promatrana je u ovisnosti o osnovnim fizikalno-kemijskim pokazateljima otpadnih voda.

##### 3.1.1. Otpadni mulj i efluent otpadne vode s CUPOVZ-a

Komunalne otpadne vode grada Zagreba koje se neobrađene sustavom odvodnje dovode u obliku influenta na CUPOVZ kapaciteta 1,2 milijun ekvivalent stanovnika predstavljaju mješavinu otpadnih voda kućanstava, uslužnih djelatnosti, bolnica, industrije te promjenjivog udjela oborinskih voda. Sam proces pročišćavanja komunalne otpadne vode uključuje jedno-stupanjski biološki postupak aktivnog mulja pri čemu dolazi do razgradnje biološki razgradivih onečišćenja sadržanih u otpadnoj vodi. Onečišćenja koja se ne razgrade biološkim postupkom aktivnog mulja akumuliraju se u samoj masi aktivnog mulja koja se kontinuirano, u određenoj količini kao otpadni aktivni mulj, izdvaja iz procesa pročišćavanja otpadne vode. Otpadni

aktivni mulj dodatno se biološki obrađuje postupkom mezofilne anaerobne digestije uz dodatak  $\text{FeCl}_3$ . Tijekom postupka anaerobne digestije kontinuirano se iz procesa izdvaja određena količina anaerobno digestiranog mulja kojemu se strojno, uz dodatak polimera za dehidriranje, izdvoji višak vode čime mulj postaje pogodan za daljnje rukovanje te predstavlja otpadni materijal pod nazivom muljevi od pročišćavanja urbanih otpadnih voda odnosno *otpadni mulj*. Obrađena otpadna voda u obliku *efluenta* ispušta se sa CUPOVZ odvodnim kanalom kojim se odvodi do recipijenta rijeke Save.

### 3.1.2. Pepeo otpadnog mulja

Pepeo otpadnog mulja nastao je spaljivanjem anaerobno digestiranog i dehidriranog otpadnog mulja s Centralnog uređaja za pročišćavanje komunalnih otpadnih voda Grada Zagreba (CUPOVZ) koji je prikupljan tijekom 2014. godine u određenoj količini na mjesečnoj osnovi. Otpadni mulj termički je obrađen u peći za žarenje (Nabertherm L5/11/B170) kako bi se dobio pepeo otpadnog mulja. Termička obrada provedena je zagrijavanjem u trajanju od 1 h do temperature od 550 °C, te žarenjem uzorka u trajanju od 2 h na temperaturi od 550 °C. Prikupljeni pepeo otpadnog mulja koji je zaostao nakon žarenja homogeniziran je suhim miješanjem automatskim dispencerom u trajanju od 5 min. Pepeo otpadnog mulja označen je oznakom C.

### 3.1.3. Otpadno staklo

Otpadna staklena ambalaža u obliku staklenih boca izdvojena je iz komunalnog otpada tijekom 2014. godine. Kako bi se uklonile zaostale nečistoće, staklene boce oprane su vodovodnom vodom i osušene u sušioniku (Memmert UFP 500) na 105 °C, nakon čega su ručno smrvljene u stakleni krš. Prikupljeni stakleni krš samljeven je u kugličnom mlinu u trajanju od 6 h kako bi se dobila homogena praškasta sirovina otpadnog stakla koja je označena oznakom S. Kuglični mlin promjera 220 mm i visine 240 mm napunjen je čeličnim kuglicama do 1/4 volumena i to sa 20 komada promjera 27 mm te 10 komada promjera 36 mm. Mljevenje je podešeno na 45 okretaja u minuti. Količina staklenog krša po šarži mljevenja volumenski je iznosila oko 1/3 volumena mlina napunjenog čeličnim kuglicama. Homogenizirana i samljevena sirovina otpadnog stakla frakcionirana je prosijavanjem preko seta sita veličine oka od 71  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$  i 500  $\mu\text{m}$ , čime su se izdvojile odgovarajuće frakcije kao ostaci na pojedinom situ: 0-71  $\mu\text{m}$ , 71-100  $\mu\text{m}$  i 100-500  $\mu\text{m}$ .



#### 3.1.4. Otpadni vapnenac

Kao agens za pjenjenje korišten je prah otpadnog vapnenca, nastao tijekom otprašivanja mlinova za mljevenje kamena vapnenca u proizvodnji vapna u tvrtki GIRK „Kalun“ d.d. Sirovina za proizvodnju živog vapna u pogonu tvrtke GIRK Kalun d.d. je vapnenac koji se doprema iz kamenoloma Lisičnjak. Drobljenjem i klasiranjem kamena vapnenca priprema se frakcija od 40 mm do 120 mm koja predstavlja sirovinu za proizvodnju živog vapna. Otprašivanjem procesa mljevenja u filtrima za obradu zraka dolazi do izdvajanja praškastog vapnenca veličine čestica  $< 125 \mu\text{m}$ . Prikupljeni otpadni vapnenac dodatno je samljeven kugličnim mlinom u trajanju od 6 h kako bi se dobila homogena praškasta sirovina otpadnog vapnenca koja je označena oznakom *P*. Kuglični mlin promjera 220 mm i visine 240 mm napunjen je čeličnim kuglicama do 1/4 volumena i to sa 20 komada promjera 27 mm te 10 komada promjera 36 mm. Mljevenje je podešeno na 45 okretaja u minuti. Količina otpadnog vapnenca po šarži mljevenja volumenski je iznosila oko 1/3 volumena mlina napunjenog čeličnim kuglicama. Homogenizirana sirovina otpadnog vapnenca prosijana je preko seta sita veličine mrežice od 71  $\mu\text{m}$  i 100  $\mu\text{m}$ , kako bi se izdvojile frakcije kao ostaci na pojedinom situ: 0-71  $\mu\text{m}$  i 71-100  $\mu\text{m}$ .

#### 3.2. Priprema uzoraka pjenostakla

Uzorci pjenostakla pripremljeni su iz frakcija 0-71  $\mu\text{m}$  otpadnih sirovina tako da se različita količina praškastog pepela otpadnog mulja dodavala u početnu smjesu konstantnog udjela otpadnog stakla i otpadnog vapnenca. Maseni udjeli sirovina u smjesi za izradu uzoraka pjenostakla prikazani su u tablici 10. Sirovine su homogenizirane mokrim postupkom uz dodatak 96 % etanola kao sredstva za homogenizaciju u količini od oko 25 mas. % smjese, kako bi se izbjeglo izluživanje otpadnih sirovina. Miješanje sirovina obavljalo se ručno u porculanskom tarioniku do isparenja alkohola. Pripravljene sirove smjese pjenostakla osušene su u sušioniku (Memmert UFP 500) na temperaturi od 80 °C u trajanju od minimalno 6 h kako bi se uklonio sav zaostali etanol. Svaka homogenizirana sirova smjesa pjenostakla zasebno je prebačena u čelični kalup dimenzija 53 mm x 53 mm kako bi se izradile pločice za termičku obradu sirove smjese pjenostakla. Smjese u kalupu uniaksijalno su tlačene u hidrauličkoj preši silom od 12 t sa zadržkom od 5 min.

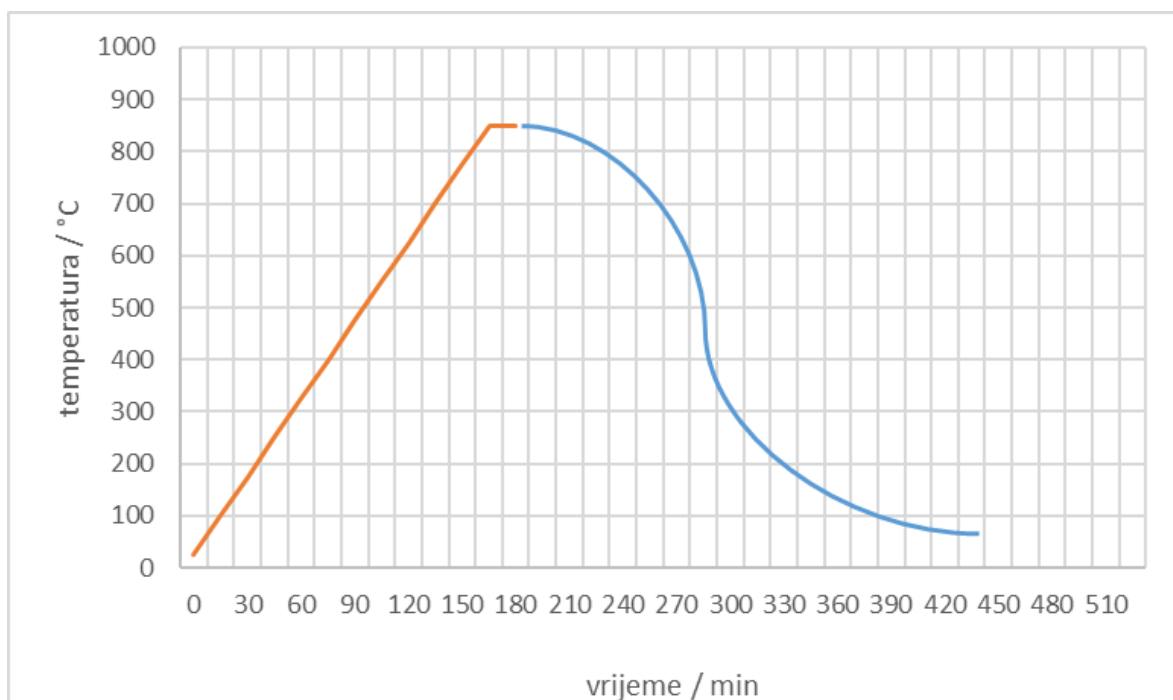
Izrađeno je ukupno osam uzoraka pjenostakla koji su označeni oznakama *SPxCy* prema tablici 10 gdje oznake *x* i *y* predstavljaju odgovarajuće masene udjele. Referentni uzorci pjenostakla pripremljeni su jednakim postupkom miješanjem otpadnog stakla i otpadnog vapnenca s masenim udjelima otpadnog stakla od 99 i 98 % te s masenim udjelima vapnenca od 1 i 2 %. Oznake referentnih materijala su *SP1* i *SP2*.

**Tablica 10.** Maseni udjeli sirovina u smjesi za izradu uzorka pjenostakla sa pripadajućim oznakama.

uzorci pjenostakla*	sirovine		
	otpadno staklo (S)	CaCO <sub>3</sub> (P)	pepel otpadnog mulja (C)
	maseni udio / %		
<b>SP1</b>	99	1	0
<b>SP1C13</b>	86	1	13
<b>SP1C16</b>	83	1	16
<b>SP1C23</b>	76	1	23
<b>SP1C28</b>	71	1	28
<b>SP2</b>	98	2	0
<b>SP2C13</b>	85	2	13
<b>SP2C16</b>	82	2	16
<b>SP2C23</b>	75	2	23
<b>SP2C28</b>	70	2	28

\* uzorci pjenostakla prema oznaci *SPxCy* gdje je *x* maseni udio agensa za pjenjenje a *y* maseni udio pepela otpadnog mulja

Pločice sirovog pjenostakla toplinski su obrađene u električnoj laboratorijskoj peći (Nabertherm L5/11/B170), pri čemu su se faze zagrijavanja i sinteriranja odvijale u jednostupanjskom procesu brzinom zagrijavanja od 5 °C/min do temperature od 850 °C uz zadržku od 15 min na vršnoj temperaturi (5/850/15). Nakon toga uslijedilo je kontinuirano hlađenje do sobne temperature brzinom hlađenja same peći. Grafički prikaz termičke obrade sirove smjese pjenostakla prikazan je na slici 5.



**Slika 5.** Shema toplinske obrade sirove smjese pjenostakla

( — zagrijavanje, — hlađenje).

### 3.3. Metode i uvjeti karakterizacije polaznih sirovina i uzoraka pjenostakla

#### 3.3.1. Fizikalno-kemijska analiza otpadne vode sa CUPOVZ

Kompozitni uzorci neobrađene (influent) i obrađene komunalne otpadne vode (efluent) koji su, automatskim kompozitnim uzorkivačem proporcionalno 24 h protoku, prikupljeni tijekom 2014. godine na CUPOVZ-u analizirani su na osnovne fizikalno-kemijske pokazatelje otpadnih voda te udjele značajnih teških metala koji su propisani i u otpadnim vodama i u otpadnom mulju. Analiza osnovnih pokazatelja uključivala je ispitivanje: ukupne suspendirane tvari (TS<sub>0</sub>); kemijsku potrošnju kisika (KPK) i biokemijsku potrošnju kisika nakon pet dana (BPK<sub>5</sub>); ukupni dušik (TN) i ukupni fosfor (TP) te temperaturu i otopljeni kisik. TSo određene su standardnim metodama za ispitivanje voda i otpadnih voda (APHA , AWWA, WEF) [164] dok su KPK, BPK<sub>5</sub>, TN i TP određeni pomoću komercijalnih kitova (LCK Hach Lange) te izmjereni spektrofotometrijski na spektrofotometru Hach Lange DR 2800. Vrijednosti temperature određene su direktno on-line sondom a zasićenost kisikom pomoću prijenosne

digitalne optičke sonde WTW Multimetar 9430. Analiza određenih metala uključivala je ispitivanje udjela ukupnog kroma, bakra, cinka, nikla, željeza, olova te mangana. Udjeli metala određeni su prema standardnoj metodi HRN EN ISO 11885:2010 (ISO 11885:2007) [165] te određeni metodom spektrometrije optičke emisije induktivnom spregnutom plazmom na spektrometru SHIMADZU ICPE-9820.

### 3.3.2. Mikrobiološka analiza otpadne vode sa CUPOVZ

Tijekom 2014. godine provedeno je desetomjesečno mikrobiološko ispitivanje komunalne otpadne vode s ciljem određivanja brojnosti CRBP otpornih bakterija, te njihove prevalencije spram ukupnih heterotrofnih bakterija u ovisnosti o osnovnim fizikalno-kemijskim pokazateljima otpadnih voda. Unutar CRBP zasebno je određen izolat *A. baumannii*.

Kompozitni uzorci neobrađene (influent) i obrađene komunalne otpadne vode (efluent) koji su proporcionalni 24 h protoku uzorkovani su automatskim kompozitnim uzorkivačem, te su aseptički izuzeti u staklene sterilne boce od 1 dm<sup>3</sup>. Analiza je provedena u roku od 2 h od uzorkovanja.

Uzorci otpadne vode koncentrirani su na sterilnom membranskom filteru papiru otvora pora < 0,45 µm u triplikatu prije i poslije razrjeđenja u peptonskoj vodi. Aerobni rast ukupnih heterotrofnih bakterija napravljen je, nakon inkubacije na hranjivoj podlozi Nutrient agar (Biolife) u trajanju od 72 h pri 22 °C, u skladu sa standardnim metodama za ispitivanje voda i otpadnih voda [164]. Karbapenem rezistentne bakterije (CRBP) određene su nakon inkubacije pri 42 °C, u trajanju od 48 h, na hranjivoj podlozi CHROMagar Acinetobacter nadopunjenoj sa CR102 (CHROMagar), koja dopušta rast karbapenem rezistentnih izolata. Inkubacija pri 42 °C suzbija rast okolišnih autohtonih vrsta s intrinzičnom otpornosti na karbapeneme. Određene morfološki različite kolonije CRBP, poput *A. baumannii*, ponovno su uzgojene na hranjivoj podlozi CHROMagar Acinetobacter nadopunjenoj sa CR102 (CHROMagar) inkubacijom pri 42 °C u trajanju od 24 h.

Broj bakterijskih stanica određen je, u triplikatu decimalnim razrjeđenjem 1 cm<sup>3</sup> uzorka u 0,05 M NaCl, na hranjivoj podlozi Nutrient agar (BioLife) nakon inkubacije pri 42 °C u trajanju od 24 h, kao broj jedinica koje formiraju kolonije (*eng. Colony Forming Units – CFU*) po 1 cm<sup>3</sup> suspenzije. Broj *CFU* logaritamski je transformiran te je prikazan kao log CFU/cm<sup>3</sup>, dok je prevalencija CRBP bakterija nad ukupnim heterotrofima određena računski:

(3.1.)

$$\frac{\log \text{CFU/cm}^3_{\text{CRBP otporne}}}{\log \text{CFU/cm}^3_{\text{heterotrofi}}} \times 100 [\%]$$

gdje je:

$\log \text{CFU/cm}^3_{\text{CRBP otporne}}$  – log vrijednost brojnosti bakterija otpornih na CRBP,  
 $\log \text{CFU/cm}^3_{\text{heterotrofi}}$  – log vrijednost brojnosti ukupnih heterotrofnih bakterija,

Postotak smanjenja broja bakterija određena izračunom:

(3.2.)

$$\frac{\log \text{CFU/cm}^3_{\text{influent}} - \log \text{CFU/cm}^3_{\text{effluent}}}{\log \text{CFU/cm}^3_{\text{influent}}} \times 100 [\%]$$

gdje je:

$\log \text{CFU/cm}^3_{\text{influent}}$  – log vrijednost brojnosti bakterija u influentu,  
 $\log \text{CFU/cm}^3_{\text{effluent}}$  – log vrijednost brojnosti bakterija u efluentu.

### 3.3.3. Vrijeme preživljavanja izolata *Acinetobacter baumannii* u efluentu

Preživljavanje izolata *Acinetobacter baumannii* koji je izuzet 16.04.2014. iz efluenta otpadne vode sa CUPOVZ kao uzorak EF2 praćeno je određivanjem brojnosti bakterija (izražene kao  $\log \text{CFU/cm}^3$ ) u periodu od 50 dana. Otpadnu vodu predstavljao je uzorak steriliziranog efluenta koji je izuzet 28.10.2014. Sterilizacija otpadne vode obavljena je autoklaviranjem uzorka od  $200 \text{ cm}^3$  pri  $121 \text{ }^\circ\text{C}$  u trajanju od 20 min koji je prethodno filtriran preko membranskog filtra veličine pora od  $0,45 \text{ }\mu\text{m}$  u Schottovu bocu. Izolat *A. baumannii* uzgojen je na hranjivoj podlozi CHROMagar *Acinetobacter* inkubacijom pri  $42 \text{ }^\circ\text{C}$  u trajanju od 24 h. Biomasa je vorteksirana u sterilnoj  $0,05 \text{ M NaCl}$  te je  $1 \text{ cm}^3$  inokuliran u pripremljeni sterilni uzorak otpadne vode. Bocama je preko sterilnog čepa a otvorom osigurana aeracija uzorka pomoću filtriranog zraka s protokom od  $1 \text{ dm}^3/\text{min}$ . Uzorci su tijekom 50 dana kontinuirano miješani brzinom od 120 okretaja po minuti tijekom inkubacije u termostatu Memmert IPP400 na  $16,7 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$  što odgovara temperaturi efluenta pri izuzimanju uzorka sa CUPOVZ-a. Gubitak volumena uslijed isparavanja nadoknađivan je sterilnom  $0,05 \text{ M NaCl}$ .

Broj bakterijskih stanica određen je na način koji je opisan u poglavlju 3.3.2. kao CFU koji je logaritamski transformiran i prikazan kao  $\log \text{CFU/cm}^3$ .

#### 3.3.4. Karakterizacija otpadnog mulja, njegovog pepela sa CUPOVZ i otpadnog stakla

Fizikalno-kemijske karakteristike kao i udjeli teških metala otpadnog mulja, njegovog pepela sa CUPOVZ-a i otpadnog stakla provedene su na uzorcima koji su izuzeti tijekom 2014. godine u pravilnim vremenskim intervalima sa CUPOVZ-a. Analize otpadnog mulja i njegovog pepela rađene su uzimajući u obzir Pravilnik o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 038/2008) odnosno u skladu sa direktivom Vijeća Europske zajednice 86/278/EEZ od 12. lipnja 1986. o zaštiti okoliša, posebno tla, kod uporabe mulja iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda u poljoprivredi [43]. Fizikalno-kemijske karakteristike koje navedeni zakonski propisi određuju odnose se uglavnom na teške metale, nutrijente (ugljik, dušik i fosfor) te ogrjevne vrijednosti i suhe tvari muljeva. Uzimajući u obzir direktivu [43] te značajne metale određivane prema literaturi, u otpadnom mulju i njegovom pepelu određeni su udjeli Cr, Cd, Pb, Hg, Mo, As, Co, Cu, Ni i Zn, sukladno normi za karakterizaciju otpada HRN EN 13657:2008 [166], te drugih značajnih elemenata. Procedura ekstrakcije uključuje digestiju od 0,2 do 0,5 g uzorka pomiješanog sa 6  $\text{cm}^3$  HCl i 2  $\text{cm}^3$  HNO<sub>3</sub> mikrovalovima pomoću peći CEM Mars 5, sa snagom od 400 W do 1200 W u zatvorenom sustavu. Nakon digestije, ostatak se pomiješa sa 100  $\text{cm}^3$  deionizirane vode i filtrira preko filter papira veličine pora od 0,45  $\mu\text{m}$ . Metali sadržani u filtratu, pri vlastitoj pH-vrijednosti određeni su metodom HRN EN ISO 11885:2010 (ISO 11885:2007) [165] pomoću spektrometrije optičke emisije induktivnom spregnutom plazmom na spektrometru SHIMADZU ICPE-9820.

Otpadni mulj sadržavao je znatan udio nutrijenata u suhoj tvari koji su iznosili 20,06 mas. % za ukupan organski ugljik, 2,66 mas. % za ukupni dušik te 2,47 mas. % za ukupni fosfor. Iako je otpadni mulj sadržavao suhu tvar u prosjeku od 34,20 mas. %, donja ogrjevna vrijednost osušenog uzorka iznosila je u prosjeku 6818 kJ/kg.

Kemijski sastav oksida pepela otpadnog mulja sa CUPOVZ-a i otpadnog stakla rađen je prema normi HRN EN ISO 11885:2010 (ISO 11885:2007) [165] nakon mikrovalne razgradnje uzorka u koncentriranim kiselinama (HCl, HNO<sub>3</sub>, HF).

### 3.3.5. Simultana diferencijalna pretražna kalorimetrija i termo gravimetrijska analiza, (DSC-TGA)

Ponašanje sirovina tijekom procesa termičke obrade praćeno je simultano diferencijalno toplinskom (DSC modul) i termo gravimetrijskom analizom (DSC-TGA). Mjerenja su provedena na instrumentu tvrtke „Netzsch“ STA 409 u konstantnoj struji sintetskog zraka od  $30 \text{ cm}^3/\text{min}$  i brzinom grijanja od  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### 3.3.6. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Mineralni fazni sastav sirovina kao i pripremljenih uzoraka pjenostakla određeni su rendgenskom difrakcijskom analizom pomoću X-ray difraktometra XRD-6000 tvrtke Shimadzu. Uređaj je opremljen rendgenskom cijevi koja generira  $\text{CuK}\alpha$  zraćenje pri uvjetima rada od 40 kV i 30 mA. XRD difraktogrami snimani su u rasponu kutova od  $5^\circ < 2\theta < 70^\circ$  s korakom od  $0,02^\circ$  i vremenom zadržavanja od 4 s po koraku. Identifikacija kristalnih faza provedena je usporedbom snimljenih XRD difraktograma s podacima iz baze podataka Internacionalnog centra za difrakcijske podatke (International Centre for Diffraction Data - *ICDD*) koristeći kartice.

### 3.3.7. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Morfologija uzoraka kao i mikroanaliza faza praćena je pretražnom elektronskom mikroskopijom upotrebom mikroskopa tvrtke TESCAN VEGA TS5136LS u kombinaciji sa mikro probnom analizom disperzije energija rendgenskog spektra (EDS) tvrtke Oxford INCA X-sight pri naponu od 20 kV. Uzorci su prethodno naparivani zlatom kako bi bili vodljivi i kako bi se postigla bolja kvaliteta mikro snimaka.

### 3.3.8. Određivanje mehaničkih svojstava pjenostakla

Od mehaničkih svojstava pripremljenog pjenostakla određivana je tlačna čvrstoća i Youngov modul elastičnosti. Određivanje tlačne čvrstoće uzoraka pjenostakla provedeno je uporabom univerzalnog statičkog ispitnog stroja Zwick/Roell Z600E sa senzorom za mjerenje pomaka i senzorom za mjerenje sile kapaciteta 50 kN (oba senzora su klase 1). Uvjeti ispitivanja prilagođeni su onima propisanim u normi za ispitivanje betona (HRN EN 12390-3) [167] čime su primijenjeni stroži uvjeti ispitivanja kojima se pjenostaklo tretira kao kompozitni neporozni

materijal. Ispitivanje je provedeno kontrolom pomaka uz prirast opterećenja brzinom od 0,5 mm/min, čime je postignut dozvoljeni prirast naprezanja od oko 0,4 do 0,6 MPa/s. Ispitivanja su rađena u ponavljanjima od po 10 uzoraka prizmatičnog (dimenzije prizmi orijentaciono) oblika dimenzija okomitih rubova od približno 25 mm, koji su izrezani iz pločica pjenostakla ručnom kružnom pilom i poravnati brušenjem pomoću brusnog papira. Ispitivanje tlačne čvrstoće se provodilo do vrijednosti nakon koje uzorak više nije mogao preuzeti opterećenje.

Iz ispitivanja tlačne čvrstoće izračunat je prividni Youngov modul elastičnosti ( $E_{pr}$ ) kako bi se napravila usporedba sa komercijalnim građevinskim materijalima. Youngov modul elastičnosti predstavlja mjeru krutosti materijala i jednak je omjeru tlačnog naprezanja i odgovarajuće relativne deformacije u linearnom dijelu dijagrama naprezanja. Određuje se računski prema jednadžbi:

(3.3.)

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \text{ [MPa]}$$

gdje je:

$E$  - Youngov modul elastičnosti (MPa)

$\sigma$  – naprezanje u uzorku (MPa)

$\varepsilon$  – relativna deformacija

Samo naprezanje određeno je omjerom sile koja je primjenjena na površinu ispitnog uzorka prema jednadžbi:

(3.4.)

$$\sigma = \frac{F}{A} \text{ [N/mm}^2\text{]}$$

gdje je:

$F$  - primjenjena sila na uzorak (N)

$A$  - tlačena površina uzorka ( $\text{mm}^2$ )

dok normalno naprezanje odgovara nastaloj relativnoj deformaciji ( $\varepsilon$ ) koja je omjer skraćivanja uzorka ili smanjenja njegove duljine (visine) određeno prema jednaždbi:



(3.5.)

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$$

gdje je:

$\Delta L$  - produljuje (skupljanja) uzorka (mm)

$L_0$  - početna duljina (visina) uzorka (mm)

S obzirom da se Youngov modul elastičnosti veže za karakteristike krutih neporoznih materijala, oznaka prividnog vezuje se uz poroznu strukturu ispitivanog pjenostaklenog materijala.

### 3.3.9. Mjerenje vodoupojnosti pjenostakla

Mjerenje vodoupojnosti uzoraka provedeno je primjenom norme za ispitivanje mortova za zide (HRN EN 1015-18) [168] koja se odnosi na građevinske proizvode. Norma propisuje određivanje vodoupojnosti uranjanjem uzorka otvorenom stranom koja je nastala nakon određivanja savojne čvrstoće na prizmama veličine 160 mm x 40 mm x 40 mm. Kako su uzorci pjenostakla pripremljeni u obliku manjih prizmi ispitivanje je provedeno uranjanjem veće površine uzorka koja je otvorena brušenjem ručnom kružnom pilom. Pri tome su se dobile površine veličine od oko 29 cm<sup>2</sup>. Prije uranjanja uzorcima su zaštićeni rubovi silikonskim premazom. Mjerenje koje je provedeno na tri uzorka za svaku smjesu pjenostakla uključivalo je određivanje mase uzorka uronjenog u vodu nakon 10 min, 90 min te 24 h. Vodoupojnost uzoraka određena je formulom:

(3.6.)

$$w = (m_2 - m_1)/(A \times \sqrt{t}) \text{ [kg/m}^2\text{min}^{0,5}\text{]}$$

gdje je:

$w$  – vodoupojnost uzorka (kg/(m<sup>2</sup>min<sup>0,5</sup>))

$m_1$  – masa uzorka nakon 10 minuta (kg)

$m_2$  – masa uzorka nakon 90 minuta (kg)

$A$  – površina uzorka (m<sup>2</sup>)

$t$  – vrijeme uronjenosti (min/h).

### 3.3.10. Određivanje poroznosti pjenostakla

Poroznost uzoraka ( $P$ ) pjenostakla izračunata je indirektno preko određivanja prividne ( $\rho_p$ ) i stvarne ( $\rho_s$ ) gustoće uzoraka prema formuli:

(3.7.)

$$P = \left(1 - \frac{\rho_p}{\rho_s}\right) \times 100 [\%]$$

Prividna gustoća ( $\rho_p$ ) određena je mjerenjem dimenzija prizmatičnih uzoraka pripremljenih obradom većih uzoraka pjenostakla, te određivanjem mase mjerenih uzoraka. Izračun gustoće temeljio se na formuli:

(3.8.)

$$\rho_p = \frac{m}{V} [\text{g/cm}^3]$$

gdje je:

$\rho_p$  - prividna gustoća uzorka ( $\text{g/cm}^3$ )

$m$  – masa uzorka (g),

$V$  – volumen uzorka ( $\text{cm}^3$ ).

Stvarna gustoća ( $\rho_s$ ) određena je pomoću piknometra na praškastim uzorcima koji su pripremljeni ručnim mljevenjem u ahatnom tarioniku uzoraka zaostalih nakon testiranja tlačnih čvrstoća. Postupak se temeljio na početnom umjeravanju piknometra određivanjem mase suhog piknometra i mase piknometra s vodom na temperaturi od 23 °C, te naknadnom određivanju mase suhog piknometra sa uzorkom i mase napunjenog piknometra sa uzorkom i vodom. S obzirom da je volumen konstantan izračunata je stvarna gustoća koristeći formulu:

(3.9.)

$$\rho_s = \frac{(m_2 - m_1) \times \rho(\text{H}_2\text{O})}{(m_4 + m_2) - (m_1 + m_3)} [\text{g/cm}^3]$$

gdje su:

$\rho_s$  - stvarna gustoća uzorka ( $\text{g/cm}^3$ )

- $m_1$  – masa suhog piknometra (g)
- $m_2$  – masa piknometra + kruti uzorak (g)
- $m_3$  – masa piknometra + kruti uzorak + voda (g)
- $m_4$  – masa piknometra + voda (g)

### 3.4. Ispitivanje ekološke prihvatljivosti pepela otpadnog mulja i pjenostakla

Ekološka prihvatljivost pepela otpadnog mulja te pripremljenih pjenostakla ispitana je određivanjem udjela teških metala u eluatu izluživanjem te ispitivanjem antibakterijske aktivnosti na okolišni izolat bakterije *A. baumannii* oznake EF2.

#### 3.4.1. Izluživanje teških metala iz pepela otpadnog mulja i pjenostakla

Izluživanje teških metala napravljeno je u skladu s normom za karakterizaciju otpada HRN EN 12457-4:2002 [169] u deioniziranoj vodi kao mediju za ekstrakciju. Izluživanje je provedeno na način da se 100 g uzorka veličine čestica ispod 10 mm miješalo sa 1 dm<sup>3</sup> deionizirane vode tijekom 24 h na sobnoj temperaturi, nakon čega je smjesa profiltrirana preko filter papira veličine pora od 0,45 µm.

Ispitivanje sposobnosti staklene matrice kao medija unutar kojeg su se vezali metali ispitana je izluživanjem istih u zlatotopci kao mediju za ekstrakciju, sukladno normi za karakterizaciju otpada HRN EN 13657 [166]. Procedura ekstrakcije uključuje digestiju od 0,2 do 0,5 g uzorka pomiješanog sa 6 cm<sup>3</sup> HCl i 2 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> mikrovalovima pomoću peći CEM Mars 5, sa snagom od 400W do 1200W u zatvorenom sustavu. Nakon digestije, ostatak se pomiješa sa 100 cm<sup>3</sup> deionizirane vode i filtrira preko filter papira veličine pora od 0,45 µm.

Metali sadržani u filtratu za obje metode, određeni su pomoću spektrometrije optičke emisije induktivnom spregnutom plazmom na spektrometru SHIMADZU ICPE-9820.

#### 3.4.2. Antibakterijska aktivnost pepela otpadnog mulja i pjenostakla

Za određivanje antibakterijske aktivnosti korišten je izolat bakterije *Acinetobacter baumannii* oznake EF2, koji je izdvojen iz efluenta otpadne vode 16.04.2014. sa CUPOVZ. Navedenom izolatu EF2 dokazana višestruka otpornost na antibiotike kako je navedeno u tablici 9 [155], a tijekom određivanja vremena preživljavanja u vodi (poglavlje 3.3.1.2. i 3.3.1.3.) zadržana je brojnost bakterija većom od početne koncentracije.

Ispitivanje antibakterijske aktivnosti provedeno je na uzorcima pjenostakla veličine čestica od 0,125 do 0,250 mm. Također je provedeno ispitivanje na neprosijanom pepelu aktivnog mulja kao promjenjivoj sirovoj komponenti unutar pjenostakla, na isti način kao i za pjenostaklo. Uzorci pjenostakala sterilizirani su u suhom sterilizatoru (Termo-medicinski aparati) na 170 °C u trajanju od 3 h. Izolat bakterije *A. baumannii* uzgojen je na hranjivoj agar podlozi Nutrient agar (BioLife) pri 37 °C u trajanju od 16 h. Izrasla biomasa suspendirana je u komercijalnoj prirodnoj izvorskoj vodi (Jana) koja je prethodno autoklavirana 15 min pri 121 °C. Alikvoti od po 10 cm<sup>3</sup> bakterijske suspenzije prenijeti su u epruvete u koju su dodane masene koncentracije pjenostakala ili pepela aktivnog mulja u rasponu od 3 g/dm<sup>3</sup> do 100 g/dm<sup>3</sup>. Svaki uzorak rađen je u triplicatu, a također je rađena i pozitivna kontrola bez dodatka pjenostakla ili pepela aktivnog mulja. Epruvete su začepljene i inkubirane pri 37 °C tijekom 24 h miješanjem na 170 okretaja po minuti (Biosan). Brojnost *A. baumannii* određena je na početku pokusa te odmah nakon 1 h (kratkoročni učinak) i 24 h (dugoročni učinak) kontakta s pjenostaklom ili pepelom aktivnog mulja. Kako bi se isključila mogućnost imobilizacije bakterija na ispitivane uzorke, suspenzija je prije određivanja broja bakterija vorteksirana 3 min na 45Hz (Kartell), te su uzorci gravitacijski sedimentirani 2 min. Količina supernatanta od 0,01 cm<sup>3</sup> inokulirana je na hranjivi agar. Nakon inkubacije od 24 h pri 42 °C, određena je minimalna inhibitorna koncentracija (MIK) pjenostakla kao najniža koncentracija uzorka koja uzrokuje vidljivu inhibiciju bakterijskog rasta spram pozitivne kontrole. Vrijednosti MIK potvrđene su preko decimalnih razrjeđenja vorteksiranih uzoraka koji su inokulirani na hranjivi agar i inkubirani prema gore navedenom postupku. Svako brojanje kao i smanjenje broja bakterijskih stanica određeno je na način koji je opisan u poglavlju 3.3.2. kao CFU koji je logaritamski transformiran i prikazan kao log CFU/cm<sup>3</sup>. Postotak smanjenja broja bakterija određeno je izračunom:

(3.10.)

$$\frac{\log \text{CFU/cm}^3_{\text{kontrola}} - \log \text{CFU/cm}^3_{\text{uzorak}}}{\log \text{CFU/cm}^3_{\text{kontrola}}} \times 100 [\%]$$

gdje je:

log CFU/cm<sup>3</sup><sub>kontrola</sub> – brojnost bakterija u pozitivnoj kontroli (bez dodatka pjenostakla ili pepela mulja),

log CFU/cm<sup>3</sup><sub>uzorak</sub> – brojnost bakterija u epruveti s dodanim pjenostaklom ili pepelom aktivnog mulja.

Vrijednost pH u epruvetama nakon 24 h kontakta s pjenostaklom ili pepelom aktivnog mulja određena je WTW7110 pH-metrom opremljenim SenTix81 elektrodom. Kako bi se utvrdila imobilizacija bakterijskih stanica na pjenostaklo pri MIK vrijednostima, provedena je SEM analiza. Uzorci pjenostakla nakon 24 h kontakta s bakterijama bez vorteksiranja fiksirani su 4 % otopinom formaldehida tijekom 24 h pri 22 °C, a zatim dehidrirani u seriji etanola (30 -100 %) prije SEM analize (TESCAN VEGA TS5136LS).

Kako bi se ispitaio utjecaj povišene pH-vrijednosti na *A. baumannii*, bakterijska biomasa suspendirana je u autoklaviranoj komercijalnoj prirodnoj izvorskoj vodi. Po 0,1 cm<sup>3</sup> bakterijske suspenzije inokulirano je u triplikatu u epruvete koje su sadržavale po 10 cm<sup>3</sup> autoklavirane komercijalne prirodne vode kojoj je pH-vrijednost podignuta s 1 M NaOH (Kemika). Epruvete su zatvorene i inkubirane pri 37 °C tijekom 24 h i miješanjem na 170 okretaja po minuti. Nakon 24 h inkubacije, u epruvetama su izmjerene konačne vrijednosti pH kako je gore opisano. Brojnost *A. baumannii* kao i smanjenje broja bakterija određen je na način koji je opisan u poglavlju 3.3.1.2. kao CFU koji je logaritamski transformiran i prikazan kao log CFU/cm<sup>3</sup>. Smanjenje broja bakterija određena je izračunom:

(3.11.)

$$\frac{\log \text{CFU/cm}^3_{\text{kontrola}} - \log \text{CFU/cm}^3_{\text{pH}}}{\log \text{CFU/cm}^3_{\text{kontrola}}} \times 100 [\%]$$

gdje je:

$\log \text{CFU/cm}^3_{\text{kontrola}}$  – brojnost bakterija u pozitivnoj kontroli (vlastiti pH prirodne vode)

$\log \text{CFU/cm}^3_{\text{pH}}$  – brojnost bakterija u epruveti s umjetno podešenom vrijednosti pH.

## **4.0 REZULTATI**

### 4.1. Rezultati analize sirovina korištenih za izradu i ispitivanje pjenostakla

#### 4.1.1. Rezultati analize komunalne otpadne vode sa CUPOVZ

Rezultati analiza, koji su provedeni na kompozitnim uzorcima neobrađene (influent) i obrađene (efluent) komunalne otpadne vode sa CUPOVZ-a tijekom 2014. godine, a uključuju osnovne fizikalno-kemijske pokazatelje otpadnih voda te pripadajuću mikrobiološku analizu, prikazani su u tablici 11.

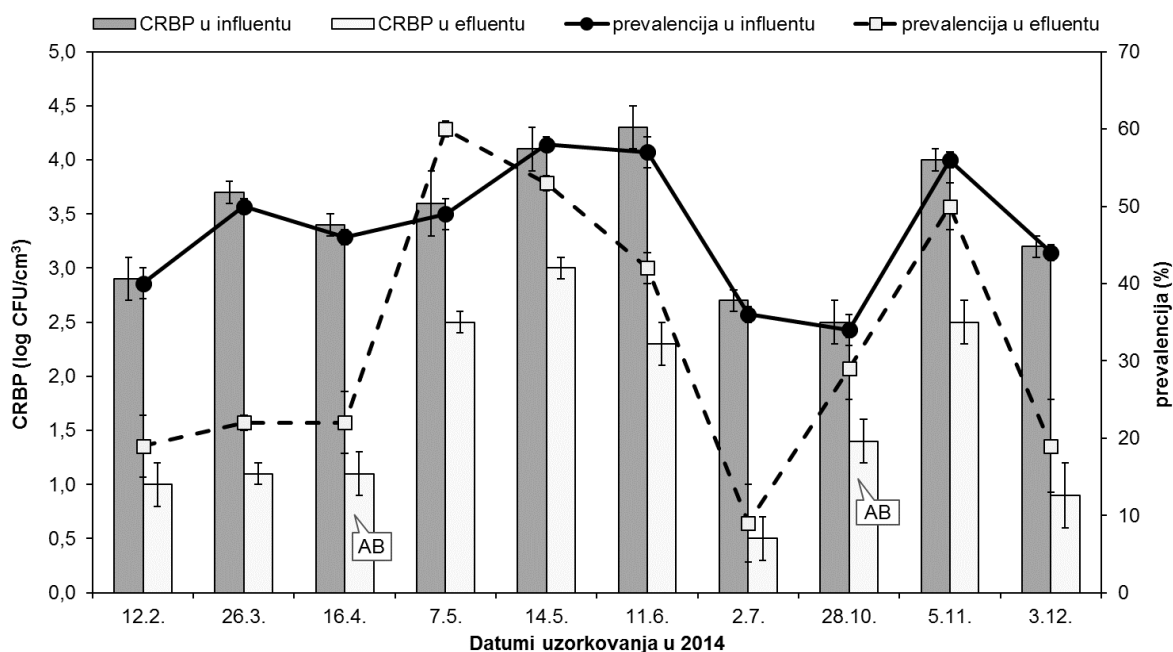
**Tablica 11.** Rezultati mikrobiološkog ispitivanja i fizikalno-kemijskih pokazatelja komunalne otpadne vode s CUPOVZ-u tijekom 2014. godine te uzorka efluenta od 16.04. i 28.10.2014. Prikazane su vrijednosti medijana i standardne devijacije rezultata mjerenja tijekom 10 mjesečnog monitoringa.

uzorak		influent	efluent	smanjenje	efluent	
parametar	jedinica	2014.		%	16.04.2014.	28.10.2014.
otopljeni O <sub>2</sub>	mg/dm <sup>3</sup>	2,37 ± 2,20	8,41 ± 0,80	-256 ± 4 041	8,59	9,54
pH-vrijednost		7,80 ± 0,13	7,80 ± 0,29	1 ± 3	7,73	7,83
T	°C	15,6 ± 2,0	16,9 ± 2,4	-8 ± 3	16,7	16,9
KPK (Cr)	mg/dm <sup>3</sup>	233 ± 62	25 ± 4	90 ± 3	26	24
BPK <sub>5</sub>		99 ± 42	5 ± 1	96 ± 3	3	5
TSo		107 ± 45	5 ± 4	96 ± 4	3,4	1
Ukupni N		31,4 ± 11,9	21,3 ± 3,6	33 ± 16	23,9	20,7
Ukupni P		3,33 ± 1,05	1,41 ± 0,51	59 ± 8	1,94	1,29
THB	log CFU/cm <sup>3</sup>	7,3 ± 0,2	5 ± 0,4	31 ± 6	4,9 ± 0,1	4,8 ± 0,1
CRBP		3,5 ± 0,5	1,3 ± 0,8	54 ± 19	1,1 ± 0,2	1,4 ± 0,2
P.CRBP	%	47 ± 8	26 ± 17	34 ± 30	22 ± 4	29 ± 4

*KPK (Cr) - kemijska potrošnja kisika (mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>)*  
*BPK<sub>5</sub> - biokemijska potrošnja kisika (mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>)*  
*TSo - ukupna suspendirana tvar na 105 °C (mg/dm<sup>3</sup>)*  
*CFU - broj jedinica koje formiraju kolonije*  
*THB - ukupne heterotrofne bakterije (log CFU/cm<sup>3</sup>)*  
*CRBP - karbapenem rezistentne bakterije (log CFU/cm<sup>3</sup>)*  
*P.CRBP - prevalencija CRBP (%)*

Vrijednosti, koje pokazuju blagu promjenjivost tijekom deset mjeseci, ukazuju da je influent otpadne vode bogat nutrijentima te biorazgradiv s obzirom na visok omjer KPK i BPK<sub>5</sub>. Udio CRBP unutar ukupnih heterotrofa iznosi 47 % sa medijanom vrijednosti broja CRBP bakterija u influentu od 3,5 log CFU/cm<sup>3</sup>. Nakon pročišćavanja otpadne vode na CUPOVZ-u koji odgovara drugom stupnju pročišćavanja otpadnih voda, postignute vrijednosti osnovnih pokazatelja otpadnih voda u efluentu u skladu su sa zakonski propisanim ograničenjima te su značajno niže od vrijednosti koje su određene za influent.

Smanjenje brojnosti bakterija, koje za CRBP iznose 54 % također pokazuje i sniženje prevalencije istih nad ukupnim heterotrofima od 34 %. Prevalencija bakterije *A. baumannii* u efluentu otpadne vode zabilježena je uzorcima izuzetima 16.04. i 28.10.2014. kako je i prikazano na slici 6.

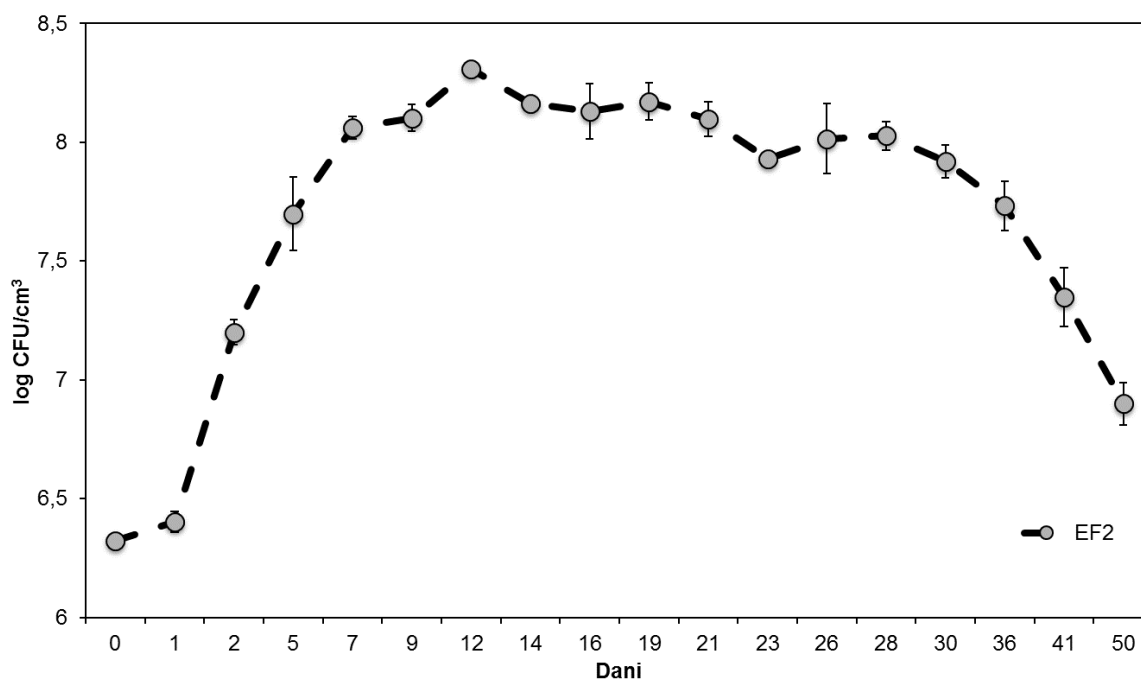


**Slika 6.** Prikaz srednjih vrijednosti i standardnih devijacija brojnosti CRBP te njihove prevalencije unutar ukupnih heterotrofnih bakterija u komunalnoj otpadnoj vodi (influent i efluent) CUPOVZ tijekom 10 mjesечноg monitoringa. Izolati *Acinetobacter baumannii* korišteni u daljnjim pokusima naglašeni su na stupićima kao AB.

Izolatu *A. baumannii* koji je izuzet 16.04.2014. te označen kao EF2 određeno je vrijeme preživljavanja u periodu od 50 dana unutar autoklavirane vode uzorka otpadne vode (efluenta



od 28.10.2014.). Rezultati ispitivanja brojnosti bakterijskih stanica tijekom 50 dana prikazani su na slici 7. Niska koncentracija nutrijenata u autoklaviranoj vodi uzorka otpadne vode zadovoljavala je potrebe za umnažanjem bakterija već nakon 24 h, pri čemu je porast evidentiran do devetog dana. Stacionarni rast zabilježen je u periodu od devetog do tridesetog dana, nakon čega se do pedesetog dana bilježi lagano smanjenje brojnosti bakterija. Određena brojnost bakterija na pedeseti dan pokazuje brojnost izolata *A. baumannii* u iznosu log CFU/cm<sup>3</sup> od 6,89 što je još uvijek oko 9 % više od početnog broja bakterija.



**Slika 7.** Preživljavanje izolata *A. baumannii* oznake EF2 u autoklaviranoj vodi uzorka efluenta od 28.10.2014.

Rezultati analiza koji su provedeni na kompozitnim uzorcima influenta i efluenta komunalne otpadne vode sa CUPOVZ tijekom 2014. godine s ciljem određivanja udjela teških metala koji su karakteristični za otpadne vode i otpadni mulj prikazani su u tablici 12. U otpadnim vodama zabilježena je prisutnost svih ispitivanih metala. Rezultati analize pokazuju da su tijekom pročišćavanja otpadne vode na CUPOVZ, koji odgovara drugom stupnju pročišćavanja otpadnih voda, vrijednosti teških metala u efluentu znatno niže od influenta te da prosječno ukupno smanjenje iznosi iznad 50 %. Najmanje se iz otpadne vode uklanja Zn, sa stupnjem uklanjanja od 37,41 %, a najviše Fe sa stupnjem uklanjanja od 86,93 %.

**Tablica 12.** Srednje vrijednosti koncentracija teških metala u komunalnoj otpadnoj vodi s CUPOVZ tijekom 2014. godine.

parametar	Cr <sub>uk</sub>	Cu	Zn	Ni	Fe	Pb	Mn
uzorak	koncentracija parametra / (mg/dm <sup>3</sup> )						
influent	0,02	0,07	0,15	0,10	0,99	0,01	0,05
efluent	0,01	0,04	0,09	0,06	0,13	< 5·10 <sup>-3</sup>	0,02
<i>smanjenje parametra / %</i>	<b>40,7</b>	<b>50,07</b>	<b>37,41</b>	<b>38,78</b>	<b>86,93</b>	<b>54,54</b>	<b>61,08</b>

#### 4.1.2. Rezultati analize otpadnog mulja sa CUPOVZ

Rezultati analize udjela značajnih metala dani su u tablici 13. Prikazani rezultati, koji se odnose na 12 uzoraka izuzetih tijekom 2014. godine u pravilnim vremenskim intervalima sa CUPOVZ međusobno su pokazali znatne varijacije u sastavu. Stoga su u tablici 13 prikazani rezultati kao raspon minimalne i maksimalne vrijednosti, što je uobičajeno za prikazivanje rezultata nehomogenih parcijalnih uzoraka.

**Tablica 13.** Udio značajnih metala u otpadnom mulju izdvojenom sa CUPOVZ.

Analit	Udio (min–max) / (mg/kg s.t.)
Cr	21,6 – 52,7
Cd	1,6 – 2,0
Pb	49,3 – 153,0
Hg	1,0 – 2,3
Mo	2,2 – 7,0
As	1,5 – 8,4
Co	6,0 – 15,9
Cu	120,0 – 366,0
Ni	22,1 – 53,4
Zn	348,0 – 842,0
<i>s.t. - suha tvar</i>	

#### 4.1.3. Rezultati kemijske analize pepela otpadnog mulja

Dehidrirani otpadni mulj, koji je prikupljan na Centralnom uređaju za pročišćavanje otpadnih voda Grada Zagreba tijekom 2014. godine u određenoj količini na mjesečnoj osnovi, termički je obrađen u peći za žarenje kako bi se dobio pepeo otpadnog mulja. Kemijski sastav pepela otpadnog mulja, koji je prikazan u tablici 14, odnosi se na tri uzorka koji su sadržavali četveromjesečnu količinu pripremljenog pepela otpadnog mulja te je prikazan kao raspon minimalne i maksimalne vrijednosti s obzirom da sastav znatno varira po pojedinom uzorku.

**Tablica 14.** Kemijski sastav pepela pripravljenog spaljivanjem otpadnog mulja izdvojenog sa CUPOVZ na 550 °C.

<b>Analit</b>	<b>Udio (min–max) / (mg/kg s.t.)</b>	<b>Analit</b>	<b>Udio (min–max) / (mg/kg s.t.)</b>	<b>Analit</b>	<b>Udio (min–max) / (mg/kg s.t.)</b>
<b>Ca</b>	76662 – 147337	<b>Fe</b>	28774 – 50025	<b>Cr</b>	47,27 – 123,13
<b>Mg</b>	9660 – 30389	<b>Al</b>	23933 – 40466	<b>Ni</b>	29,60 – 116,43
<b>K</b>	2956 – 6210	<b>Zn</b>	1377 – 2982	<b>Co</b>	9,21 – 21,99
<b>Na</b>	1510 – 3667	<b>Cu</b>	640 – 1523	<b>Mo</b>	8,71 – 15,80
<b>F<sup>-</sup></b>	0,44 – 3,56	<b>Mn</b>	434 – 1517	<b>As</b>	1,88 – 5,88
<b>Cl<sup>-</sup></b>	0,01 – 0,11	<b>Pb</b>	95,93 – 408,07	<b>Hg</b>	0,03 – 0,35
<b>SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>	291 – 64740	<b>V</b>	16,78 – 205,22	<b>Cd</b>	0,06 – 0,14
<i>s.t. - suha tvar</i>					

Rezultati kemijskog sastava oksida pepela otpadnog mulja prikazani su u tablici 15. Maseni udio vlage u uzorku iznosio je 0,77 % dok je gubitak žarenjem iznosio 15,2 %.

**Tablica 15.** Kemijski sastav oksida pepela otpadnog mulja sa CUPOVZ.

<i>oksid</i>	<i>mas. %</i>	<i>oksid</i>	<i>mas. %</i>
SiO <sub>2</sub> + netopljivi ostatak	40,79	ZnO	0,22
CaO	17,63	CuO	0,12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,00	MnO	0,09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,35	BaO	0,07
SO <sub>3</sub>	3,55	PbO	0,06
MgO	3,43	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03
K <sub>2</sub> O	0,67	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01
TiO <sub>2</sub>	0,55	NiO	0,01
Na <sub>2</sub> O	0,42	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,00

#### 4.1.4. Rezultati kemijskog sastava otpadnog stakla

Rezultati kemijskog sastava oksida otpadne staklene ambalaže, frakcije 0-71 μm, prikazani su u tablici 16. Maseni udio vlage u uzorku iznosio je 0,21 % dok je gubitak žarenjem iznosio 0,61 %. Analizom su detektirani i određeni oksidi P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO i NiO u iznosima < 1 mas. %.

**Tablica 16.** Kemijski sastav oksida otpadnog stakla

<i>oksid</i>	<i>mas. %</i>	<i>oksid</i>	<i>mas. %</i>
SiO <sub>2</sub> + netopivi ostatak	84,30	SO <sub>3</sub>	0,16
CaO	5,92	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05
Na <sub>2</sub> O	3,57	BaO	0,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,10	TiO <sub>2</sub>	0,03
MgO	1,97	CuO	0,01
K <sub>2</sub> O	0,78	MnO	0,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20	PbO	0,00

#### 4.1.5. Rezultati kemijskog sastava otpadnog vapnenca

Otpadni vapnenac koji nastaje prilikom otprašivanja mlinova vapnenca tijekom proizvodnje vapna pribavljen je iz tvrtke GIRK Kalun d.d. Rezultat kemijskog sastava oksida otpadnog vapnenca deklariran je prema normama HRN B.C8.040 i HRN EN 459-2 od strane dobavljača a prikazan u tablici 17.

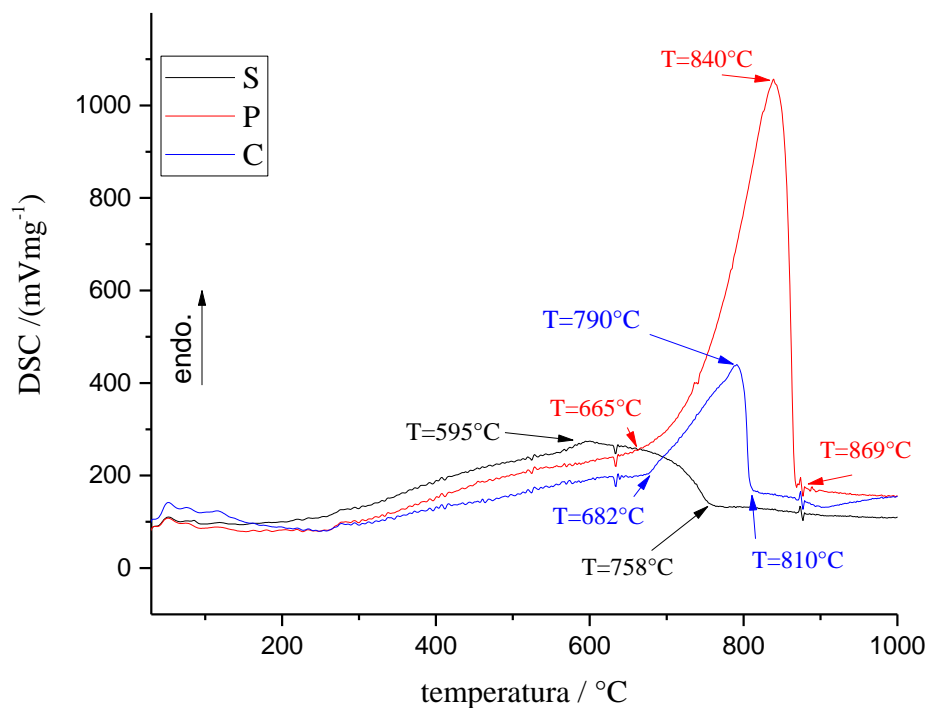
**Tablica 17.** Kemijski sastav oksida otpadnog vapnenca

oksid	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>
<i>mas. %</i>	0,15	0	54,83	0,13	0,29	0,10

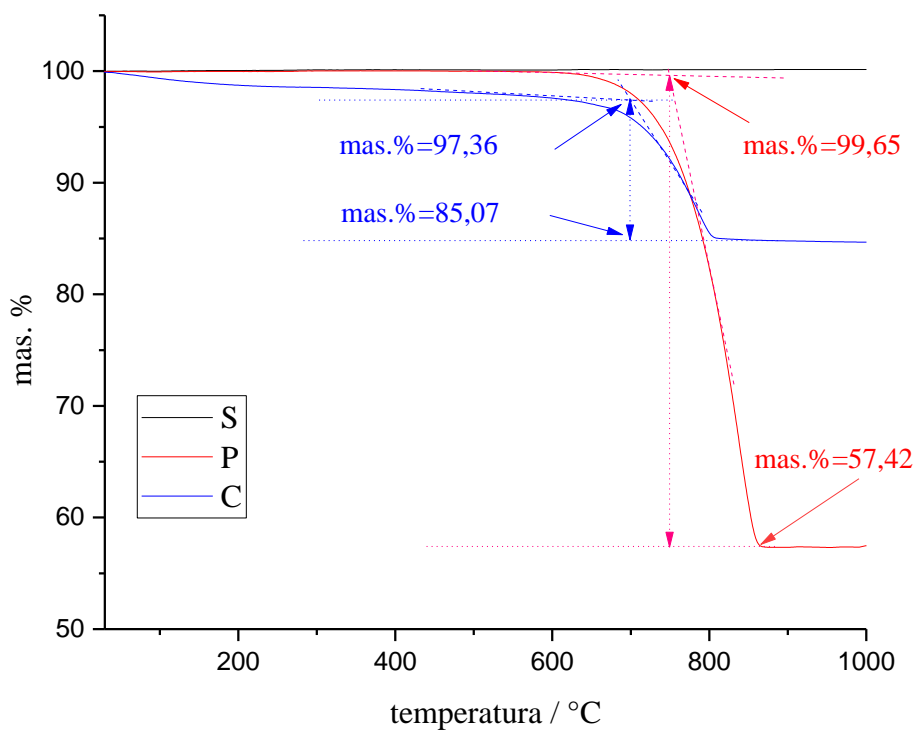
#### 4.2. Rezultati fazne karakterizacije sirovina

##### 4.2.1. Simultana diferencijalna pretražna kalorimetrija i termo gravimetrijska analiza (DSC-TGA) sirovina

S ciljem određivanja toplinske stabilnosti sirovina te praćenja promjene njihovog faznog sastava tijekom zagrijavanja, uzorci sirovina podvrgnuti su simultanoj diferencijalnoj toplinskoj i termo gravimetrijskoj analizi (DTA-TGA). Na slici 8 prikazane su DTA krivulje uzoraka sirovina označenih kao *S* (otpadno staklo), *P* (agens za pjenjenje, CaCO<sub>3</sub>) i *C* (pepeo otpadnog mulja) dok su TG krivulje istih uzoraka prikazane na slici 9.



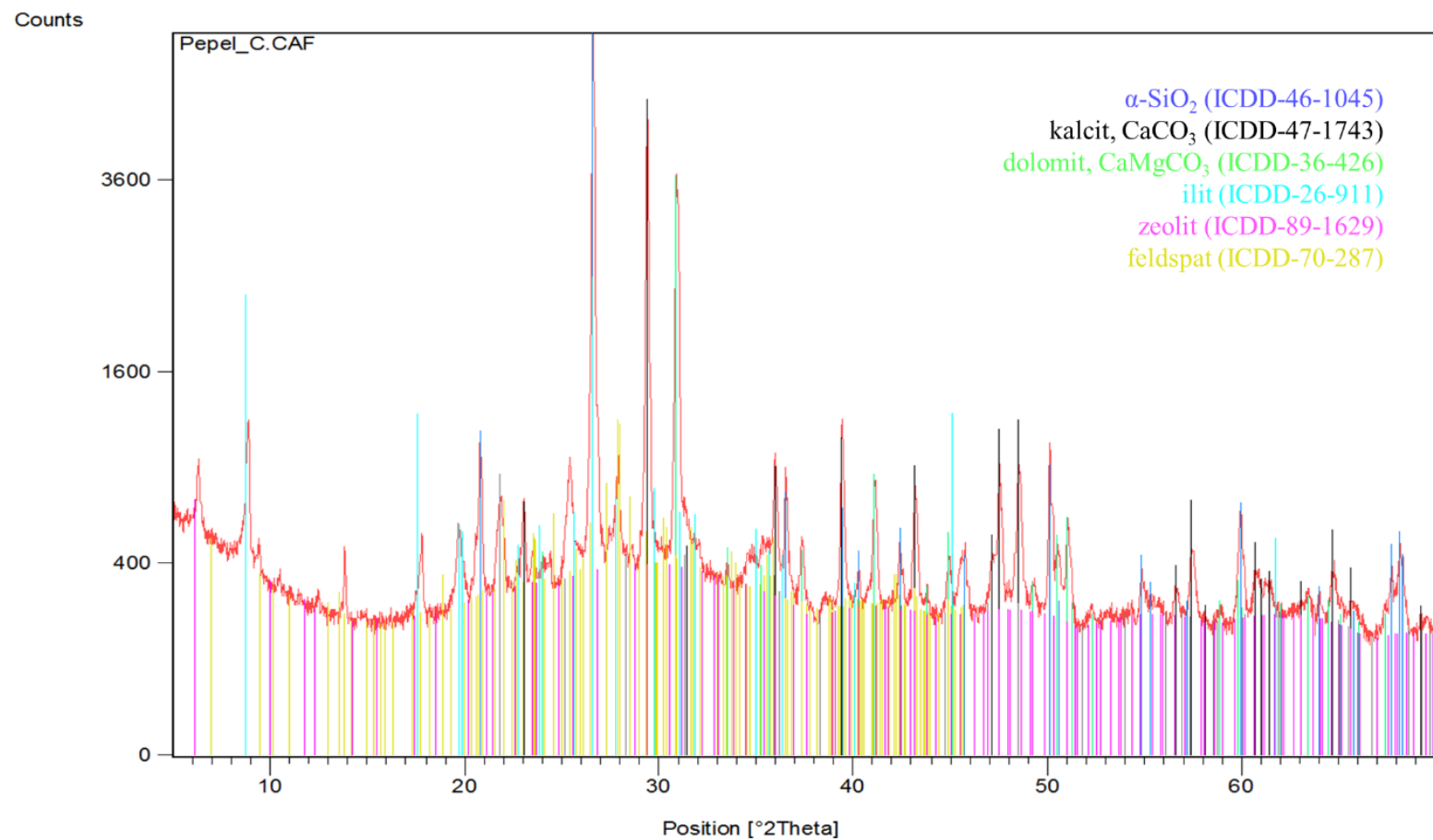
**Slika 8.** DSC analiza odpadnih sirovina pepela (C), stakla (S) i vapnenca (P)



**Slika 9.** TG analiza odpadnih sirovina pepela (C), stakla (S) i agensa za pjenjenje (P)

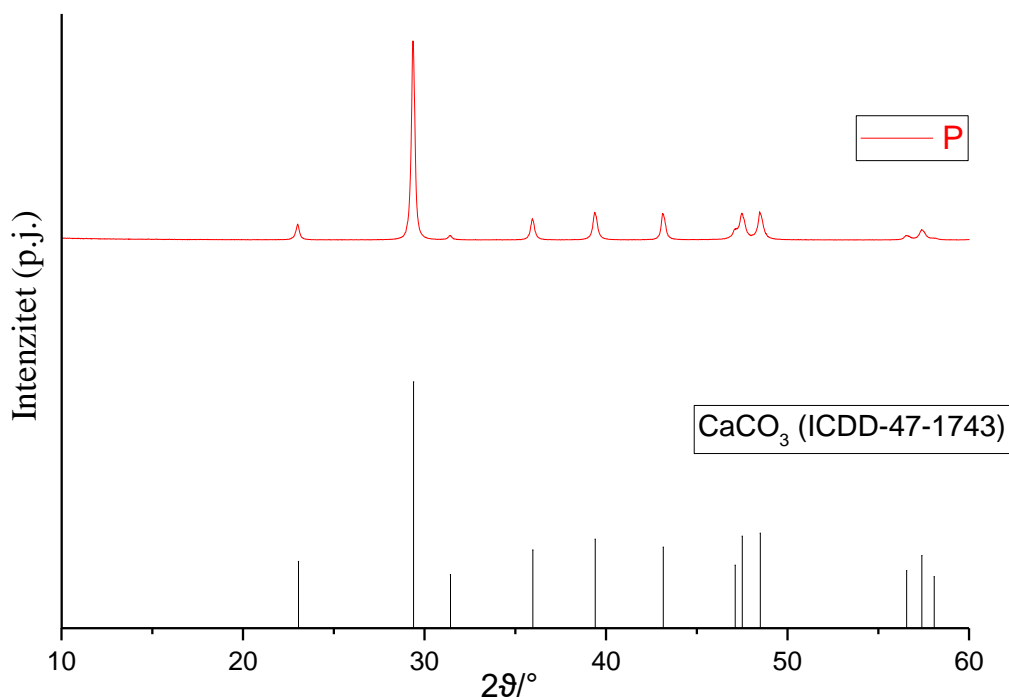
#### 4.2.2. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) otpadnog pepela i agensa za pjenjenje

Snimljeni rendgenski difraktogrami uzoraka pepela od otpadnog mulja (C), žarenog na 550 °C 2 h, i agensa za pjenjenje (P) prikazani su na slikama 10 i 11. Ispod difraktograma uzoraka pepela i agensa za pjenjenje prikazani su odgovarajućim bojama položaji i intenziteti difrakcijskih maksimuma glavnih kristalnih faza prisutnih u uzorcima, prema podacima očitanim iz ICDD kartica.



**Slika 10.** Rendgenski difraktogrami pepela (C) žarenog na 550°C 2h. Položaji i intenziteti difrakcijskih maksimuma kristalne faze označene su odgovarajućom bojom prema podacima iz ICDD baze podataka:  $\alpha$ -kvarc,  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> (ICDD-46-1045); kalcit, CaCO<sub>3</sub> (ICDD-47-1743) i dolomit, CaMgCO<sub>3</sub> (ICDD-36-426), ilita (ICDD-26-911), zeolita (ICDD-89-1629) i feldspata (ICDD-70-287).





**Slika 11.** Rendgenski difraktogrami agensa za pjenjenje (P). Položaji i intenziteti difrakcijskih maksimuma kristalne faze označene su odgovarajućom bojom prema podacima iz ICDD kartice 47-1473 (CaCO<sub>3</sub>- kalcit).

#### 4.3. Rezultati preliminarnih istraživanja pripreve uzoraka pjenostakla

S obzirom da se podaci prikupljeni u literaturi uglavnom odnose na izradu pjenostakla iz otpadnih materijala drugačijeg porijekla, te da postupci pripreve nisu bili dovoljno detaljno opisani, bilo je nužno provesti opširna preliminarna istraživanja koja su uključivala definiranja veličine i raspodjele veličine čestica praškastih sirovina, načina miješanja sirovina i izrade sirovaca. Također, istraživanja su obuhvatila i definiranje uvjeta toplinske obrade sirovaca.

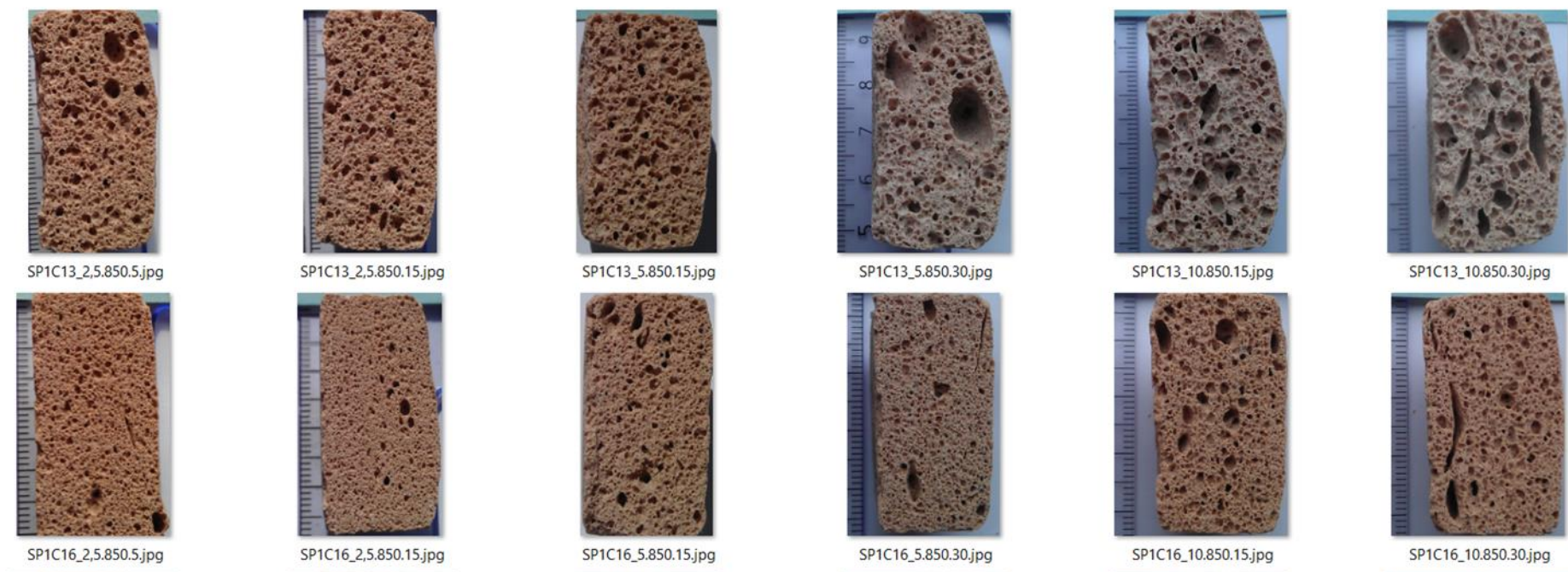
Istraživanja pripreve pjenostakla provedena su korištenjem pripravljenih praškastih sirovina za svaku frakciju veličina čestica. Smjese sirovaca pripremljene su ručnim i strojnim miješanjem različitih međusobnih masenih omjera sirovina suhim i mokrim postupkom. Pripremljeni su uzorci cilindričnog oblika (tableta) promjera baze 30 mm (površina baze oko 7 cm<sup>2</sup>) u skladu s literaturnim istraživanjima.

Rezultati preliminarnih istraživanja pripreme uzoraka pjenostakla pokazuju:

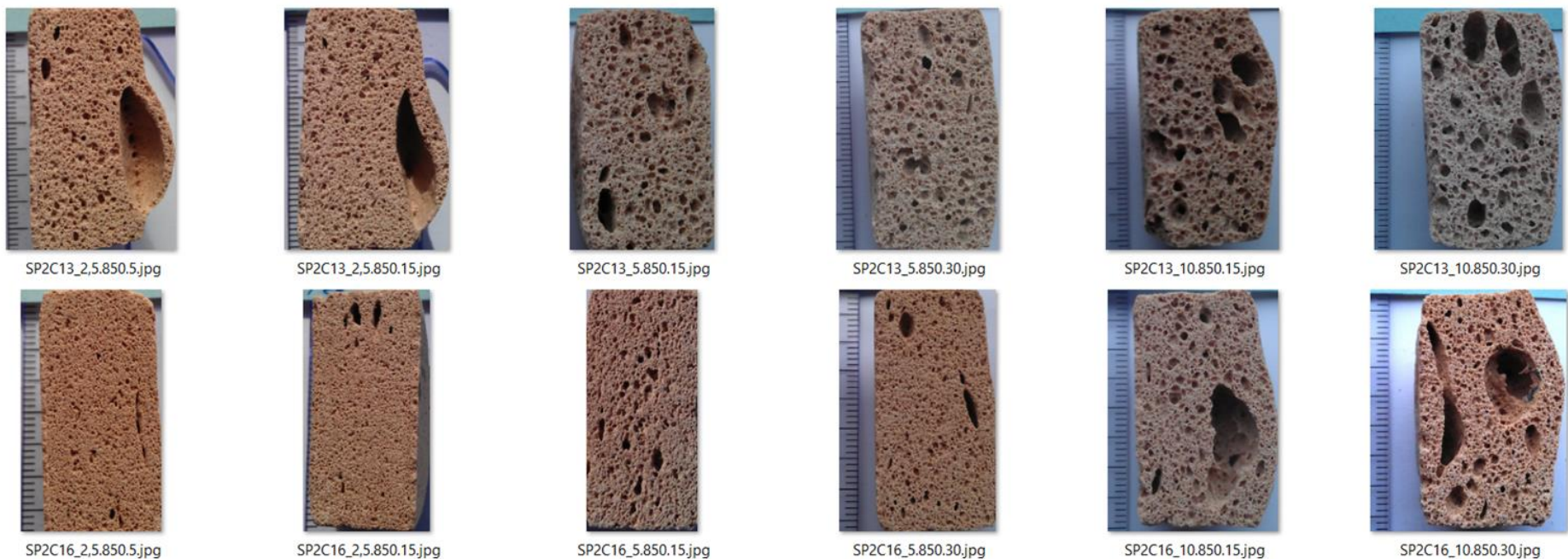
- da je pjenjenje kroz cijelu masu pločice registrirano samo kod uzoraka pjenostakla izrađenog od sirovina veličine čestica frakcije 0 - 71  $\mu\text{m}$ ,
- da se ručnim mokrim homogeniziranjem sa dodatkom 96 % etanola kao sredstva za homogenizaciju u količini od oko 25 mas. % smjese postiže najbolja homogenizacija,
- da se uniaksijalnim prešanjem, prethodno osušene sirove smjese, sa silom od 12 t u trajanju od 5 min dobivaju kompaktniji uzorci koji pokazuju homogeniju raspodjelu pora,
- da uzorci sa dodatkom agensa za pjenjenje u masenom udjelu od 1 i 2 % pokazuju stabilan udio poroznosti za cijelo područje masenih udjela otpadnog pepela pri čemu zadržavaju formu početnog oblika,
- da je najpovoljnija termička obrada režimom koji uključuje zagrijavanje uzoraka tableta brzinom zagrijavanja od 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  do temperature od 850  $^{\circ}\text{C}$  (vršna temperatura), te izotermnim intervalom od 15 min, nakon kojeg slijedi hlađenje do sobne temperature brzinom hlađenja peći, a koji se registrirao pod oznakom 5/850/15.
- da uzorci s većim dodatkom pepela (23 mas. %) postižu prividne gustoće  $< 1,4 \text{ g}/\text{cm}^3$  kod uzoraka u kojima je maseni udio agensa za pjenjenje iznosio 1 i 2 %.

Uzorci pripremljenih tableta sirovaca koji su nakon toplinske obrade rezultirali prihvatljivim gustoćama, vizualno homogenom raspodjelom pora, dobrom ponovljivošću te stabilnim oblikom tableta pjenostakla prikazani su na slici 12 a raspodjela njihovih gustoća na slici 13. Na slikama su naznačeni pripadajući sastavi smjesa kao i prihvatljivi toplinski režim obrade sirovaca koji uključuje brzinu zagrijavanja od 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  do temperature od 850  $^{\circ}\text{C}$  u trajanju od 15 min (oznaka 5/850/15). Na slici 14, prikazani su sastavi sirovaca čija pjenostakla (udio pepela do 23 mas. %) postižu gustoću nižu od 1,6  $\text{g}/\text{cm}^3$ , što odgovara pjenostaklima sa maseni udjelom agensa za pjenjenje do 4 %.

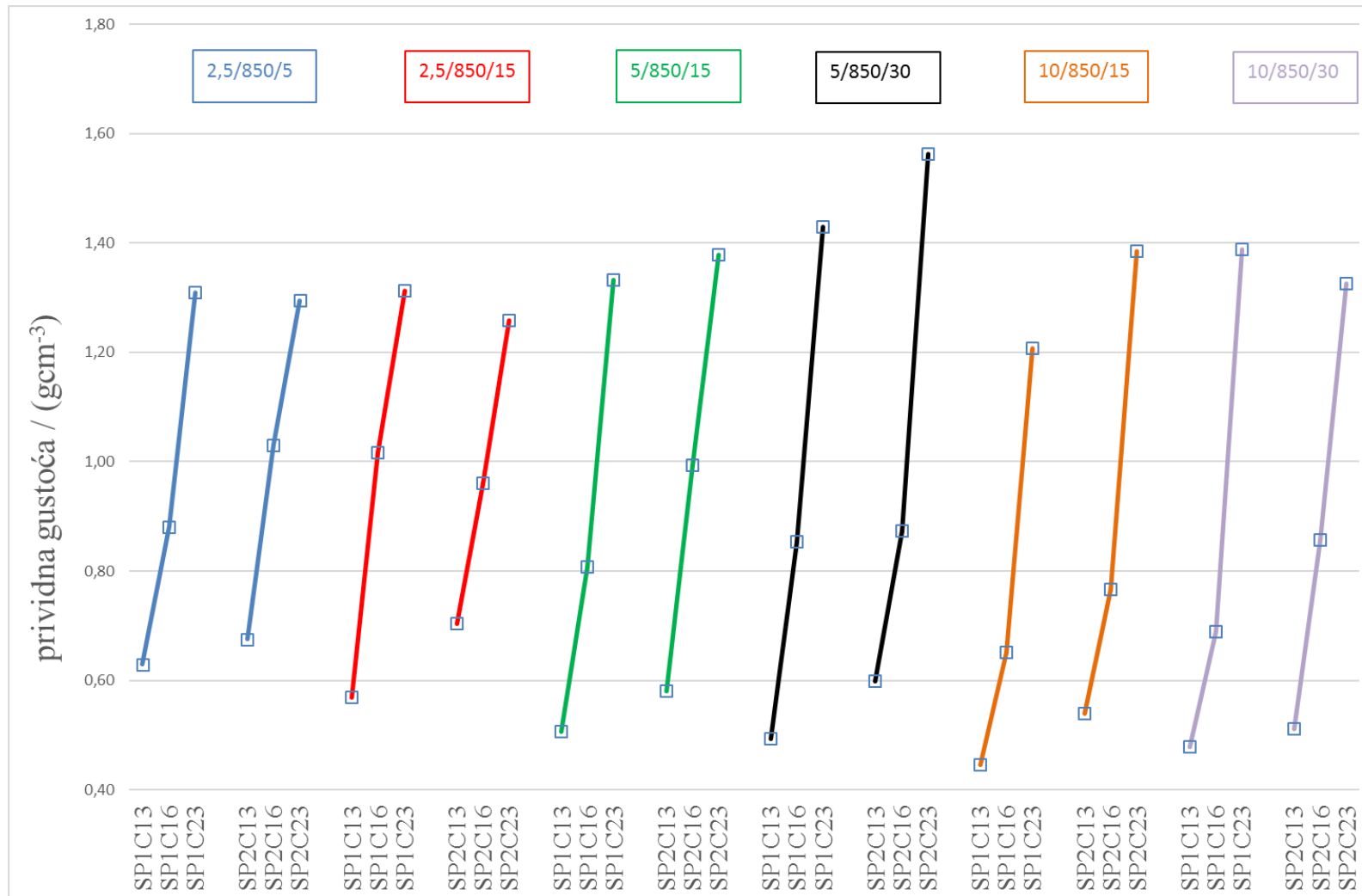
U daljnjem radu istražen je utjecaj udjela pepela i agensa za pjenjenje ( $\text{CaCO}_3$ ) na fizikalno-kemijska i ekološka svojstva pjenostakla, na prizmatičnim pločicama čija je baza imala dimenzije 53 mm x 53 mm (površina baze oko 280  $\text{cm}^2$ ). Površina baze pločica uzoraka sirovaca četiri puta je veća od površine baze tableta, pa su i sami rezultati dobiveni ispitivanjem većih uzoraka primjenjiviji s obzirom da se radi o poroznom materijalu čija veličina uzorka utječe na homogenost a samim tim i na rezultate ispitivanja fizikalno-mehaničkih svojstava.



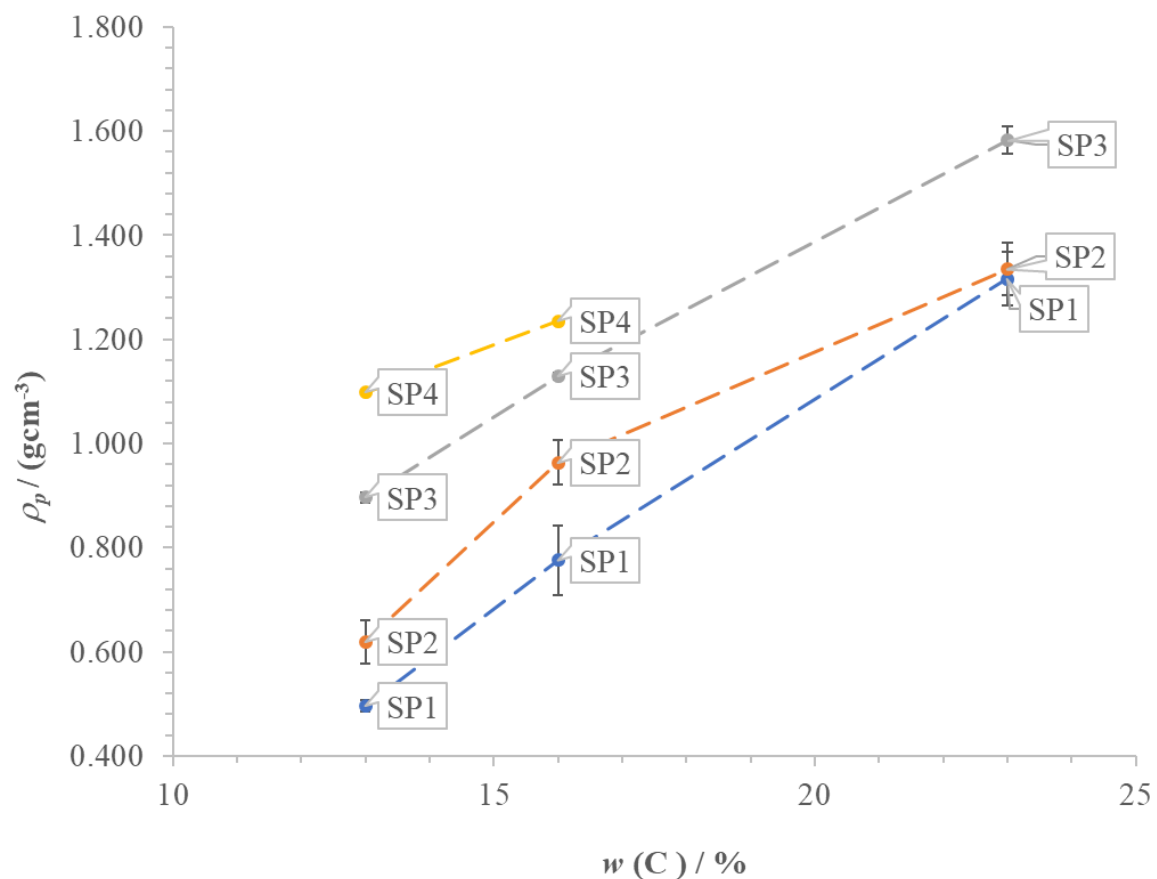
**Slika 12.** Fotografije uzoraka pjenostakla sastava 1 mas. % agensa za pjenjenje (P) sa 13 i 16 mas. % pepela (C) (oznake uzoraka prema tablici 10). Brojčana oznaka  $x.y.z$  predstavlja režim toplinske obrade uzoraka gdje je  $x$  brzina zagrijavanja ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ),  $y$  vršna temperatura termičke obrade ( $850^{\circ}\text{C}$ ) i  $z$  vrijeme zadržske na vršnoj temperaturi (min).



**Slika 13.** Fotografije uzoraka pjenostakla sastava 2 mas. % agensa za pjenjenje (P) sa 13 i 16 mas. % pepela (C) (oznake uzoraka prema tablici 10). Brojčana oznaka  $x.y.z$  predstavlja režim toplinske obrade uzoraka gdje je  $x$  brzina zagrijavanja ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ),  $y$  vršna temperatura termičke obrade ( $850^{\circ}\text{C}$ ) i  $z$  vrijeme zadržske na vršnoj temperaturi (min).



**Slika 14.** Prikaz ovisnosti gustoće pjenostaklenih uzoraka sastava prema tablici 10 o toplinskoj obradi brojčane oznake x/y/z koja predstavlja režim toplinske obrade uzoraka gdje je x brzina zagrijavanja ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), y vršna temperatura toplinske obrade ( $850^{\circ}\text{C}$ ) i z vrijeme zadržke na vršnoj temperaturi (min).



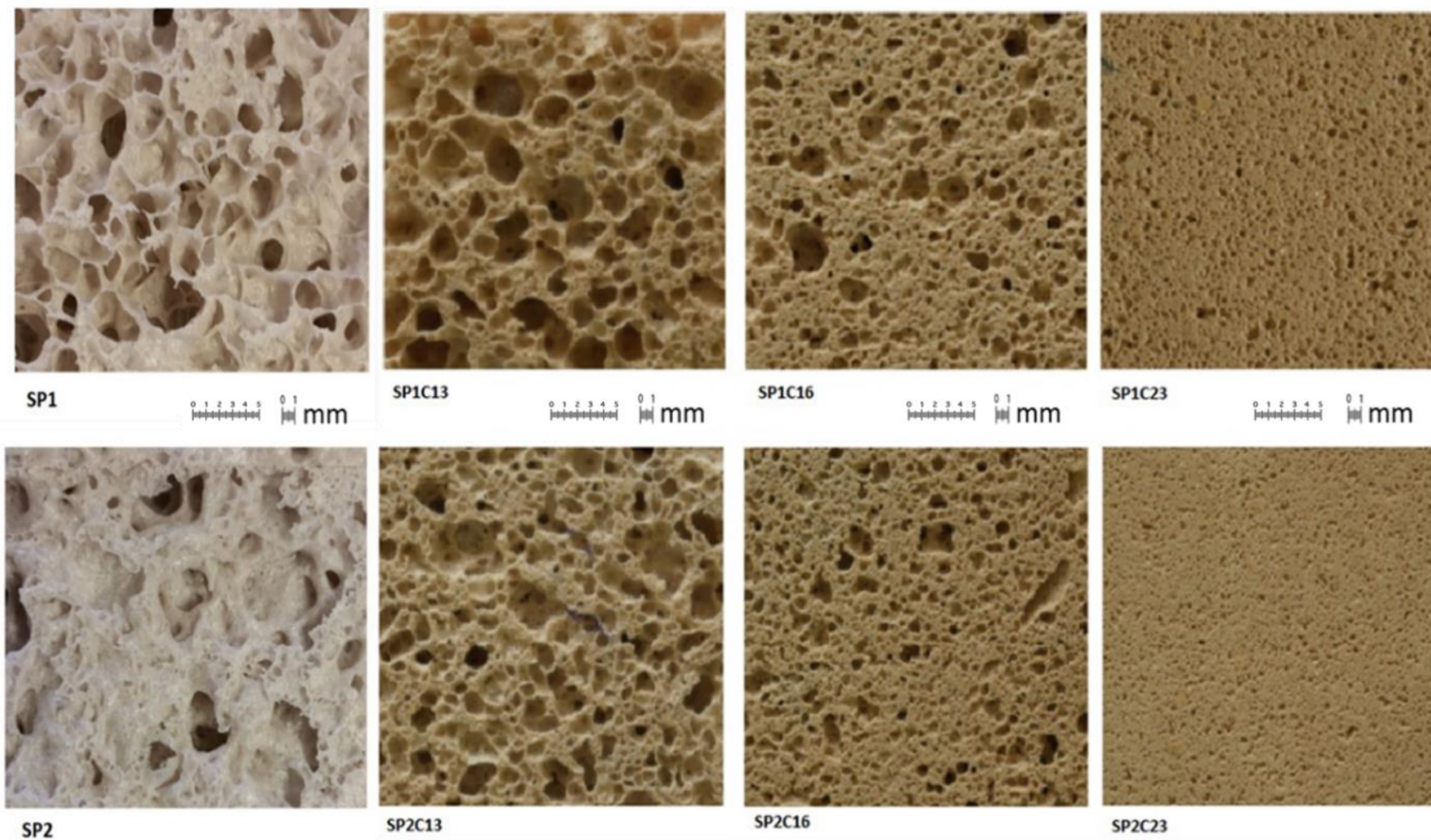
uzorci pjenostakla*	komponenta		
	otpadno staklo (S)	CaCO <sub>3</sub> (P)	pepel otpadnog mulja (C)
	maseni udjeli / %		
SP1C13	86	1	13
SP1C16	83	1	16
SP1C23	76	1	23
SP2C13	85	2	13
SP2C16	82	2	16
SP2C23	75	2	23
SP3C13	84	3	13
SP3C16	81	3	16
SP3C23	74	3	23
SP4C13	83	4	13
SP4C16	80	4	16

\* uzorci pjenostakla prema oznaci SP<sub>x</sub>C<sub>y</sub> gdje je x udio agensa za pjenjenje a y pepela otpadnog mulja

**Slika 15.** Prikaz prividne gustoće ( $\rho_p$ ) pjenostaklenih uzoraka u ovisnosti o povećanju masenog udjela ( $w$ ) pepela (C) i agensa za pjenjenje (P). Sastavi i oznake uzoraka pjenostakla prikazani su u tablici 10. Toplinska obrada uzoraka uključuje brzinu zagrijavanja od 5 °C/min do temperature od 850 °C uz zadržku od 15 min na vršnoj temperaturi (5/850/15).

#### 4.4. Fotografski snimci uzoraka pjenostakla

Kako bi se dobio plastičniji prikaz pjenostaklenih uzoraka snimljene su fotografije uzoraka pjenostaklenih materijala. Uzorci su snimani pri istoj udaljenosti od foto kamere. Na slici 16 prikazani su uzorci referentnih pjenostakla bez dodatka otpadnog pepela (SP1 i SP2) kao i uzorci pjenostaklenih materijala sa dodatkom otpadnog pepela (C) do 23 mas. %, označeni SPxCy gdje je x mas. % agensa za pjenjenje a y mas. % pepela otpadnog mulja prema tablici 10.



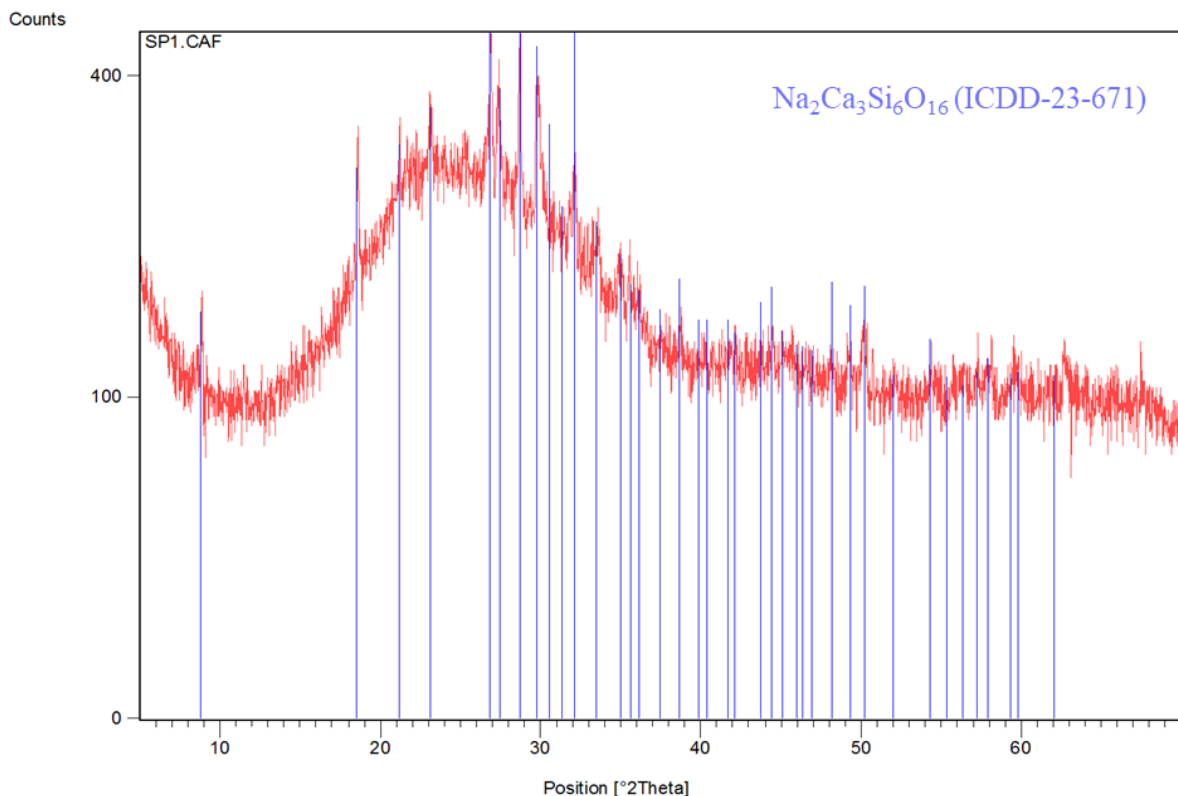
**Slika 16.** Fotografski snimci pjenostakla oznake SPxCy gdje je x mas. % agensa za pjenjenje (P) a y mas. % pepela (C) prema tablici 10; sa naznačenom skalom veličina od 1 i 5 mm.



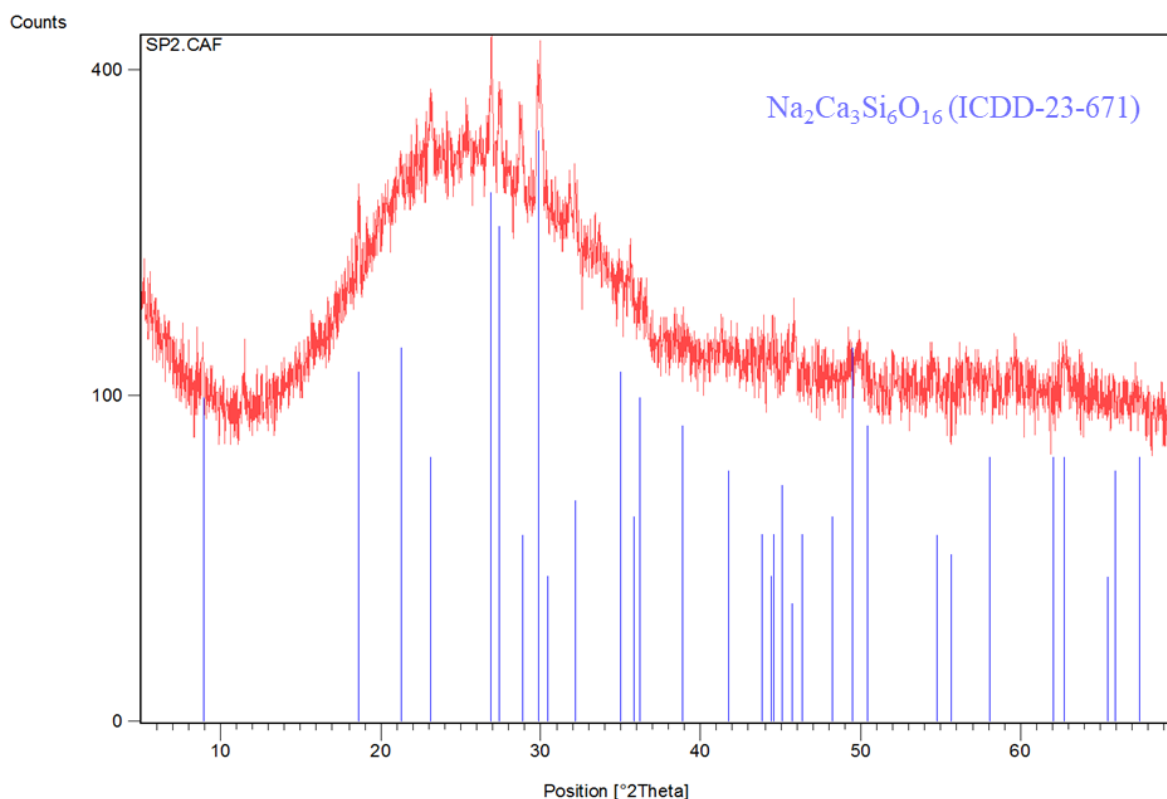
#### 4.5. Karakterizacija uzoraka pjenostakla s različitim udjelima pepela i agensa za pjenjenje

##### 4.5.1. XRD analiza referentnih uzoraka pjenostakla

Rendgenski difraktogrami referentnih uzoraka pjenostakla pripremljenih bez dodatka pepela prikazani su na slici 17 za uzorak sa 1 mas. % agensa za pjenjenje (SP1) te na slici 18 za uzorak sa 2 mas. % agensa za pjenjenje (SP2).



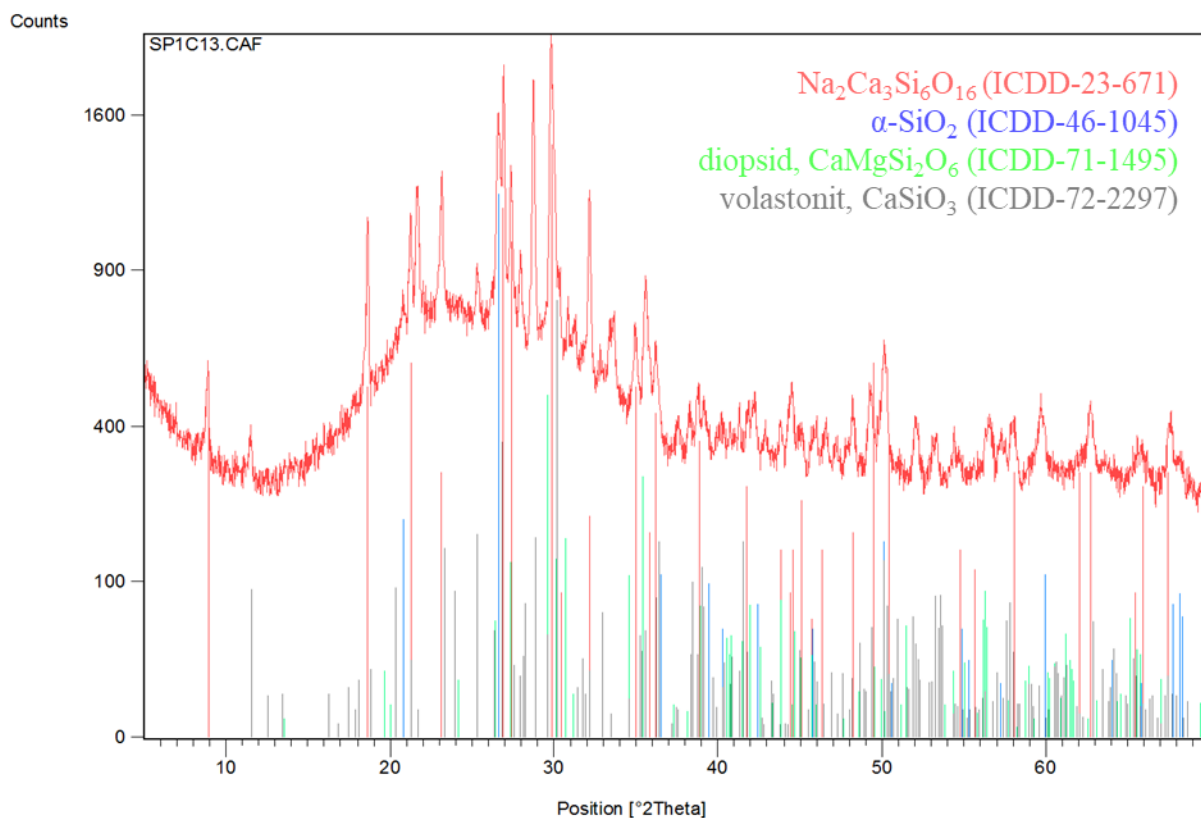
**Slika 17.** Rendgenski difraktogrami referentnog pjenostakla oznake SP1 sastava: 99 mas. % otpadnog stakla (S) i 1 mas. % otpadnog vapnenca (P). Položaji i intenziteti difrakcijskih maksimuma kristalne faze označene su odgovarajućom bojom prema podacima iz ICDD baze podataka, natrijev - kalcijev silikat, Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub> (ICDD-23-671).



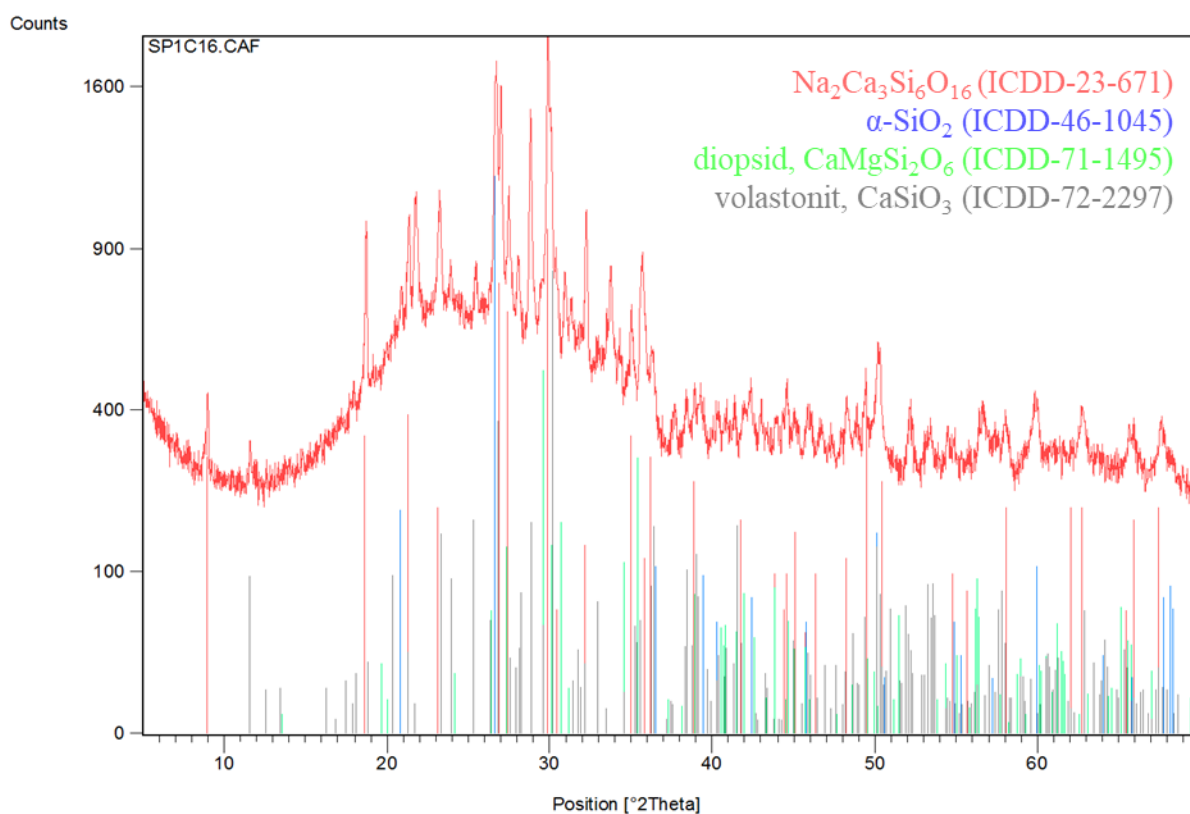
**Slika 18.** Rendgenski difraktogrami referentnog pjenostakla oznake SP2 sastava: 98 mas. % otpadnog stakla (S) i 2 mas. % otpadnog vapnenca (P). Položaji i intenziteti difrakcijskih maksimuma kristalne faze označene su odgovarajućom bojom prema podacima iz ICDD baze podataka, natrijev - kalcijev silikat,  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$  (ICDD-23-671).

#### 4.5.2. XRD analiza pjenostakla sa masenim udjelom otpadnog vapnenca 1 %

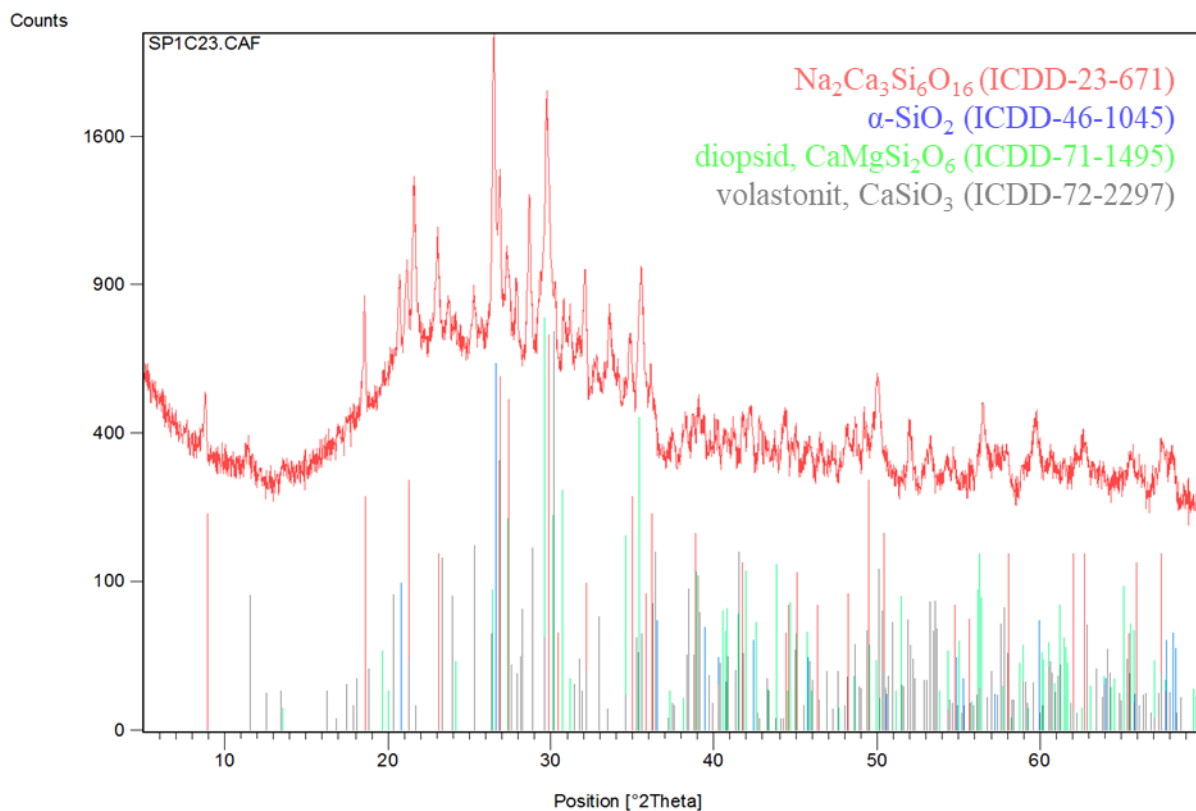
Rendgenski difraktogrami uzorka pripremljenih pjenostakla od otpadnih sirovina pepela (C), stakla (S) prema tablici 10 sa masenim udjelom otpadnog vapnenca 1 % prikazani su na slikama od 19 do 22. Ispod difraktograma uzorka pepela prikazani su položaji i intenziteti difrakcijskih maksimuma glavnih kristalnih faza prisutnih u uzorku, prema podacima očitanim iz ICDD kartica, koje su označene odgovarajućom bojom.



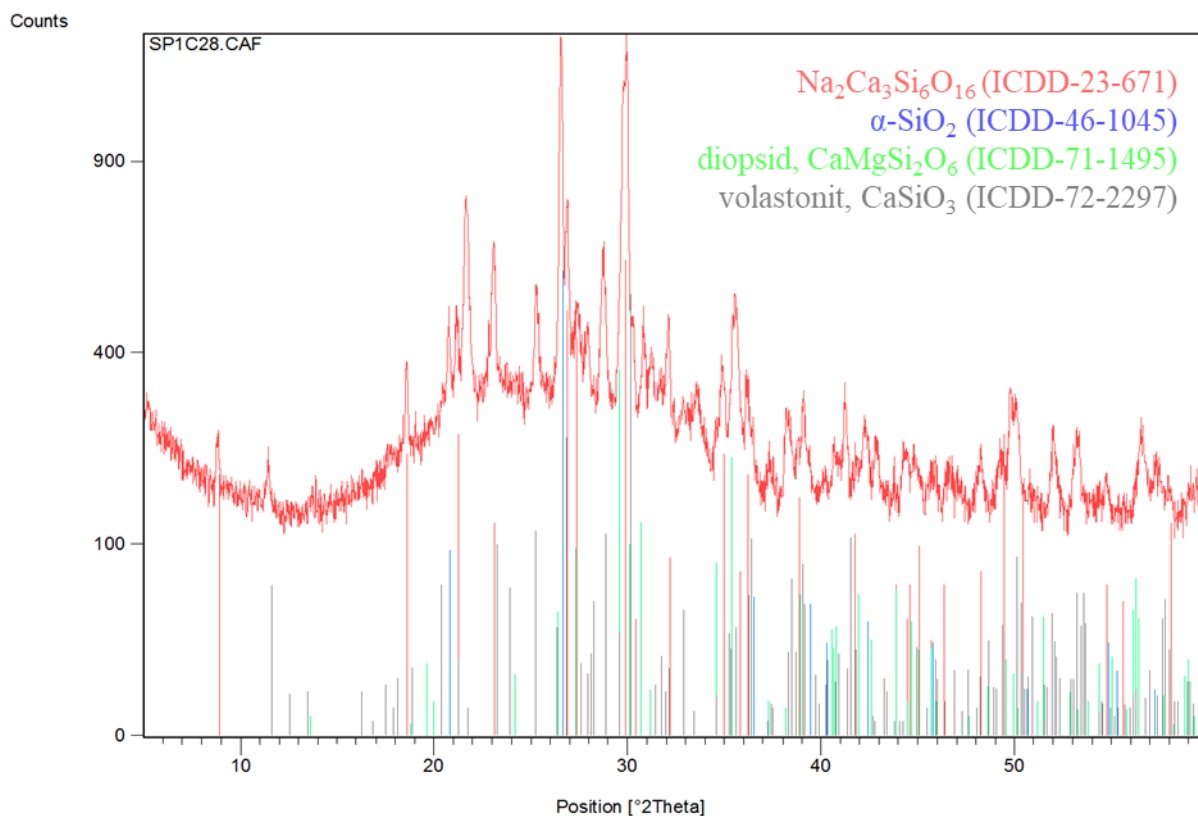
**Slika 19.** Rendgenski difraktogrami pjenostakla oznake SP1C13 sastava: 86 mas. % otpadnog stakla (S), 1 mas. % otpadnog vapnenca (P) te otpadnog pepela (C) od 13 mas. %. Položaji i intenziteti difrakcijskih maksimuma kristalne faze označene su odgovarajućom bojom prema podacima iz ICDD baze podataka: natrijev - kalcijev silikat, Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub> (ICDD-23-671); kvarc, α-SiO<sub>2</sub> (ICDD-46-1045), diopsid, CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (ICDD-71-1495) i volastonit, CaSiO<sub>3</sub> (ICDD-72-2297).



**Slika 20.** Rendgenski difraktogrami referentnog pjenostakla oznake SP1C16 sastava: 83 mas. % otpadnog stakla (S), 1 mas. % otpadnog vapnenca (P) te otpadnog pepela (C) od 16 mas. %. Položaji i intenziteti difrakcijskih maksimuma kristalne faze označene su odgovarajućom bojom prema podacima iz ICDD baze podataka: natrijev - kalcijev silikat, Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub> (ICDD-23-671); kvarc, α-SiO<sub>2</sub> (ICDD-46-1045), diopsid, CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (ICDD-71-1495) i volastonit, CaSiO<sub>3</sub> (ICDD-72-2297).



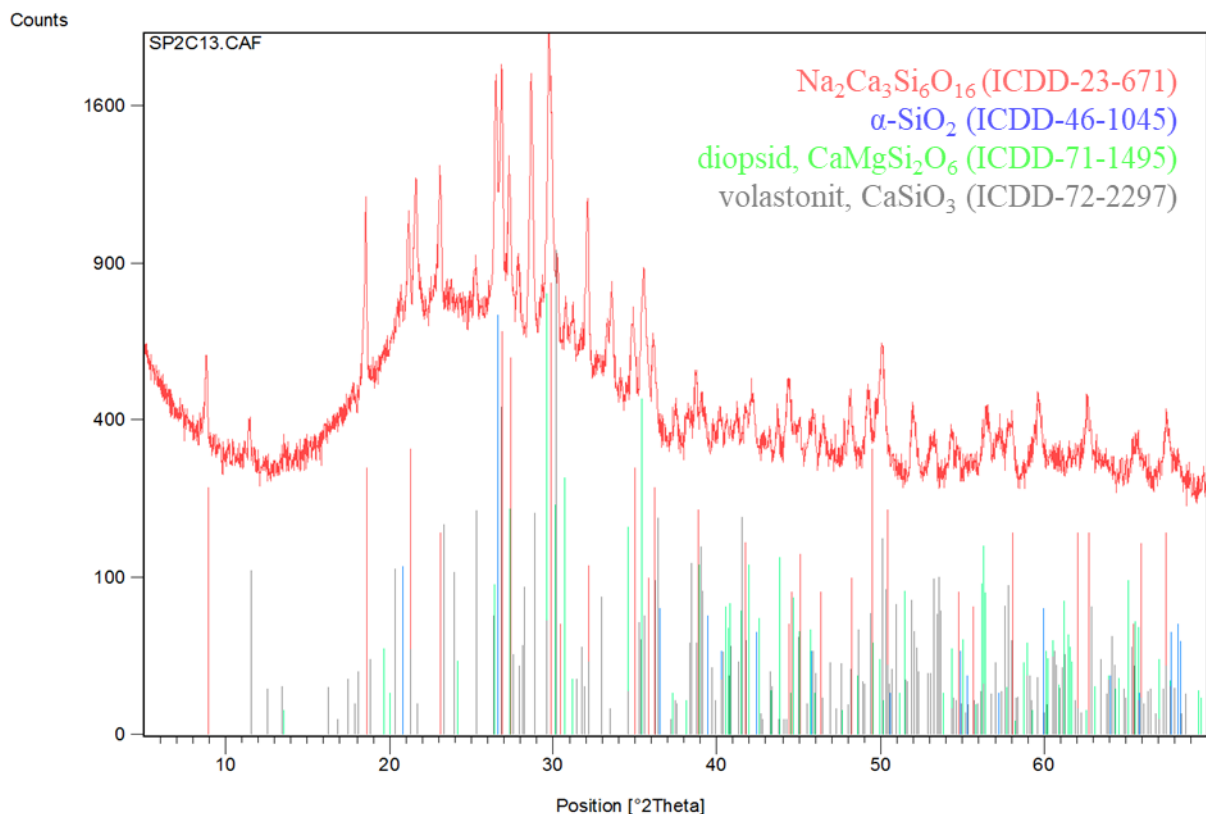
**Slika 21.** Rendgenski difraktogrami referentnog pjenostakla oznake SP1C23 sastava: 76 mas. % otpadnog stakla (S), 1 mas. % otpadnog vapnenca (P) te otpadnog pepela (C) od 23 mas. %. Položaji i intenziteti difrakcijskih maksimuma kristalne faze označene su odgovarajućom bojom prema prema podacima iz ICDD baze podataka: natrijev - kalcijev silikat, Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub> (ICDD-23-671); kvarc, α-SiO<sub>2</sub> (ICDD-46-1045), diopsid, CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (ICDD-71-1495) i volastonit, CaSiO<sub>3</sub> (ICDD-72-2297).



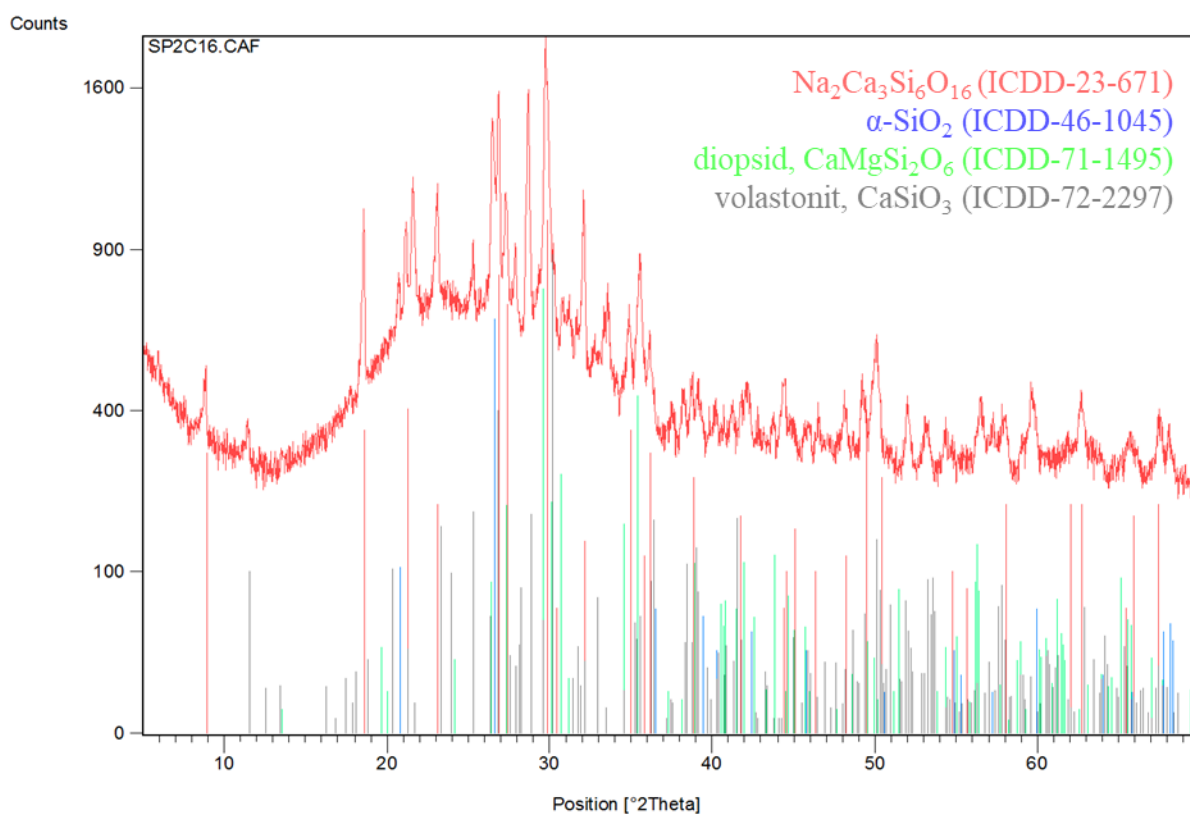
**Slika 22.** Rendgenski difraktogrami referentnog pjenostakla oznake SP1C28 sastava: 71 mas. % otpadnog stakla (S), 1 mas. % otpadnog vapnenca (P) te otpadnog pepela (C) od 28 mas. %. Položaji i intenziteti difrakcijskih maksimuma kristalne faze označene su odgovarajućom bojom prema prema podacima iz ICDD baze podataka: natrijev - kalcijev silikat,  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$  (ICDD-23-671); kvarc,  $\alpha\text{-SiO}_2$  (ICDD-46-1045), diopsid,  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  (ICDD-71-1495) i volastonit,  $\text{CaSiO}_3$  (ICDD-72-2297).

#### 4.5.3. XRD analiza pjenostakla sa masenim udjelom otpadnog vapnenca 2 %

Rendgenski difraktogrami uzorka pripremljenih pjenostakla od otpadnih sirovina pepela (C), stakla (S) prema tablici 10 sa masenim udjelom otpadnog vapnenca 2 % prikazani su na slikama od 23 do 26. Ispod difraktograma uzorka pepela prikazani su položaji i intenziteti difrakcijskih maksimuma glavnih kristalnih faza prisutnih u uzorku, prema podacima očitanim iz ICDD kartica, koje su označene odgovarajućom bojom.

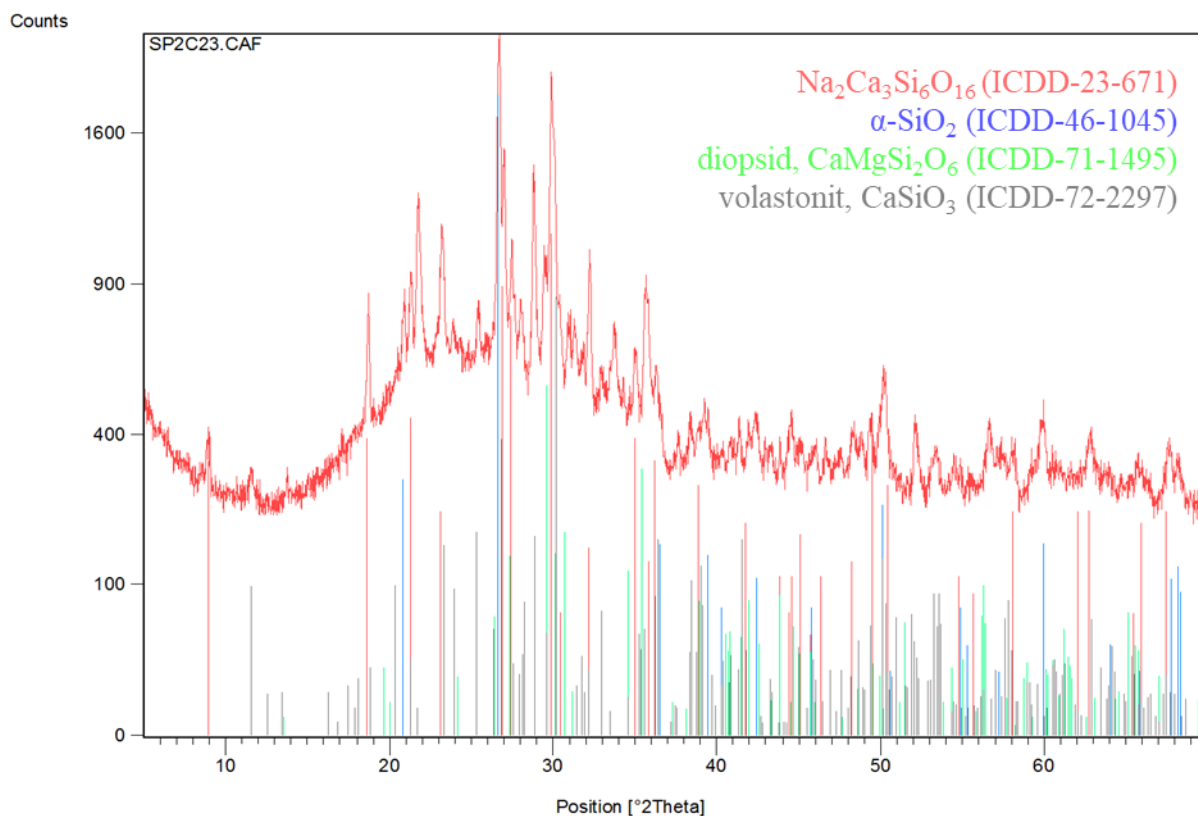


**Slika 23.** Rendgenski difraktogrami referentnog pjenostakla oznake SP2C13 sastava: 85 mas. % otpadnog stakla (S), 2 mas. % otpadnog vapnenca (P) te otpadnog pepela (C) od 13 mas. %. Položaji i intenziteti difrakcijskih maksimuma kristalne faze označene su odgovarajućom bojom prema podacima iz ICDD baze podataka: natrijev - kalcijev silikat,  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$  (ICDD-23-671); kvarc,  $\alpha\text{-SiO}_2$  (ICDD-46-1045), diopsid,  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  (ICDD-71-1495) i volastonit,  $\text{CaSiO}_3$  (ICDD-72-2297).

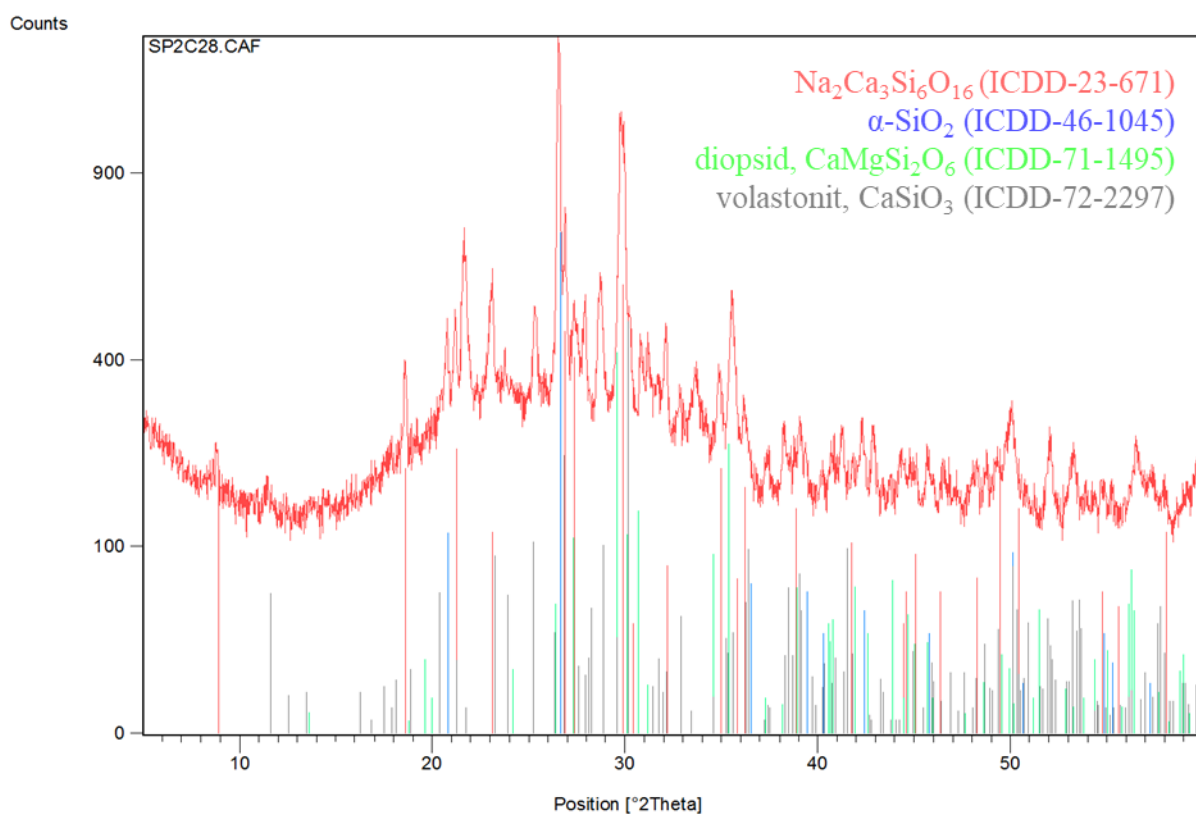


**Slika 24.** Rendgenski difraktogrami referentnog pjenostakla oznake SP2C16 sastava: 82 mas. % otpadnog stakla (S), 2 mas. % otpadnog vapnenca (P) te otpadnog pepela (C) od 16 mas. %. Položaji i intenziteti difrakcijskih maksimuma kristalne faze označene su odgovarajućom bojom prema podacima iz ICDD baze podataka: natrijev - kalcijev silikat,  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$  (ICDD-23-671); kvarc,  $\alpha\text{-SiO}_2$  (ICDD-46-1045), diopsid,  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  (ICDD-71-1495) i volastonit,  $\text{CaSiO}_3$  (ICDD-72-2297).





**Slika 25.** Rendgenski difraktogrami referentnog pjenostakla oznake SP2C23 sastava: 75 mas. % otpadnog stakla (S), 2 mas. % otpadnog vapnenca (P) te otpadnog pepela (C) od 23 mas. %. Položaji i intenziteti difrakcijskih maksimuma kristalne faze označene su odgovarajućom bojom prema podacima iz ICDD baze podataka: natrijev - kalcijev silikat,  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$  (ICDD-23-671); kvarc,  $\alpha\text{-SiO}_2$  (ICDD-46-1045), diopsid,  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  (ICDD-71-1495) i volastonit,  $\text{CaSiO}_3$  (ICDD-72-2297).



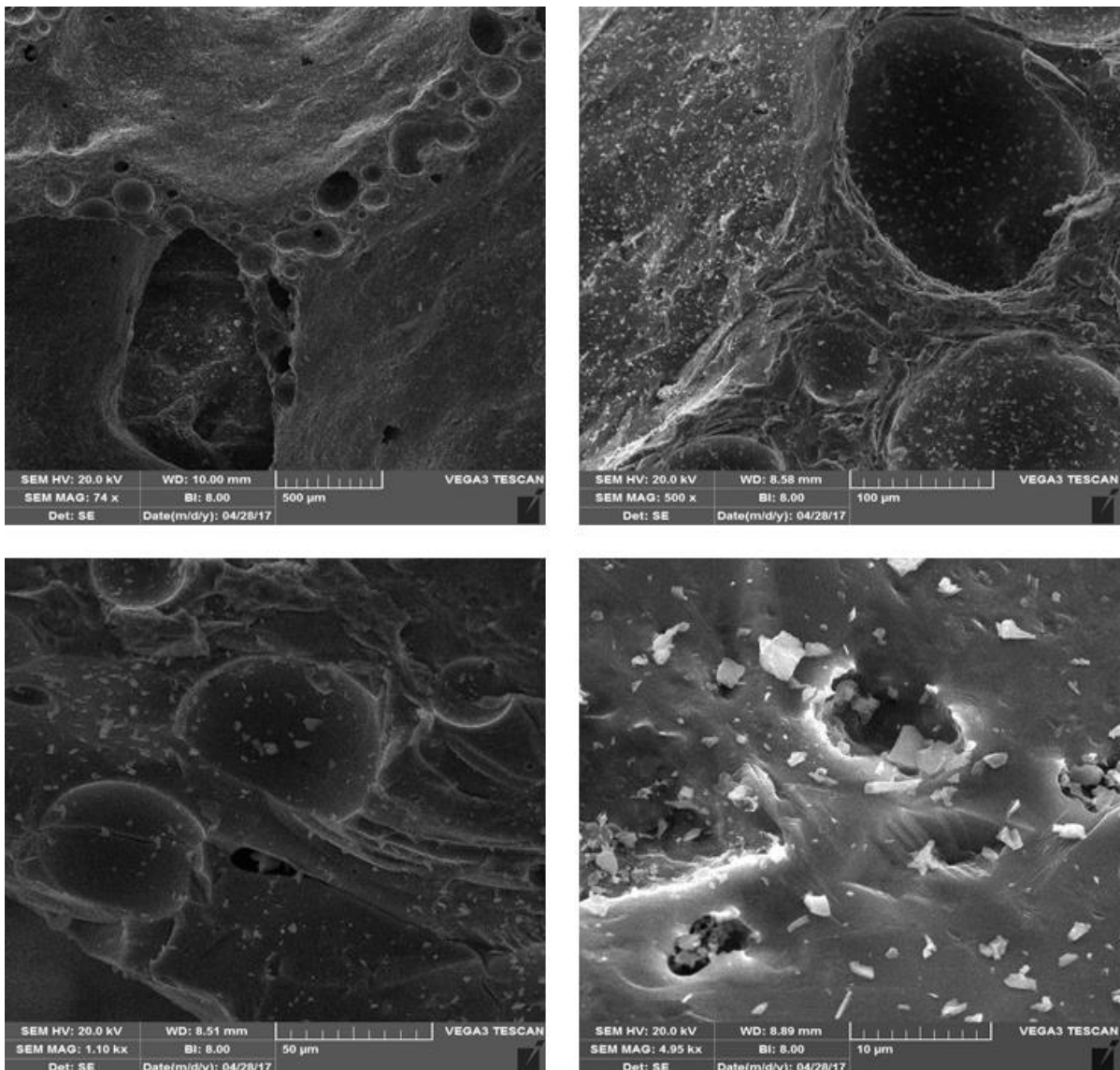
**Slika 26.** Rendgenski difraktogrami referentnog pjenostakla oznake SP2C28 sastava: 70 mas. % otpadnog stakla (S), 2 mas. % otpadnog vapnenca (P) te otpadnog pepela (C) od 28 mas. %. Položaji i intenziteti difrakcijskih maksimuma kristalne faze označene su odgovarajućom bojom prema podacima iz ICDD baze podataka: natrijev - kalcijev silikat,  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$  (ICDD-23-671); kvarc,  $\alpha\text{-SiO}_2$  (ICDD-46-1045), diopsid,  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  (ICDD-71-1495) i volastonit,  $\text{CaSiO}_3$  (ICDD-72-2297).

#### 4.6. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

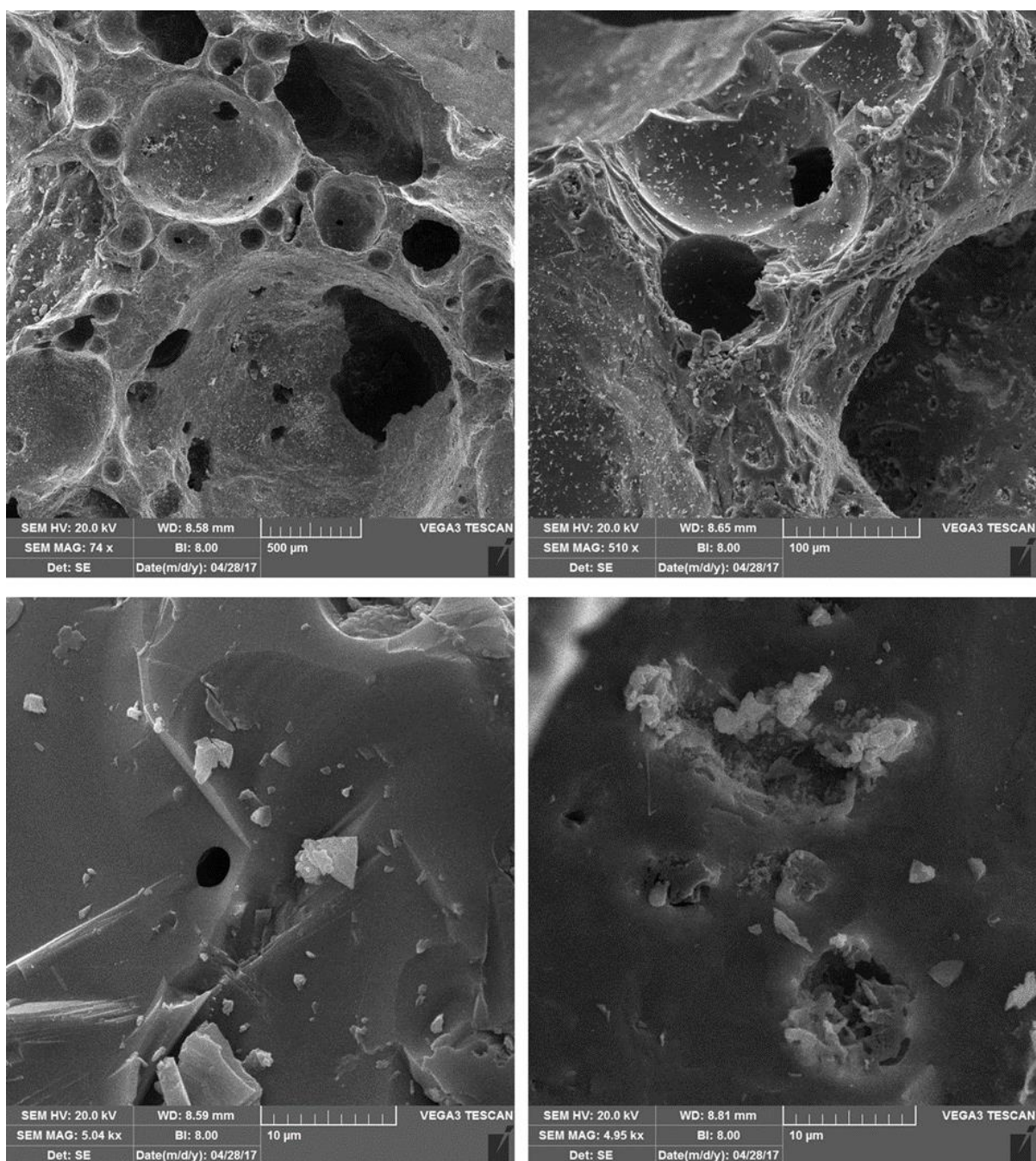
Pregledane su tri skupine uzoraka koje su prikupljene nakon ispitivanja čvrstoće.

##### 4.6.1. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) referentnih pjenostakla

SEM mikrografije pripremljenih referentnih pjenostakla bez dodatka pepela i sastava prema tablici 10 prikazani su na slici 27 za uzorak SP1 te na slici 28 za uzorak SP2.



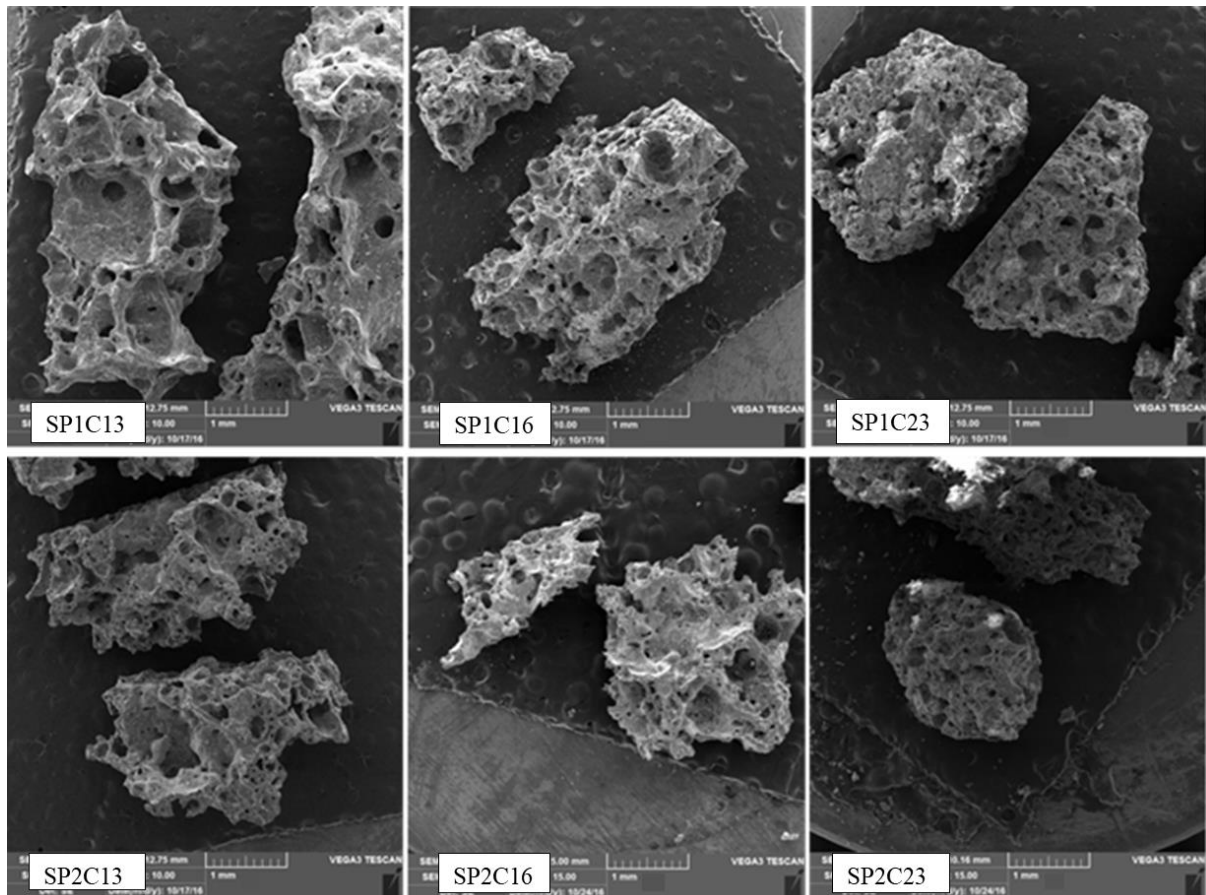
**Slika 27.** SEM mikrografije referentnog pjenostakla oznake SP1 sastava: 99 mas. % otpadnog stakla (S) i 1 mas. % otpadnog vapnenca (P); skala veličine naznačena na mikrogafiji.



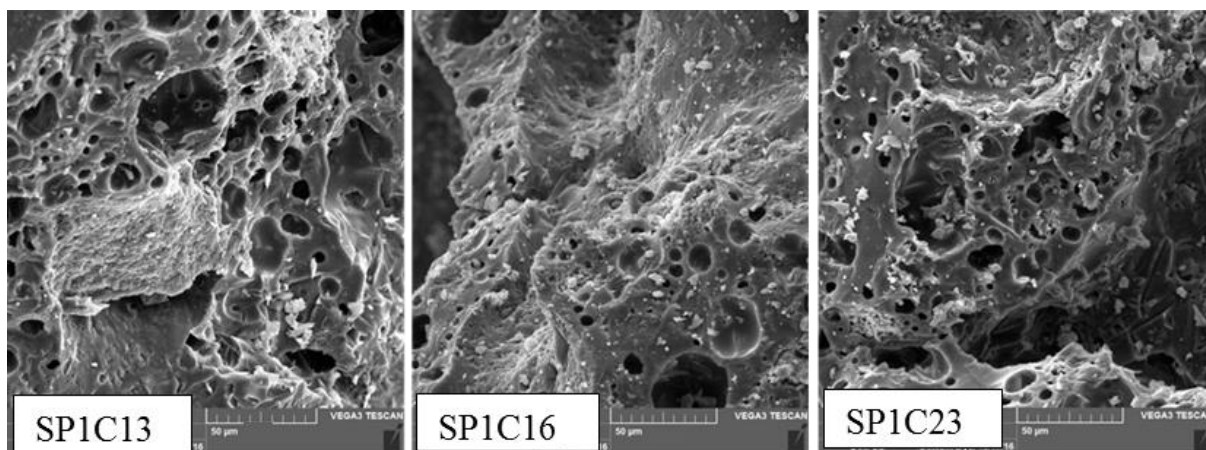
**Slika 28.** SEM mikrografije referentnog pjenostakla oznake SP2 sastava: 98 mas. % otpadnog stakla (S) i 2 mas. % otpadnog vapnenca (P); skala veličine naznačena na mikrogafiji.

#### 4.6.2. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) uzoraka pjenostakla s dodatkom pepela

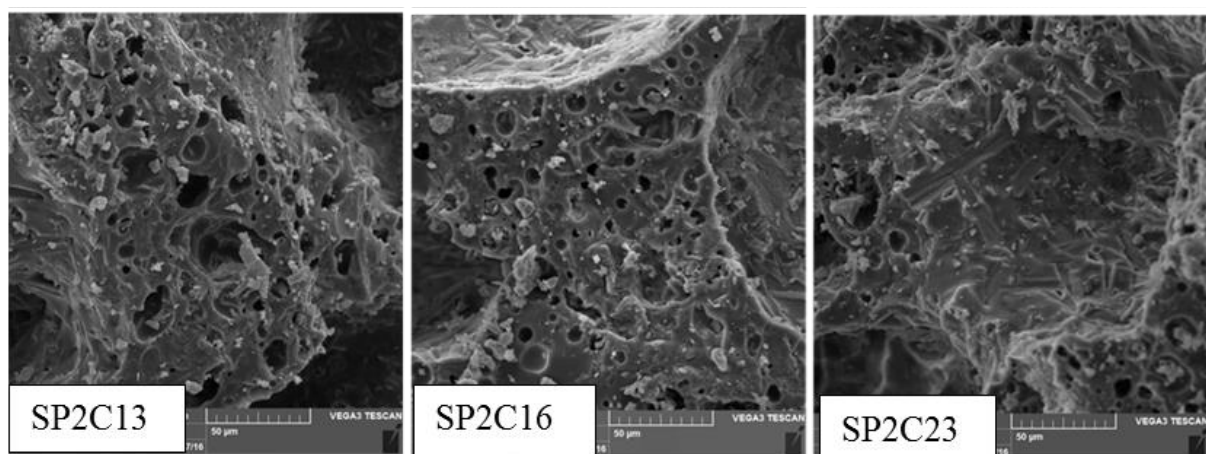
SEM mikrografije uzorka pripremljenih pjenostakla sa dodatkom pepela prikazani su na slikama od 29 do 34 s naznačenim povećanjima. Na slici 35 prikazan je uvećan dio koji se odnosi na morfologiju kristalne faze detektirane na uzorcima pjenostakla oznake SP2C16 i SP2C23.



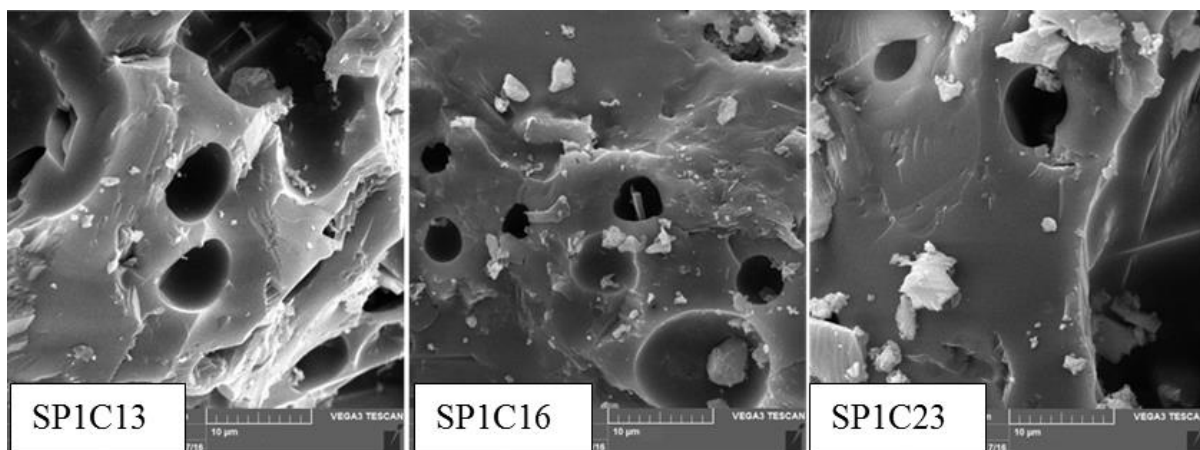
**Slika 29.** SEM mikrografije pjenostakla oznake SPxCy gdje je x mas. % agensa za pjenjenje (P) a y mas. % pepela (C) prema tablici 10; na svim mikrogafijama naznačena skala odgovara veličini od 1 mm.



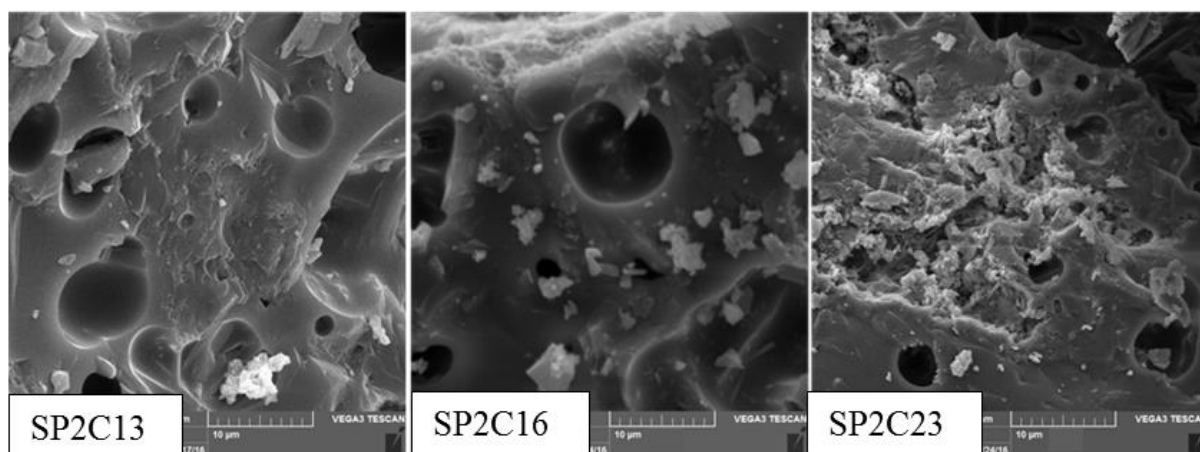
**Slika 30.** SEM mikrografije pjenostakla oznake SPxCy gdje je x mas. % agensa za pjenjenje (P) a y mas. % pepela (C) prema tablici 10; na svim mikrografijama naznačena skala odgovara veličini 50 µm.



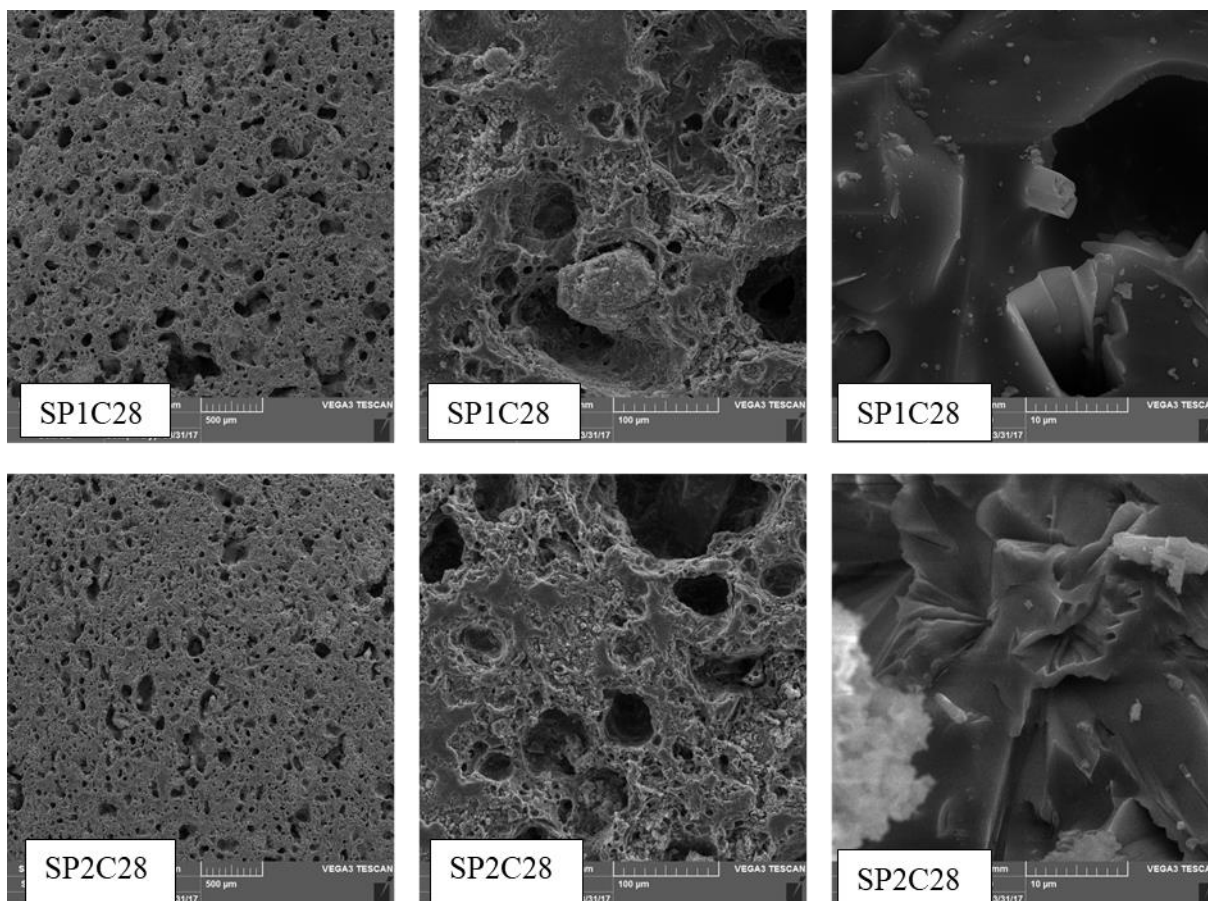
**Slika 31.** SEM mikrografije pjenostakla oznake SPxCy gdje je x mas. % agensa za pjenjenje (P) a y mas. % pepela (C) prema tablici 10; na svim mikrografijama naznačena skala odgovara veličini 50 µm.



**Slika 32.** SEM mikrografije pjenostakla oznake SPxCy gdje je x mas. % agensa za pjenjenje (P) a y mas. % pepela (C) prema tablici 10; na svim mikrografijama naznačena skala odgovara veličini 10 µm.

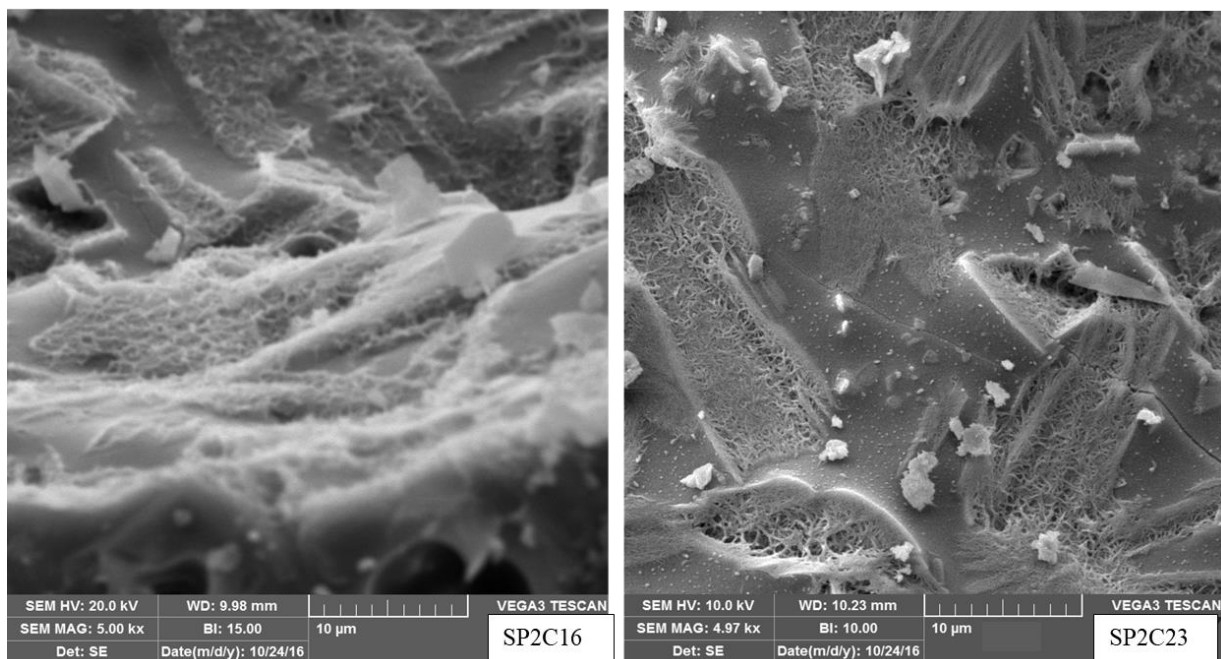


**Slika 33.** SEM mikrografije pjenostakla oznake SPxCy gdje je x mas. % agensa za pjenjenje (P) a y mas. % pepela (C) prema tablici 10; na svim mikrografijama naznačena skala odgovara veličini 10 µm.



**Slika 34.** SEM mikrografije pjenostakla oznake SP1C28 sastava: 71 mas. % otpadnog stakla (S), 1 mas. % otpadnog vapnenca (P) te otpadnog pepela (C) od 28 mas. % i SP2C28 sastava: 70 mas. % otpadnog stakla (S), 2 mas. % otpadnog vapnenca (P) te otpadnog pepela (C) od 28 mas. % sa masenim udjelom otpadnog pepela (C) od 28 mas. %.; skala veličine naznačena na mikrogafiji.

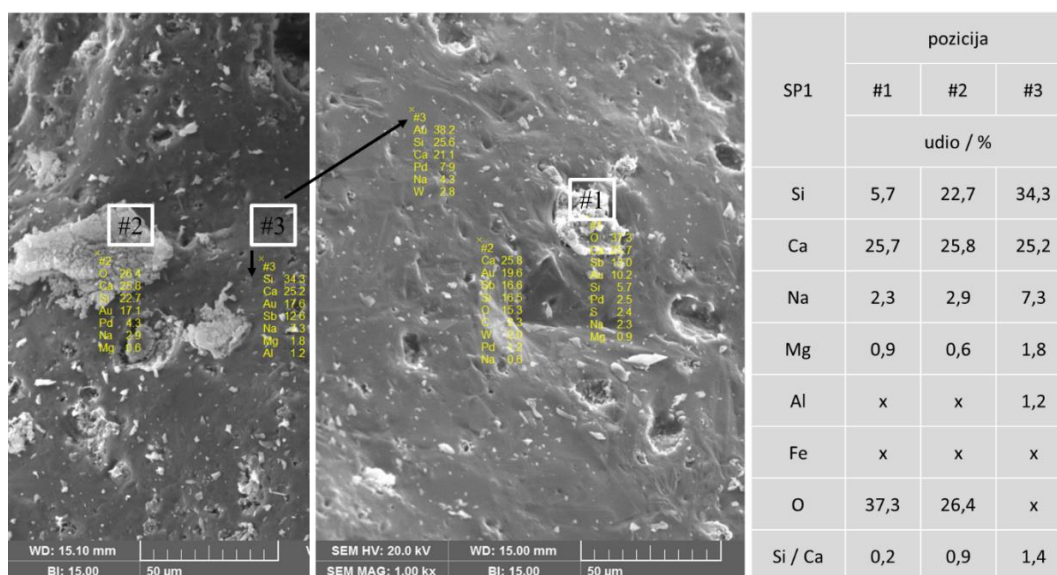




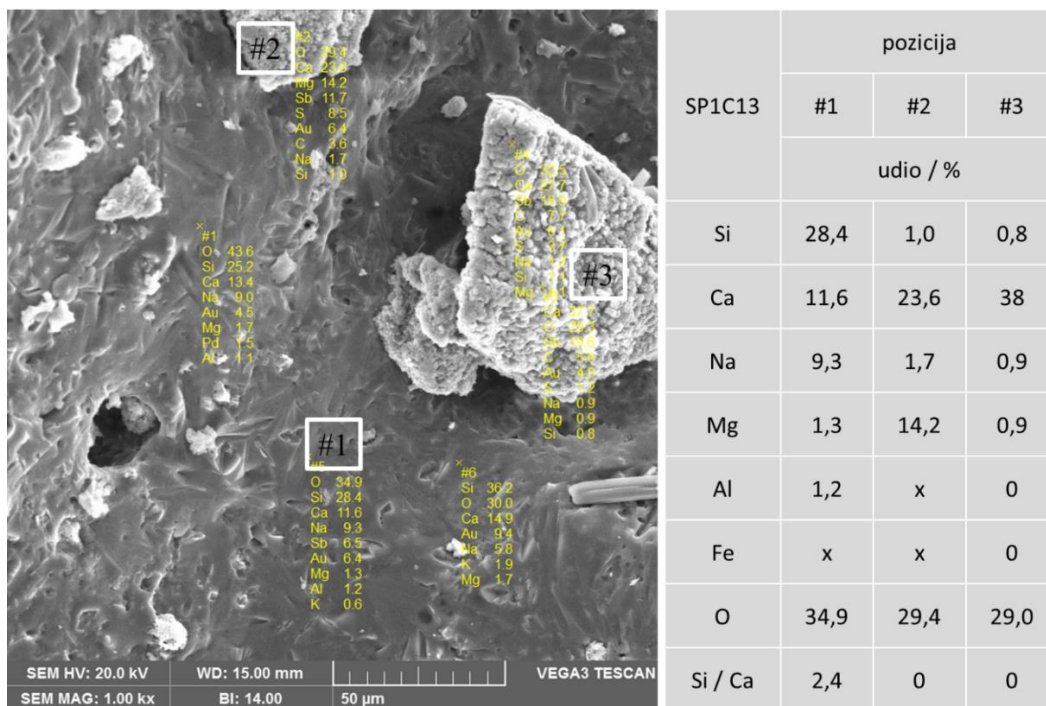
**Slika 35.** SEM mikrografije pjenostakla oznake SP2C16 sastava: 82 mas. % otpadnog stakla (S), 2 mas. % otpadnog vapnenca (P) te otpadnog pepela (C) od 16 mas. %. i SP2C23 sastava: 75 mas. % otpadnog stakla (S), 2 mas. % otpadnog vapnenca (P) te otpadnog pepela (C) od 23 mas. %; skala veličine naznačena na mikrogafiji.

### 4.6.3. Rezultati mikroprobne analize (EDS) uzoraka pjenostakla s dodatkom i bez dodatka pepela

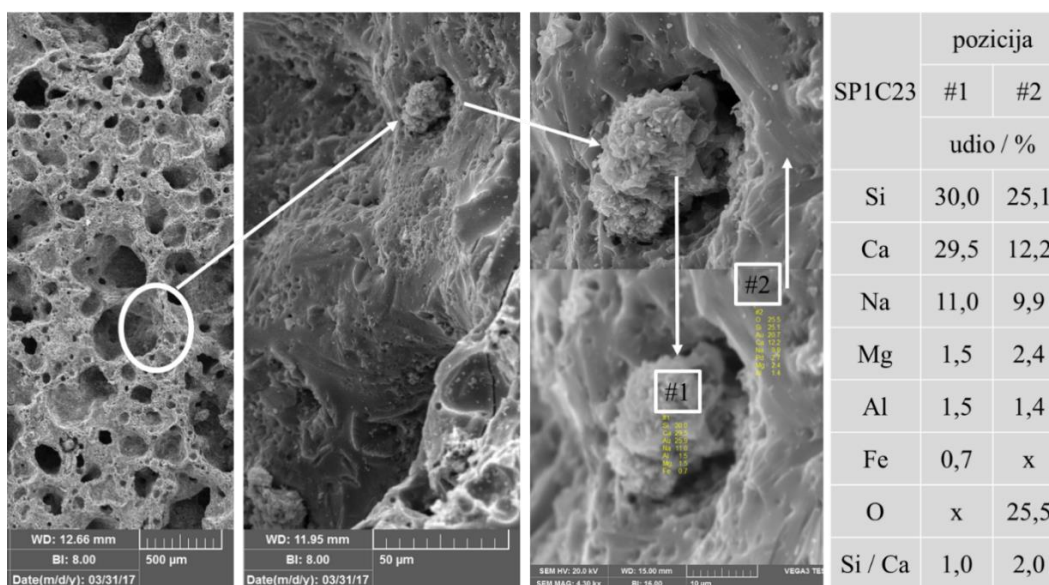
Na slikama 36-40 prikazane su mikrografije uzoraka pjenostakla sa i bez dodataka pepela te mjesta na kojima je provedena mikroprobna analiza kao i prikupljeni rezultati.



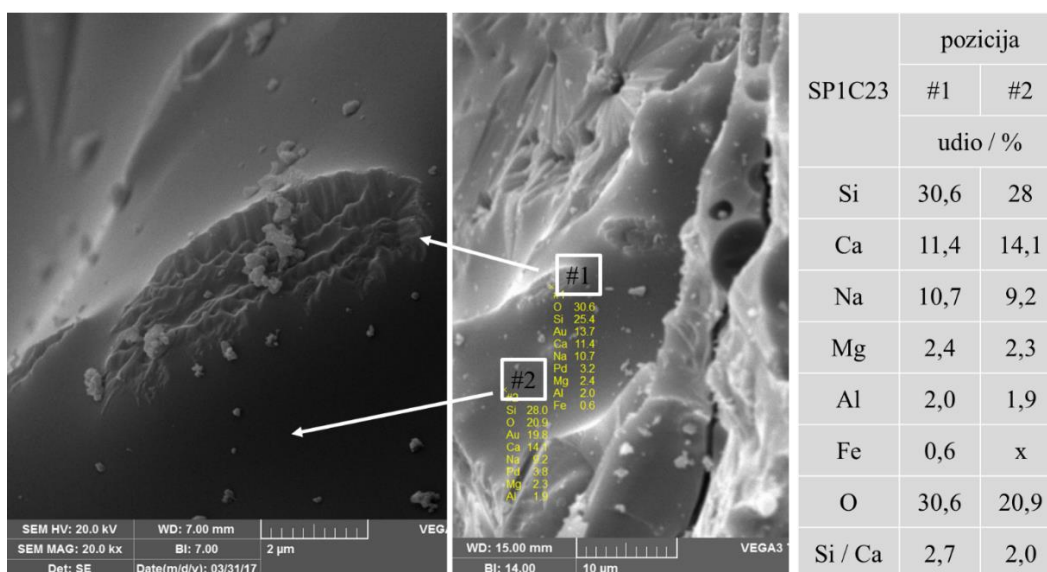
**Slika 36.** SEM/EDS mikrografije referentnog pjenostakla oznake SP1 sastava: 99 mas. % otpadnog stakla (S) i 1 mas. % otpadnog vapnenca (P); EDS analiza prikazana tablično za tri pozicije.



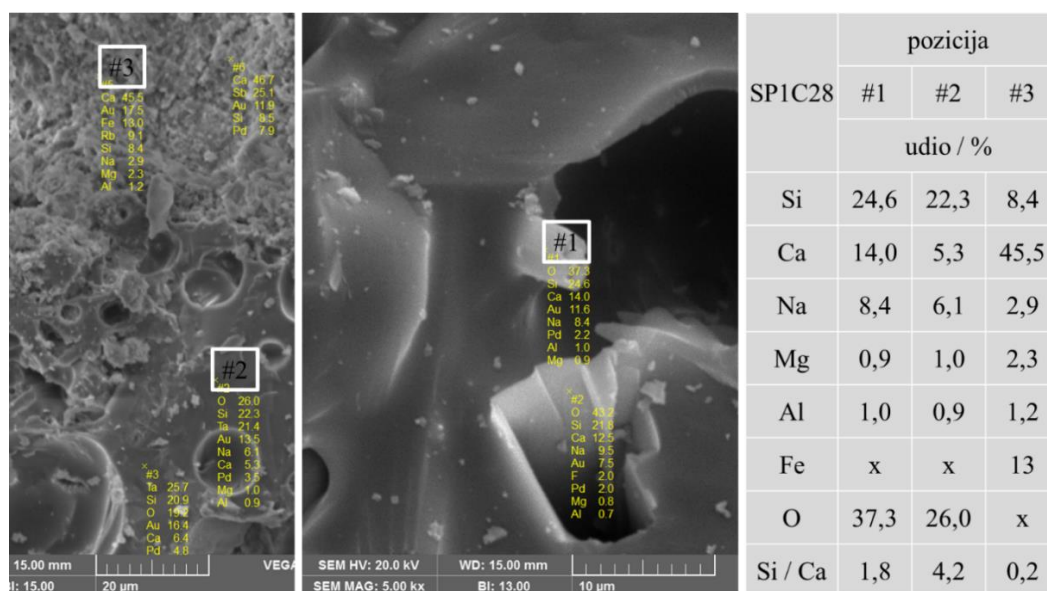
**Slika 37.** SEM/EDS mikrografije pjenostakla oznake SP1C13 sastava: 86 mas. % otpadnog stakla (S), 1 mas. % otpadnog vapnenca (P) te otpadnog pepela (C) od 13 mas. %; EDS analiza prikazana tablično za tri pozicije.



**Slika 38.** SEM/EDS mikrografije pjenostakla oznake SP1C23 sastava: 76 mas. % otpadnog stakla (S), 1 mas. % otpadnog vapnenca (P) te otpadnog pepela (C) od 23 mas. %.; prikaz mjesta EDS analize pri različitim povećanjima; EDS analiza prikazana tablično za dvije pozicije.



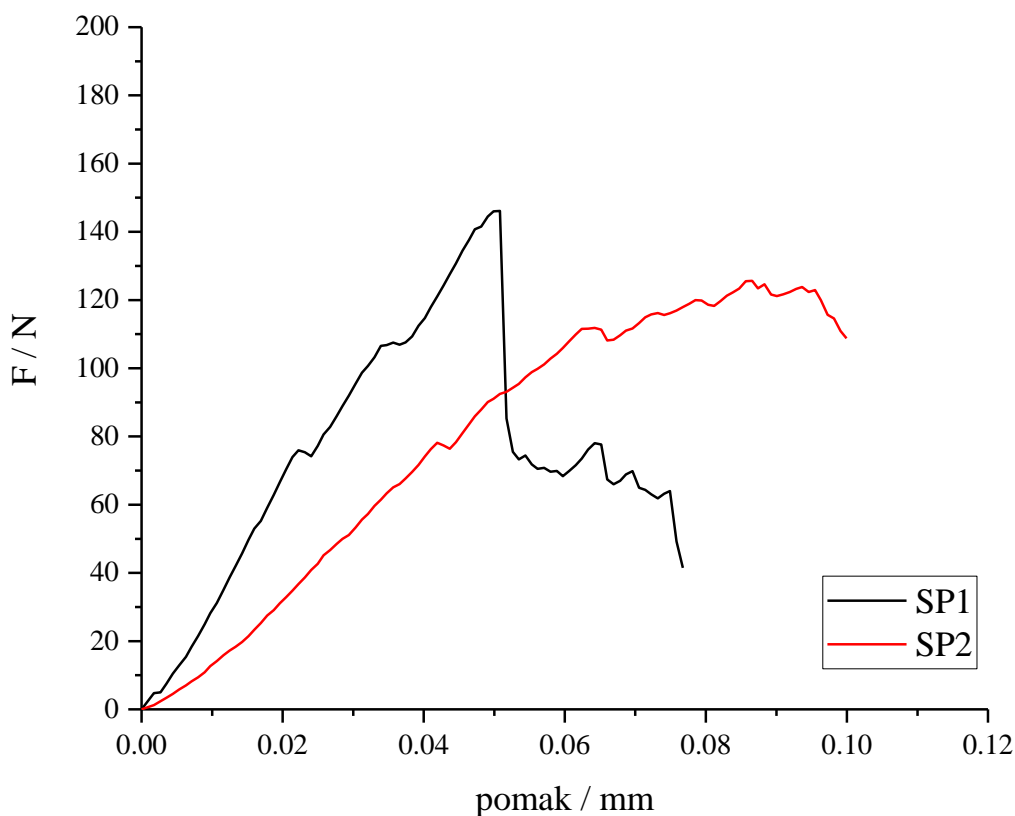
**Slika 39.** SEM/EDS mikrografije pjenostakla oznake SP1C23 sastava: 76 mas. % otpadnog stakla (S), 1 mas. % otpadnog vapnenca (P) te otpadnog pepela (C) od 23 mas. %; prikaz mjesta EDS analize pri različitim povećanjima; EDS analiza prikazana tablično za dvije pozicije.



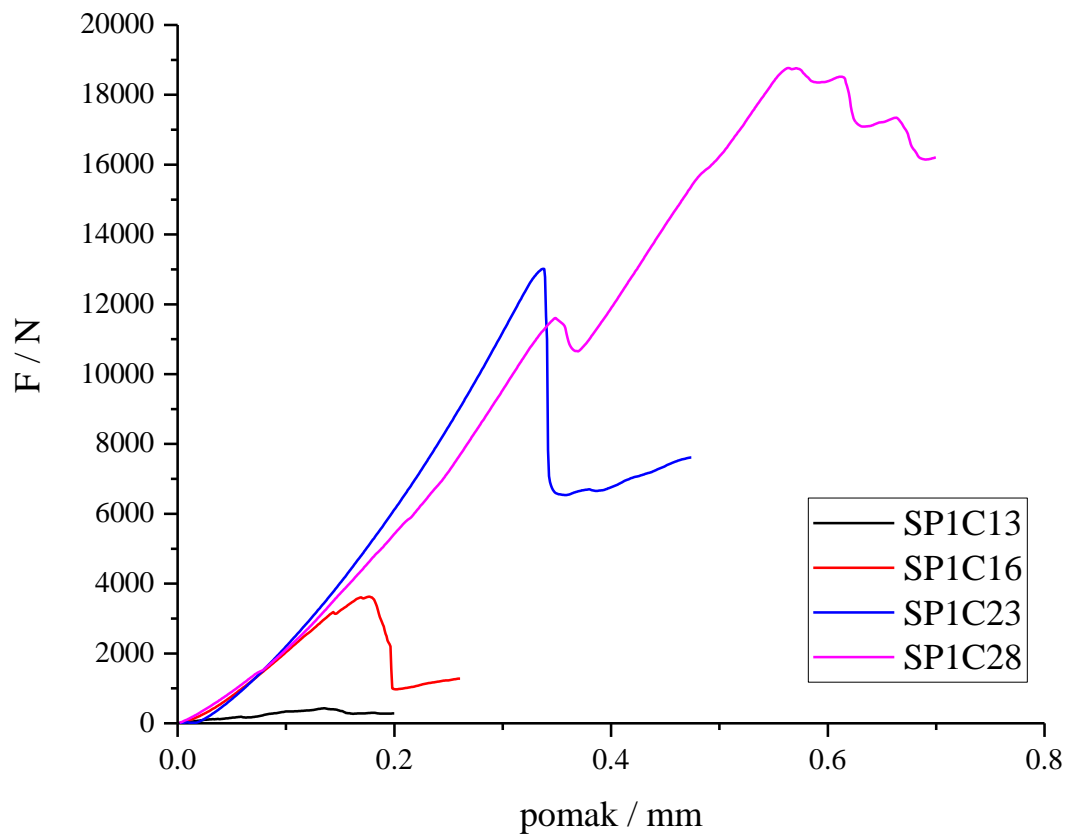
**Slika 40.** SEM/EDS mikrografije pjenostakla oznake SP1C28 sastava: 71 mas. % otpadnog stakla (S), 1 mas. % otpadnog vapnenca (P) te otpadnog pepela (C) od 28 mas. %; EDS analiza prikazana tablično za tri pozicije.

#### 4.7. Rezultati određivanja mehaničkih svojstava pjenostakla

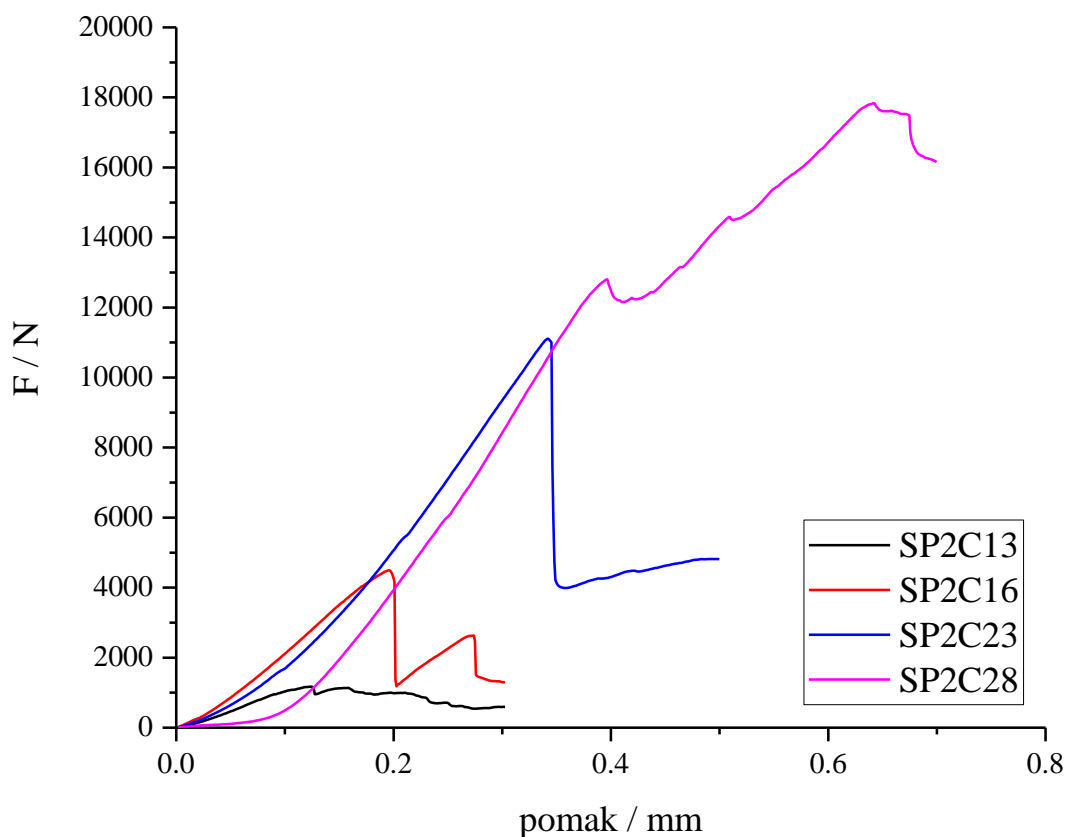
Grafički prikaz prirasta sile po pomaku dan je za referentne uzorke pjenostakla bez dodatka pepela na slici 41, te za sustave pjenostakla s masenim udjelom agensa za pjenjenje (P) od 1 % i otpadnog pepela (C) od 13 do 28 mas. % na slici 42, te za pjesnostako sastava 2 mas. % agensa za pjenjenje (P) i otpadnog pepela (C) od 13 do 28 mas. % na slici 43. Vrijednost sile nakon koje uzorak nije mogao preuzeti opterećenje, tlačne čvrstoće te prividni Youngov modul elastičnosti prikazane su u tablici 18.



**Slika 41.** Prirast sile referentnih pjenostakla oznaka SP1C sastava: 99 mas. % otpadnog stakla (S) i 1 mas. % otpadnog vapnenca (P) i SP2C sastava: 98 mas. % otpadnog stakla (S) i 2 mas. % otpadnog vapnenca (P).



**Slika 42.** Prirast sile ispitivanih pjenostakla oznake SPxCy gdje je x mas. % agensa za pjenjenje (P) a y mas. % pepela (C) prema tablici 10.



**Slika 43.** Prirast sile ispitivanih pjenostakla oznake SPxCy gdje je x mas. % agensa za pjenjenje (P) a y mas. % pepela (C) prema tablici 10.

**Tablica 18.** Rezultati ispitivanja tlačne čvrstoće ( $\sigma_{sr}$ ) pjenostakla sa prikazom maksimalne primjenjene sile ( $F_{sr}$ ), te prividnog Youngovog modula elastičnosti ( $E_{pr_{sr}}$ ).

uzorci pjenostakla*	$F_{sr}$	st.dev	$\sigma_{sr}$	st.dev	$E_{pr_{sr}}$
	N		MPa		
SP1	158	16	0,2	0,1	80
SP1C13	947	607	1,9	0,6	172
SP1C16	3361	564	6,2	1,3	483
SP1C23	9113	3298	17,0	3,4	665
SP1C28	19016	1356	30,0	1,9	814
SP2	133	10	0,3	0,1	66
SP2C13	2134	1070	3,6	1,6	399
SP2C16	5078	2144	9,4	3,8	751
SP2C23	10644	2361	22,5	3,9	878
SP2C28	19011	1627	31,1	3,4	831

\* uzorci pjenostakla prema oznaci SPxCy gdje je x mas. % agensa za pjenjenje a y mas. % pepela otpadnog mulja prema tablici 10.

#### 4.8. Rezultati mjerenja vodoupojnosti pjenostakla

Rezultati mjerenja vodoupojnosti uzoraka pjenostakla prema zahtjevima norme (HRN EN 1015-18) [168] iskazani su prema jednadžbi (3.3.) na 90 minuta te prikazani u tablici 19.

**Tablica 19.** Rezultati ispitivanja vodoupojnosti uzoraka pjenostakla.

uzorci pjenostakla*	vodoupojnost / C90	
	$kg/m^2 min^{0,5}$	
	median	st. dev.
SP1C13	0,78	0,08
SP1C16	0,64	0,06
SP1C23	0,25	0,08
SP1C28	0,69	0,00
SP2C13	0,53	0,06
SP2C16	0,39	0,00
SP2C23	0,25	0,00
SP2C28	0,85	0,00
* uzorci pjenostakla prema oznaci SPxCy gdje je x mas. % agensa za pjenjenje a y mas. % pepela otpadnog mulja prema tablici 10.		

#### 4.9. Rezultati određivanja gustoća i poroznosti pjenostakla

Prikupljeni rezultati mjerenja prividne i stvarne gustoće te poroznosti uzoraka pjenostakla prikazani su u tablicama 20-22.

**Tablica 20.** Rezultati ispitivanja prividnih gustoća ( $\rho_p$ ) uzoraka pjenostakla.

uzorci pjenostakla*	prividna gustoća ( $\rho_p$ )	
	$g/cm^3$	
	median	st. dev.
SP1	0,178	0,000
SP1C13	0,376	0,072
SP1C16	0,634	0,035
SP1C23	0,969	0,025
SP1C28	1,210	0,012
SP2	0,330	0,010
SP2C13	0,426	0,029
SP2C16	0,694	0,049
SP2C23	1,051	0,012
SP2C28	1,231	0,035
* uzorci pjenostakla prema oznaci SPxCy gdje je x mas. % agensa za pjenjenje a y mas. % pepela otpadnog mulja prema tablici 10.		



**Tablica 21.** Rezultati ispitivanja stvarnih gustoća ( $\rho_s$ ) uzoraka pjenostakla.

uzorci pjenostakla*	stvarna gustoća ( $\rho_s$ )	
	$g/cm^3$	
	median	st. dev.
SP1	2,444	0,051
SP1C13	2,346	0,070
SP1C16	2,443	0,005
SP1C23	2,461	0,012
SP1C28	2,366	0,034
SP2	2,426	0,103
SP2C13	2,403	0,045
SP2C16	2,358	0,019
SP2C23	2,341	0,110
SP2C28	2,461	0,018
* uzorci pjenostakla prema oznaci SPxCy gdje je x mas. % agensa za pjenjenje a y mas. % pepela otpadnog mulja prema tablici 10.		

**Tablica 22.** Rezultati ispitivanja poroznosti uzoraka pjenostakla.

uzorci pjenostakla*	$P_{sr}$
	%
SP1	92,71
SP1C13	83,96
SP1C16	74,04
SP1C23	60,65
SP1C28	48,87
SP2	86,42
SP2C13	82,26
SP2C16	70,59
SP2C23	55,10
SP2C28	49,99
* uzorci pjenostakla prema oznaci SPxCy gdje je x mas. % agensa za pjenjenje a y mas. % pepela otpadnog mulja prema tablici 10.	

#### 4.10. Ispitivanje ekološke prihvatljivosti pjenostakla

##### 4.10.1. Izluživanje teških metala iz pepela otpadnog mulja i pjenostakla

Rezultati izluživanja teških metala iz uzoraka pepela i uzoraka pjenostakla koji su izvedeni u skladu s normama za karakterizaciju otpada, prikazani su tablično kako slijedi: HRN EN 12457-4:2002 (u kojoj je otopina za ekstrakciju deionizirana voda) [169] u tablici 23 i normom HRN EN 13657 (u kojoj je otopina za ekstrakciju zlatotopka) [166] u tablici 24. Također, provedeno je izluživanje agensa za pjenjenje kako bi se odredio njegov utjecaj na okoliš kao zasebnog materijala te onog kojeg ima unutar pjenostaklenog materijala.

**Tablica 23.** Izluživanje destiliranom vodom analita iz uzoraka agensa za pjenjenje (P), pepela (C) i uzoraka pjenostakla.

metoda	uzorak	P	C	SP1C13	SP1C16	SP1C23	SP1C28	SP2C13	SP2C16	SP2C23	SP2C28
	analit	mg/kg s.t.									
HRN EN 12457-4:2002	pH-vrijednost	8,5	9,4	11,8	11,6	11,4	8,1	12,1	11,8	11,4	8,2
	električna vodljivost / ( $\mu S/cm$ )	57	2233	916	799	756	1377	1393	936	899	1260
	As	0,11	<0,01	0,1	0,04	0,08	<0,01	0,04	0,01	<0,01	<0,01
	Ba	<0,01	2,61	2,08	0,57	1,38	0,56	0,57	0,16	0,19	1,66
	Cd	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	Cr	<0,01	24,9	4,94	3,8	5,39	9,27	4,81	4,42	7,69	9,29
	Cu	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	Hg	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	Mo	0,48	5,23	0,94	1,05	1,18	1,49	1,04	1,08	1,24	1,61
	Ni	<0,01	<2	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	Pb	<0,01	<2	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	Zn	<0,01	1,77	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	Al	0,88	19	3,95	3,87	2,49	2,6	6,67	7,97	2,98	4,23
	Fe	<0,01	<1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	Kloridi, Cl	<10	642	<10	<10	<10	108	<10	<10	<10	91
Fluoridi, F	0,77	0,14	2,37	1,51	0,85	1,62	1,9	1,45	0,7	0,85	
Sulfati, SO <sub>4</sub>	10	3200	1250	1850	1280	3300	1590	1840	1740	4620	

s.t. - suha tvar  
 \* uzorci pjenostakla prema oznaci SPxCy gdje je x mas. % agensa za pjenjenje a y mas. % pepela otpadnog mulja prema tablici 10.

**Tablica 24.** Izluživanje zlatotopkom analita iz uzoraka agensa za pjenjenje (P), pepela (C) i uzoraka pjenostakla.

metoda	uzorak	P	C	SP1C13	SP1C16	SP1C23	SP1C28	SP2C13	SP2C16	SP2C23	SP2C28
	analit	<i>mg/kg s.t.</i>									
HRN EN 13657	<i>As</i>	0,77	5,88	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
	<i>Ba</i>	4,73	674,00	38,00	33,90	56,70	516,00	41,00	42,30	53,50	519,00
	<i>Cd</i>	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
	<i>Cr</i>	0,32	84,30	14,50	13,50	25,60	44,20	13,90	16,30	19,20	48,50
	<i>Cu</i>	<0,01	736,00	28,00	35,50	66,00	382,00	44,00	50,80	70,30	384,00
	<i>Hg</i>	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	<i>Mo</i>	0,51	8,71	6,90	5,27	6,49	<0,1	5,34	3,74	4,70	<0,1
	<i>Pb</i>	<0,1	408,00	11,60	9,09	13,30	329,00	9,63	12,50	8,60	343,00
	<i>Zn</i>	<0,1	1460,00	40,00	59,90	108,00	434,00	52,10	70,80	108,00	439,00
	<i>Al</i>	1950	32900	2190	2980	5370	9600	2650	3390	5590	8080
	<i>Fe</i>	877	30900	2240	2670	4800	13400	2480	3200	5230	12600
	<i>Mn</i>	17,00	617,00	37,30	47,80	83,90	276,00	45,40	55,50	84,60	282,00
	<i>V</i>	13,70	62,90	5,94	6,93	11,90	25,10	5,90	7,69	13,70	26,90
	<i>Ca</i>	335000	146000	31700	29700	36100	111000	40300	34600	42900	107000
	<i>Mg</i>	110	25000	2340	2610	3100	13100	2550	2000	4420	6210
<i>Na</i>	151	2880	13200	12200	14400	58100	17900	13500	16600	52900	
<i>K</i>	190	3740	1140	1040	1710	11800	1410	1290	1680	10900	

*s.t.* - suha tvar  
 \* uzorci pjenostakla prema oznaci SPxCy gdje je x mas. % agensa za pjenjenje a y mas. % pepela otpadnog mulja prema tablici 10.

#### 4.10.2. Antibakterijska aktivnost pepela otpadnog mulja i pjenostakla

Antibakterijska aktivnost pjenostakla ispitana je u obliku suspenzije pjenostakla u prirodnoj izvorskoj vodi prema izolatu bakterije *A. baumannii*. Nakon 24 h kontakta s pjenostaklom izmjerene su vrijednosti pH i prikazane na slici 44. Uzorci pjenostakla SP1C13 i SP2C13 povisili su pH-vrijednost u najmanjem intenzitetu, dok su uzorci SP1C28 i SP2C28 povisili pH-vrijednost u najvišem intenzitetu.

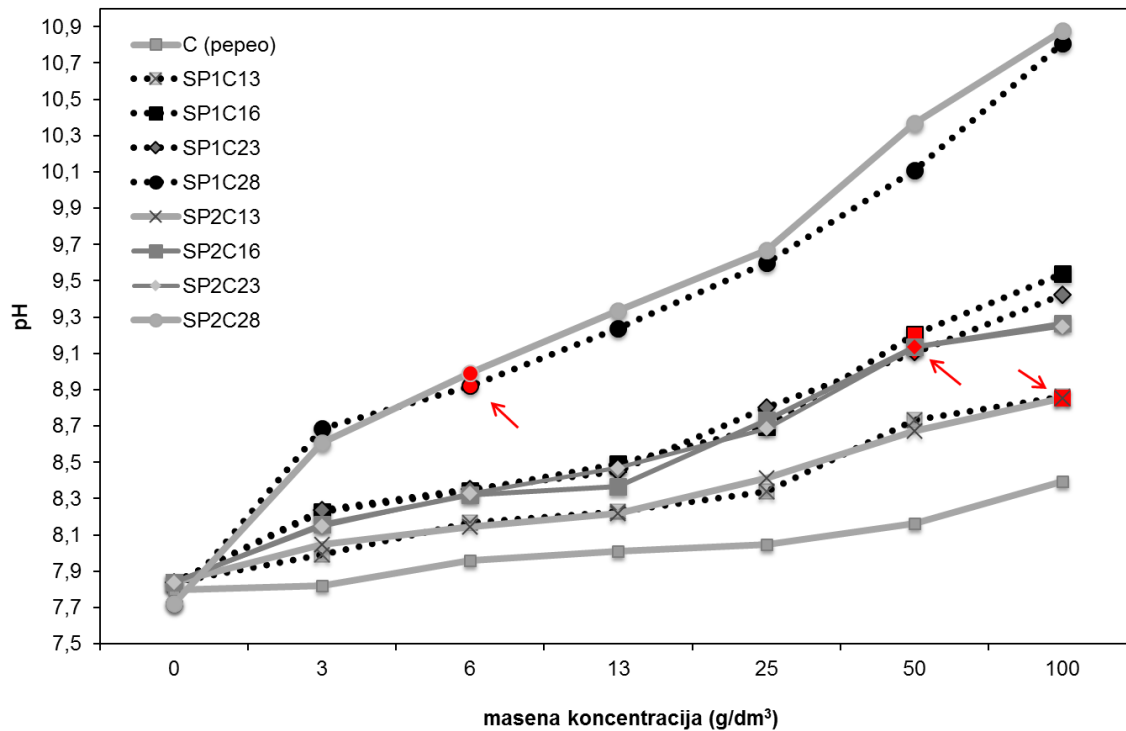
Vrijednosti zabilježenih MIK za svih osam ispitanih uzoraka pjenostakla dane su na slici 44, dok je prikaz primjera hranjivog agara s inokuliranom suspenzijom bakterija od  $0,01 \text{ cm}^3$  koja je bila 24 h pri  $37^\circ\text{C}$  u kontaktu s uzorkom pjenostakla oznake SP2C23 prikazan na slici 45. Na istom prikazu (slika 45) vidljiva je i vrijednost MIK pri koncentraciji od  $50 \text{ g/dm}^3$  (označeno crvenom strelicom). Dodatak pjenostakla i pepela aktivnog mulja uzrokovao je zamućenje u epruvetama, te nije bilo moguće direktno u epruvetama odrediti vizualno zamućenje kao posljedicu rasta bakterija. Prema intenzitetu porasta bakterijskih kolonija u odnosu na pozitivnu kontrolu bez pjenostakla (u sredini) određena je vrijednost MIK; koje za uzorke pjenostakla sa masenim udjelom pepela od 13 % za sustav agensa za pjenjenje od 1 mas. % iznose  $100 \text{ g/L}$ , dok za masene udjele pepela od 16 i 23 % za oba sustava agenasa za pjenjenje (1 i 2 mas. %) MIK iznose  $50 \text{ g/L}$ . Za uzorke pjenostakla sa masenim udjelom pepela od 28 % za oba sustava agenasa za pjenjenje (1 i 2 mas. %) MIK vrijednosti iznose  $6 \text{ g/L}$ . Sve vrijednosti MIK zabilježene su iznad pH-vrijednosti medija od 8,8; pri čemu je smanjenje broja bakterija *A. baumannii* iznosilo od 55 do 57 %, što odgovara smanjenju broja bakterija od 3,88 do 4,01  $\log \text{ CFU/cm}^3$  u usporedbi s pozitivnom kontrolom bez dodatka pjenostakla  $c_0 (\log \text{ CFU/cm}^3) = 7,05 \pm 0,01$ .

Također, za uzorke pjenostakla nisu zabilježene minimalne baktericidne koncentracije koje bi uzrokovale kompletnu redukciju broja bakterija unutar 24 h kontakta.

Vrijednosti MIK zabilježene su nakon 1 h kontakta samo s uzorcima SP1C28 i SP2C28, dok za uzorak SP2C13 vrijednosti MIK nisu zabilježene niti nakon 1h niti nakon 24h kontakta.

Analiza SEM uzoraka pjenostakla pri njihovim vrijednostima MIK pokazala je pojedinačne imobilizirane stanice *A. baumannii* na površini pjenostakla bez znakova formacije bakterijskog biofilma što je prikazano na slici 46 za uzorak SP2C13 pri određivanju MIK za koncentraciju od  $100 \text{ g/dm}^3$  pjenostakla nakon 24h kontakta pri  $37^\circ\text{C}$ .

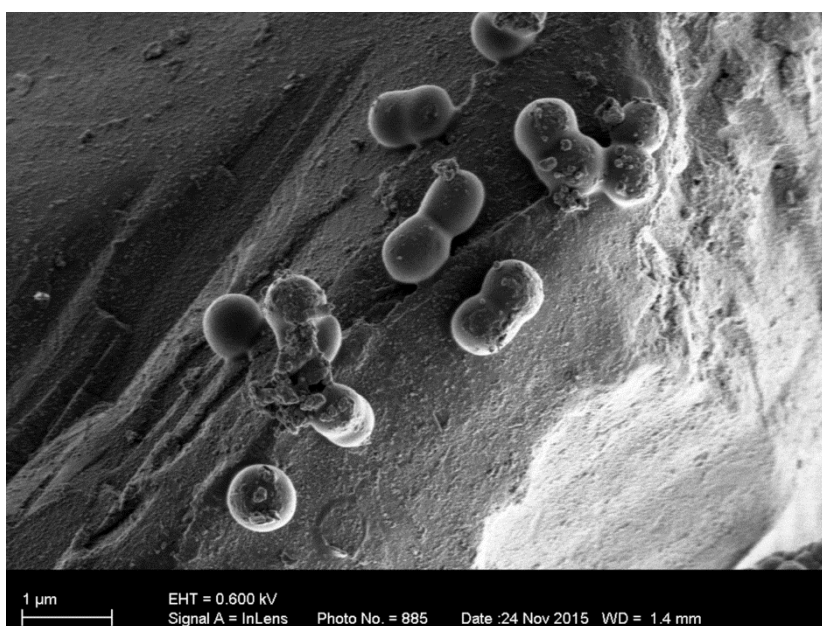
Pepeo aktivnog mulja rezultirao je slabim, o dozi ovisnom, porastom finalnih pH-vrijednosti prirodne izvorske vode (slika 44), pri čemu konačna vrijednost pH nije bila viša od 8,4. Vrijednosti MIK za pepeo aktivnog mulja nisu zabilježene niti nakon 1h niti nakon 24 h kontakta.



**Slika 44.** Porast pH-vrijednosti prirodne izvorske vode pri dodatku različitih masenih koncentracija uzoraka pjenostakla te minimalne inhibitorne koncentracije (MIK) pjenostakla prema izolatu bakterije *A. baumannii* nakon 24 h kontakta pri 37 °C. Vrijednosti MIK označene su strelicama; vrijednosti MIK zabilježene su iznad pH-vrijednosti 8,8; MIK vrijednosti zabilježene su nakon 1h kontakta samo s uzorcima SP1C28 i SP2C28 (sastav prema tablici 10); MIK vrijednosti nisu zabilježene za pepeo (C) i uzorak SP2C13 (sastav prema tablici 10) nakon 1h niti 24h kontakta;  $c_0$  ( $\log \text{CFU/cm}^3$ ) =  $7,05 \pm 0,01$ .

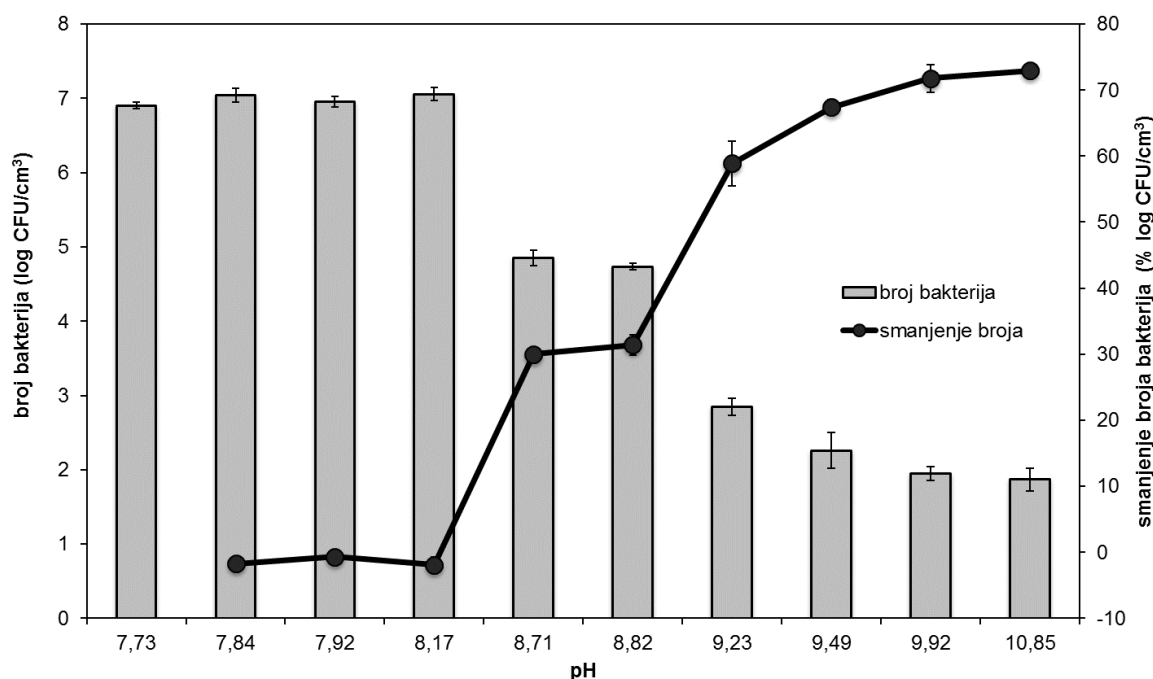


**Slika 45.** Hranjivi agar s inokuliranih  $0,01 \text{ cm}^3$  suspenzije bakterija koja je bila 24 h pri  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  u kontaktu s različitim masenim koncentracijama pjenostakla. Prema intenzitetu porasta bakterijskih kolonija u odnosu na pozitivnu kontrolu bez pjenostakla (u sredini) određena je vrijednosti minimalne inhibitorne koncentracije (MIK); Strelicom označena vrijednost MIK pri masenoj koncentraciji od  $50 \text{ g/dm}^3$  za uzorak SP2C23 (sastav prema tablici 10).



**Slika 46.** SEM snimka stanica *A. baumannii* imobiliziranih na površinu uzorka pjenostakla SP2C13 (sastav prema tablici 10) pri vrijednosti MIK od  $100 \text{ g/dm}^3$  nakon 24 h kontakta na  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ . Vidljive su pojedinačne imobilizirane stanice bez znakova stvaranja bio filma. Precipitat na površini stanica je najvjerojatnije rezultat preživljavanja bakterija u ekološki nepovoljnim alkalnim uvjetima.

U svrhu utvrđivanja povezanosti antibakterijske aktivnosti uzoraka pjenostakla s djelovanjem alkalnog pH ili izluživanjem potencijalno toksičnih specija iz pjenostakla, testiran je rast *A. baumannii* pri različitim alkalnim vrijednostima pH u prirodnoj izvorskoj vodi. Prirodna pH-vrijednost izvorske vode od 7,7 korištena je kao pozitivna kontrola pri čemu je određen početni broj od  $c_0$  ( $\log \text{CFU}/\text{cm}^3$ ) =  $6,90 \pm 0,04$ . Na slici 47 grafički su prikazane srednje vrijednosti i standardna devijacija rezultata pri čemu je smanjenje broja bakterija određeno računski prema formuli (3.9.). Smanjenje broja bakterija više od 31 % opaženo je pri pH-vrijednosti iznad 8,8.



**Slika 47.** Prikaz srednjih vrijednosti i standardne devijacije brojnosti i smanjenja brojnosti bakterija *A. baumannii* nakon 24 h kontakta s prirodnom izvorskom vodom pri 37 °C i umjetno podešene pH-vrijednosti. Prirodna pH-vrijednost izvorske vode od 7,7 korištena je kao pozitivna kontrola.



## 5. RASPRAVA REZULTATA

### 5.1. Karakterizacija polaznih sirovina za pripravu pjenostakla

#### 5.1.1. Analiza sirove komunalne otpadne vode sa CUPOVZ

S obzirom na količinu opterećenja u otpadnim vodama, koje posljedično definira opterećenje i aktivnost aktivnog mulja, na kojem se temelji tehnološki postupak pročišćavanja komunalnih otpadnih voda na CUPOVZ, provedena su ispitivanja osnovnih pokazatelja komunalne otpadne vode. Mjerenja su uključivala: ukupnu suspendiranu tvar, KPK, BPK<sub>5</sub>, ukupni dušik, ukupni fosfor te koncentracije osnovnih teških metala koji su najviše zastupljeni u istraživanjima s područja otpadnih voda kao i ukupne heterotrofne bakterije. Ispitivanje komunalne otpadne vode i otpadnog mulja nužno je radi usporedbe dobivenih rezultata sa literaturnim podacima jer svaka komunalna otpadna voda, a posljedično i otpadni mulj te njegov pepeo ovise o aktivnostima u urbanim sredinama koje ispuštaju otpadne vode kao i o nizu tehnoloških parametara na samom uređaju za pročišćavanje otpadnih voda.

Na temelju pokazatelja koji su iskazani u tablici 12, može se zaključiti da su otpadne vode grada Zagreba tijekom 2014. godine bile srednjeg opterećenja obzirom na izmjerenu srednju vrijednost KPK od 233 mg/L. Smjernicom 91/271/EEC [16] propisana maksimalna vrijednosti KPK za komunalne otpadne vode iznosi 700 mg/L. Također, otpadne vode grada Zagreba tijekom 2014. godine mogu se okarakterizirati kao srednje do lako biorazgradive obzirom na visoki odnos KPK/BPK<sub>5</sub> od 2,35, a što je u skladu s literaturnim podacima otpadnih voda sličnog sastava [9,11]. Također, postignuti učinak pročišćavanja koji za srednje vrijednosti influenta i efluenta iznosi za KPK 89 %, 95 % za BPK<sub>5</sub> te 95 % za TSo ukazuje da su komunalne otpadne vode obrađene na CUPOVZ biorazgradive. Iako je CUPOVZ uređaj drugog stupnja koji za cilj ima uklanjanje organskog opterećenja, posljedično se smanjio i značajan udio anorganskih komponenti poput ukupnog dušika i fosfora. Rezultati navedeni u tablici 12. potvrđuju da se većina onečišćujućih tvari uspješno razgradila te da su vrijednosti osnovnih pokazatelja emisija onečišćujućih tvari u efluentu prema ref. [16] sukladne zakonskim propisima navedenim u tablici 2.

Nastavno na analizu osnovnih pokazatelja provedenim mikrobiološkim ispitivanjem otpadnih voda dokazana je kontinuirana prisutnost CRBP rezistentnih bakterija i u influentu i u efluentu otpadne vode sa CUPOVZ (slika 6). Usporedbom rezultata analiza influenta i efluenta vidljivo je sniženje broja i ukupnih heterotrofnih bakterija i karbapenem rezistentnih

bakterija u efluentu otpadne vode. U svim uzorcima efluenta dokazana je prisutnost kliničkog patogena *A. baumannii* kojemu je potvrđena [155,162] višestruka otpornost na antibiotike (MDR). Prevalencija *A. baumannii* dokazana je u uzorcima efluenta koji su izdvojeni 16.04. i 28.10.2014. Izolat *A. baumannii* koji je izdvojen iz efluenta na dan 16.04.2016., te označen kao EF2, pokazao je preživljavanje tijekom 50 dana praćenja u vodi. Prema rezultatima ispitivanja koji su prikazani na grafičkom prikazu na slici 7 zaključuje se da je brojnost izolata *A. baumannii* (EF2) nakon 50 dana još uvijek viša od početnog broja, te je za pretpostaviti da će navedeni izolat preživjeti i u okolišnim uvjetima prirodnog recipijenta efluenta otpadnih voda, čime može doći do njegovog širenja u okolinu [155,162]. Iako tijekom obrade otpadne vode drugim stupnjem dolazi do značajnog smanjenja broja CRBP rezistentnih bakterija, njihova kompletna eliminacija izostaje. Ovo upućuje na određenu povezanost CRBP rezistentnih bakterija sa suspendiranim česticama mulja, premda je za potvrdu istog potrebno provesti dodatna istraživanja.

Budući da se u posljednja dva desetljeća istraživanja antibakterijske aktivnosti provode na bolničkim patogenima koji konstantno izazivaju epidemije u bolnicama, izolat *A. baumannii* oznake EF2 koji je izoliran iz okoliša CUPOVZ-a, korišten je za ispitivanje antibakterijske aktivnosti pripremljenih pjenostaklenih materijala. Cilj je bio prikupiti spoznaje o mogućoj primjeni ovih materijala kao alternativnih dezinficijenasa tijekom obrade otpadnih voda. Postojanje antibakterijske aktivnosti pjenostaklenog materijala ukazat će i na stabilnost materijala tijekom njegovog naknadnog odlaganja na odlagalištima na kojima se često nalazi i infektivan otpad [162].

Kako bi se dobio uvid u opterećenost otpadnih voda teškim metalima, te njihova praćenja kroz sustav CUPOVZ, provedena je i analiza karakterističnih teških metala u otpadnoj vodi. Analiza je uključivala određivanje Cr, Cu, Zn, Ni, Fe, Pb i Mn, najzastupljenijih u istraživanjima vezanim za problematiku otpadnih voda i ostalog otpada. Prema rezultatima ispitivanja iskazanim u tablici 12 uočava se jednak koncentracijski odnos pojedinih metala i u influentu i u efluentu pri čemu koncentracija metala opada u nizu: Fe → Zn → Ni → Cu → Mn → Cr → Pb. Prisutnost navedenih metala u influentu pokazuju da je komunalna otpadna voda mješovitog tipa s prisutnim utjecajem određenih industrijskih otpadnih voda. Značajno snižena koncentracija metala u efluentu ukazuje da su uklonjeni metali u visokom postotku inkorporirani u biomasu aktivnog mulja tijekom pročišćavanja komunalnih otpadnih voda, što je u skladu s problematikom komunalnih otpadnih voda opisanom u literaturi [6,9,11]. Značajan postotak uklanjanja zabilježen je za većinu metala i u prosjeku je iznad 50 %. Za metale koji su u influentu prisutni u značajnoj koncentraciji poput Fe i Zn postotak uklanjanja iznosi od 37,41

% za Zn do 86,93 % za Fe. S obzirom da se pri određivanju metala nije ulazilo u određivanje kemijskog oblika u kojem je pojedini metal prisutan u otpadnoj vodi kao niti u kemizam biološke dostupnosti, a također niti na utjecaj tehnološkog procesa na uklanjanje metala, sve navedeno je potrebno dodatno istražiti u okviru novih istraživanja o utjecaju biološkog postupka dobivanja aktivnog mulja iz otpadne vode na učinkovitost izdvajanja metala.

#### 5.1.2. Analiza otpadnog mulja sa CUPOVZ

Navedena onečišćenja koja su inkorporirana u biomasu aktivnog mulja dodatno su koncentrirana tijekom stabilizacije aktivnog mulja biološkim postupkom mezofilne anaerobne digestije uz dodatak  $\text{FeCl}_3$  te naknadne strojne dehidracije. Ovo dovodi do razgradnje organske tvari i stvaranja bioplina. Prema analizi teških metala koji su prikazani u tablici 13, otpadni mulj u većoj mjeri zadovoljava granične vrijednosti za većinu teških metala, a čije su granične vrijednosti propisane direktivom Vijeća Europske unije 86/278/EEZ [43] za primjenu mulja iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda u poljoprivredi (tablica 3). Povišene vrijednosti zabilježene su za Cr, Pb, Cu, Ni i Zn ali bez prekoračenja graničnih vrijednosti. Može se zaključiti da je otpadni mulj sa CUPOVZ u pogledu udjela teških metala potencijalno rizičan za upotrebu u poljoprivredi. Rezultati udjela teških metala u otpadnom mulju CUPOVZ usporedivi su s rezultatima literaturnih podataka u tablici 4. Značajna razlika odnosi se na udio Hg koja je u većoj mjeri zastupljena u korištenom otpadnom mulju sa CUPOVZ spram literaturnih vrijednosti. Također raspon rezultata ispitivanja udjela metala u skladu je s visokim vrijednostima navedenih standardnih devijacija u literaturnim podacima.

Osim toga bez dodatne ili nedovoljne higijenzacije živim vapnom otpadni mulj nije higijenski ispravan materijal te predstavlja ekološki opasan otpad. Obzirom na visok udio ukupnog fosfora iznad 2 mg/kg s.t., te visoku ogrjevnu vrijednosti predviđa se njegovo monospaljivanje s ciljem iskorištenja toplinske energije, povećanja higijenske ispravnosti te rekuperacije fosfora [57].

#### 5.1.3. Analiza pepela otpadnog mulja

Rezultati elementarne analize pepela otpadnog mulja, koji je pripremljen termičkom obradom dehidriranog otpadnog mulja na 550 °C, prikazani su u tablici 14. Analiza pokazuje značajne udjele različitih metala u pepelu kao i visoku prisutnost elemenata alkalijske i zemnoalkalijske skupine. Od elemenata koji su određeni u pepelu otpadnog mulja značajan

udio pokazuju metali Fe, Al, Zn, Cu, Pb, Ni i Cr. Termičkom obradom otpadnog mulja na 550 °C dolazi do povećanja koncentracije Cr, Pb, Cu i Zn dok su koncentracije Mo, As i Ni, ostale u većoj mjeri ujednačene. Sniženje koncentracija zabilježeno je za teške metale Cd, Hg i Co, što je u skladu s dosadašnjim istraživanjima navedenim u literaturi [5,53]. Literaturni podaci također navode da do značajnijih promjena u udjelima elemenata metala u pepelu (osobito Cr, Cu, Cd, As i Pb) dolazi tek kod temperatura spaljivanja iznad 800 °C, kada ovisno o duljini vremena spaljivanja dolazi do povećanog vezanja spomenutih elemenata na čestice pepela tijekom procesa hlađenja otpadnog plina [5,53]. Od elemenata alkalijske i zemnoalkalijske skupine visoki zabilježeni su i do deset puta veći udio Ca i Mg spram K i Na. Također nizak udio klorida i sulfata u pepelu govori da se metali nalaze u spojevima koji su lako hlapivi na nižim temperaturama, što je u skladu s literaturnim podacima [48,53]. Usporedbom dobivenih vrijednosti udjela metala u ispitivanom pepelu s literaturnim podacima (tablica 5) proizlazi da je pepeo sa CUPOVZ manje opterećen metalima Cd, As i Co, dok su ostali metali usporedivi kao i rasponi njihovih koncentracija. Udjeli metalnih oksida ispitivanog pepela (tablica 15) usporedivi su s literaturnim podacima (tablica 6) pri čemu je zadržan i poredak zastupljenosti oksida.

Usporedbom dobivenih vrijednosti analiza metala s graničnim vrijednostima udjela teških metala propisanih Pravilnikom o gospodarenju muljem u poljoprivredi [43], može se zaključiti da pepeo ne zadovoljava Pravilnik zbog povećane koncentracije teških metala poput Pb, Cu, Ni i Zn. Navedeni zaključak u skladu je s prihvaćenim načinima gospodarenja pepelom koji su shematski prikazani na slici 2 [42] a koji ne predviđaju upotrebu pepela otpadnog mulja u poljoprivredi.

S obzirom na to što su visoki udjeli elemenata Si, Ca, Mg, Na, K, Fe i Al u pepelu otpadnog mulja napravljena je i kemijska analiza metalnih oksida unutar pepela kako bi se potvrdila primjenjivost pepela za izradu pjenostaklenog materijala, budući su oksidi spomenutih metala uobičajeni konstituenti silikatnih stakala. Prema rezultatima analize koja je prikazana u tablici 15, prisutni oksidi potvrđuju usporedivu zastupljenost oksida spram elementarne analize. Visoki udjeli oksida Si, Ca i Al te Fe koji su prema literaturnim podacima poželjni za staklotvorne i staklo keramičke silikatne sustave ukazuje na prihvatljivost pepela kao sirovine za izradu pjenostaklenih materijala [24,27,94,98,100,102,105,129].

Znatno viši udjeli Al i Fe u pepelu, kako u elementarnoj tako i u analizi oksida, povezani su s kemikalijama koje se koriste u obradi otpadnih voda i stabilizaciji aktivnog mulja, a što je u skladu s tehnološkim opisom CUPOVZ-a u literaturnom dijelu ove disertacije kao i literaturnim podacima [6,11,24,71,72].

Rezultati analize koncentracije metala u pepelu koji su navedeni u tablici 14 usporedivi su s onima u otpadnoj vodi efluenta i otpadnom mulju i zadržavaju niz od najvišeg prema najmanjem kako slijedi: Fe → Zn → Cu → Mn → Cr → Pb → Ni, pri čemu metali Fe i Zn zadržavaju visoke udjele kroz cijeli proces stvaranja pepela.

#### 5.1.4. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) pepela otpadnog mulja

Rendgenski difraktogram uzorka pepela otpadnog mulja (C) žarenog na 550 °C 2 h koji je prikazan na slici 10, otkriva uz visok udio amorfne faze i prisutnost više kristalnih faza. Visok udio amorfne faze najbolje pokazuje jak intenzitet vrlo širokog amorfnog haloa koji se prostire od 15 ° 2θ – 40 ° 2θ. Od kristalnih faza, sukladno intenzitetima njihovih difrakcijskih maksimuma, najzastupljenije su α-kvarc, α-SiO<sub>2</sub> (ICDD-46-1045); kalcit, CaCO<sub>3</sub> (ICDD-47-1743) i dolomit, CaMgCO<sub>3</sub> (ICDD-36-426), dok su minerali ilita (ICDD-26-911), zeolita (ICDD-89-1629) i feldspata (ICDD-70-287) prisutni s manjim udjelima u pepelu. Prisutnost navedenih kristalnih faza u skladu je sa obje kemijske analize pepela (elementarnom i oksidnom).

## 5.2. Analiza otpadnog vapnenca

### 5.2.1. Kemijska analiza otpadnog vapnenca

Kemijska analiza sastava vapnenca, koja je prikazana u tablici 17, pokazuje da je praškasti otpadni vapnenac po prirodi vrlo čisti kalcijev karbonat (CaCO<sub>3</sub>) te se kao takav može primijeniti kao agens za pjenjenje prilikom izrade pjenostakla.

### 5.2.2. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) otpadnog vapnenca

Rendgenski difraktogram uzorka otpadnog vapnenca (P) koji je prikazani na na slici 11, pokazuju da se radi o vrlo čistom i dobro kristaličnom kalcitu (ICDD-47-1743). Čistoća kalcitne faze u skladu je s kemijskom analizom vapnenca, a njegova dobra kristaličnost samo je potvrdila primjenjivost otpadnog vapnenca kao agensa za pjenjenje.

### 5.3. Analiza otpadnog stakla

Rezultati kemijske analiza oksidnog sastava otpadne staklene ambalaže prikazani su u tablici 16. Vidljivo je da se radi o staklotvornom sustavu  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$  što je u skladu sa deklariranim sastavima proizvođača staklene ambalaže, a što ovaj materijal čini pogodnim za uporabu i u izradi pjenostakla.

### 5.4. Simultana diferencijalno pretražna kalorimetrija i termo gravimetrijska analiza (DSC-TGA) sirovina

Ponašanje sirovina za pripravu pjenostakla (otpadno staklo, *S*, pepeo, *C*, i otpadni vapnenac, *P*,) tijekom toplinske obrade najbolje ilustriraju njihovi termogrami prikazani na slikama 8 i 9. Na DSC krivulji otpadnog stakla, *S*, u temperaturnom području između  $\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$  i  $\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$  vidljiva je promjena njenog toka do koje dolazi zbog strukturne transformacije stakla, gdje staklo počinje mekšati. Premda je staklo krutina poput kristala ono nema točku taljenja već kontinuirano prelazi u tekuće stanje. U području transformacije stakla odvijaju se odlučujući procesi važni za razvoj mikrostrukture krajnjeg pjenostaklenog materijala. Važno je poznavati ovo područje kako bi se odabrao odgovarajući agens za pjenjenje čiji raspad nikako nebi smio početi prije nego što započne mekšanje stakla i sljepljivanje čestica stakla i pepela. Da to nije ovdje slučaj najbolje ilustrira jaki endotermni efekt na DSC krivulji otpadnog vapnenca, *P*, čiji je maksimum na  $840\text{ }^\circ\text{C}$ , i posljedica je raspada  $\text{CaCO}_3$  na  $\text{CaO}$  i  $\text{CO}_2$ . Stvaranje plinovitog  $\text{CO}_2$  među već dobro slijepljenim česticama stakla i pepela uzrokovat će pjenjenje i formiranje porozne mikrostrukture materijala. Formiranju porozne mikrostrukture dodatno pridonosi i raspad otpadnog pepela kojeg karakterizira endotermni efekt na DSC krivulji čiji se maksimum javlja kod  $790\text{ }^\circ\text{C}$ . Pripisivanje ovih dvaju endotermnih efekata procesima raspada faza i oslobađanja plinovite faze u uzorcima otpadnog vapnenca i pepela dodatno potvrđuju simultani gubici mase ovih uzoraka registrirani na TG krivuljama (slika 9). Za uzorak otpadnog vapnenca zabilježen je gubitak od 42,58 mas. %, a za uzorak otpadnog pepela gubitak od 12,29 mas. %. Gubitak mase kod uzorka otpadnog vapnenca vrlo je blizu teoretskom gubitku od 44,01 mas. % koji bi imao čisti  $\text{CaCO}_3$  i potvrđuje XRD i kemijsku analizu da se radi o vrlo čistom vapnencu.

## 5.5. Priprava pjenostakla

Budući da se istraživanja navedena u literaturi uglavnom odnose na izradu pjenostakla iz otpadnih materijala drugačijeg porijekla i sastava, pri čemu je detaljan način pripreme sirovina, uzoraka sirovaca te samog pjenostakla izostavljen, proveden je niz preliminarnih istraživanja kako bi se dobio prihvatljiv način pripreme pjenostakla željenih svojstava. Istraživanja su uključivala ispitivanje utjecaja veličine čestica sirovine, načina izrade sirovaca, uvjeta termičke obrade, od promjene brzine zagrijavanja do temperature same termičke obrade kao i vremena zadržavanja na izabranoj temperaturi.

Sva istraživanja provedena su na uzorcima cilindričnog oblika promjera baze od 30 mm (tablete) koja su u skladu sa najvećim uzorcima opisanim u literaturi.

Dobiveni podaci u većoj mjeri se poklapaju s literaturnim pregledom. Potvrđeni su navodi o utjecaju veličine čestica  $< 100 \mu\text{m}$  praškaste smjese, kojima se postiže bolja homogenost tj. raspodjela otpadnog materijala kao i agensa za pjenjenje unutar smjese, uz dovoljan stupanj okruženosti česticama stakla. Tijekom termičke obrade staklena faza treba postići zadovoljavajuću viskoznost kroz cijelu masu da se omogući fino sljepljivanje i sinteriranje staklene komponente s česticama otpadnog materijala i agensa za pjenjenje na temperaturama nižim od temperatura raspada agensa za pjenjenje. Utvrđeno je da dodatak pepela kao i karbonatnog agensa za pjenjenje povisuje viskoznost staklene faze tako što vrlo fine čestice pepela reagiraju sa staklom i mijenjaju mu sastav, posebice na granici faza.

Izabrana termička obrada na  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  u skladu je s literaturnim navodima [90,102] i odgovara temperaturom području najintenzivnijeg raspada karbonata. Udjeli agensa za pjenjenje do 2 mas. % dostatni su za postizanje dobre poroznosti u sustavu što je također u skladu sa literaturnim podacima. Dodatak pepela do masenog udjela od 30 % utječe na formiranje ujednačenijih i manjih pora što je također dokazano i na drugim sustavima otpadnih pepela [90,102,107]. Uočena je međusobna ovisnost sniženja dodatka karbonatnog agensa za pjenjenje sa povišenjem udjela pepela na zadržavanje postignutih prividnih gustoća pjenostakla. Pri tome se veličina pora smanjuje tako da sustav prelazi iz makroporoznog prema mezoporoznom. Stoga se može pretpostaviti mogućnost ugradnje većih količina pepela ( $> 30$  mas. %) u sustav pjenostakla sa sniženjem agensa za pjenjenje uz zadržavanje sličnih prividnih gustoća odnosno poroznosti pjenostakla.

Mikrostruktura uzoraka pjenostakla pripremljenih s udjelom agensa za pjenjenje od 1 i 2 mas. % ne pokazuje razvoj poroznosti s dvostrukom stijenkom (ljuska-vanjski omotač sačinjen od sinteriranih staklenih zrnaca i velikih pora u unutrašnjosti uzorka kao posljedica zadržavanja

plina u uzorku) kako je opisano u literaturi [130] već ujednačenu mikrostrukturu od površine prema unutrašnjosti i to iz svih smjerova. Viši maseni udjeli karbonatnog agensa za pjenjenje pospješuju kristalizaciju stakla što ima za posljedicu veću viskoznost stakla i otežano stvaranje pora na nižim temperaturama toplinske obrade prije intenzivnog raspada karbonata [102-104,107,110,115].

Niske prividne gustoće u raponu od 0,4 do 1,4 g/cm<sup>3</sup> postižu sastavi sirovaca s visokim udjelom pepela i agensom za pjenjenje ispod 4 mas. % termički obrađeni brzinom zagrijavanja od 5 °C/min do temperature od 850 °C uz zadržku od 15 min na vršnoj temperaturi (5/850/15). Stoga su sva daljnja ispitivanja provedena su na uzorcima prizmatična oblika (53 mm x 53 mm) pripremljeni termičkom obradom 5/850/15 i udjelom agensa za pjenjenje od 1 i 2 mas. %.

## 5.6. Analiza uzoraka pjenostakla

### 5.6.1. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Pripravljene uzorci pjenostakla podvrgnuti su XRD analizi kako bi se utvrdilo da li dolazi do dodatne kristalizacije tijekom termičke obrade i kako bi se detektirale novonastale kristalne faze. Da bi se odredio utjecaj dodatka pepela na kristalizacijsko ponašanje uzoraka pjenostakla napravljena je XRD analiza početnih ili referentnih uzoraka pjenostakla bez dodatka pepela koji su prikazani na slici 17 i 18. Difraktogrami referentnih pjenostakla sa udjelima agensa za pjenjenje od 1 i 2 mas. % pokazuju prisutnost vrlo slabih intenziteta natrijevog - kalcijevog silikata (ICDD-23-671) koji su superponirani na vrlo jakom amorfnom halou od staklene faze. Ovo potvrđuje literaturne navode da karbonatni agens za pjenjenje reagira sa staklenim česticama i potiče njihovu kristalizaciju, makar samo po površini, što znatno utječe na viskoznost stakla [90,102]

Dodatak pepela u masenim udjelima od 13, 16, 23 i 28 % u sustav stakla i agensa za pjenjenje (1 mas. %) prema XRD analizi (slike 19 – 22) dodatno pospješuje kristalizaciju. Uz znatno jače intenzitete natrijevog - kalcijevog silikata na difraktogramima se javljaju još difrakcijski maksimumi niskotemperaturne modifikacije kvarca,  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> (ICDD-46-1045), diopsida, CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (ICDD-71-1495) i volastonita, CaSiO<sub>3</sub> (ICDD-72-2297).

Budući je pepeo pripremljen spaljivanjem na temperaturi od 550 °C sada prilikom termičke obrade na višoj temperaturi (850 °C) i uz dodatak finog staklenog praha dolazi do niza reakcija kako u čvrstom tako i u tekućem stanju (u talini) i stvaranja novih kristalnih faza. Osim toga, XRD analizom pepela utvrđeno je da je u znatnoj mjeri amorfan i sklon daljnjoj razgradnji,



kako je pokazala diferencijalno termička analiza, što dodatno pojačava njegovu aktivnost. Na višim temperaturama u pepelu dolazi do naknadne razgradnje sulfata, fosfata, klorida te karbonata u kojima su najvjerojatnije vezani teški metali, a što je djelomično i potvrđeno testom na izluživanje uzoraka pjenostakla. Raspadom tih faza na povišenim temperaturama oslobođeni teški metali u velikoj mjeri ulaze u strukturu stakla. Ova pretpostavka u skladu je sa literaturnim podacima gdje je posebno naglašen utjecaj karbonatnih agensa za pjenjenje na zadržavanje olovnog oksida unutar staklene matrice čime je otežano njegovo naknadno izluživanje iz sustava [94,106,107,109]. U skladu s navedenim je i činjenica da kationi teških metala mogu djelovati kao nukleatori kod kristalizacije stakla te tako pospješiti proces kristalizacije tijekom pjenjenja [118,119].

Dodatak pepela u masenim udjelima od 13 mas. %, 16 mas. %, 23 mas. % i 28 mas. % u sustav stakla i agensa za pjenjenje od 2 mas. % prema XRD analizi (slike 23 – 26) nije rezultirao nikakvim znatnijim promjenama od prethodno opisanog sustava s 1 mas. % agensa za pjenjenje. Javljaju se iste kristalne faze s neznatno jačim intenzitetima superponirane na širokom amorfnom halou.

Slično kristalizacijsko ponašanje zabilježeno je i u drugim istraživanjima [102,112]. Pojava volastonitne faze posebice je praćena i opisana kao posljedica reakcija zaostalog CaO od raspada CaCO<sub>3</sub> unutar staklene taline sa slobodnim SiO<sub>2</sub> u pepelu [98,100,126]. Kristalizacija volastonita u tim sustavima zasigurno je poželjna budući je to kristalna faza koja ne podliježe polimorfnim transformacijama, pa samim tim niti promjeni volumena [100] tijekom temperaturnih promjena a znatno doprinosi čvrstoći i kemijskoj stabilnosti konačnog proizvoda [94,107].

### 5.6.2. Morfologija uzoraka pjenostakla

Kako bi se stekao dojam o strukturi pjenostaklenih uzoraka snimljene su fotografije uzoraka pjenostaklenih materijala i prikazane na slici 12, 13 i 16. Primjećuje se smanjenje veličine pora te povećanje homogenosti s višim udjelima pepela u sustavu stakla i agensa za pjenjenje. Također povišenje udjela agensa za pjenjenje rezultira homogenijom strukturom i manjim porama. Uzorci koji su snimani pri istoj udaljenosti od foto kamere sa skalom veličine od 1 mm do 5 mm (slika 16) pokazuju da uzorci bez pepela posjeduju vidljivu poroznost od 2 mm do 5 mm, pri čemu dodatak agensa za pjenjenje u masenom udjelu od 2 % dodatno stvara poroznost u matrici između velikih pora. Uzorci sa najvišim udjelom pepela postižu veličinu

pora do 1 mm za sustav stakla i 1 mas. % agensa za pjenjenje, dok veličina pora za sustav stakla i agensa za pjenjenje od 2 mas. % iznosi do 0,5 mm (slika 16).

### 5.6.3. Mikrostruktura uzoraka pjenostakla promatrana pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) i EDS analizom

Nastavno na makrostrukturu pripravljenog pjenostaklenog materijala provedeno je ispitivanje mikrostrukture uzoraka s ciljem prikupljanja dodatnih informacija o poroznoj građi pjenostaklenog materijala. Prema literaturnim podacima na morfologiju uzorka utječe raspodjela veličine čestica praškaste sirovine [100], te čistoća samih sirovina budući da prisutnost ili dodatak određenih oksida mijenja svojstva materijala te utječe na otvorenost ili zatvorenost pora [103,115]. Sam oblik i veličina pora a time i svojstva pjenostakla uvelike ovise o vrsti i količini agensa za pjenjenje, a vrijeme zadržavanja na procesnoj temperaturi utječe na stvaranje dvostruke raspodjele i veličine promjera pora [114].

SEM snimci referentnih pjenostakla prikazani na slikama 27 i 28, međusobno se razlikuju u veličini pora, otvorenosti pora te dodatno stvorenoj poroznosti u matrici između velikih pora. Uzorci referentnog pjenostakla sa 1 mas. % agensa za pjenjenje (slika 27) pokazuju veće pore zatvorenog tipa i stabilnih stijenki. Staklena matrica između pora je gusta s tek pokojom manjom izoliranom porom. Kod uzoraka referentnog pjenostakla sa udjelom agensa od 2 mas. % (slika 28) pore su manje i više otvorene. Također se uočava i srastanje pora pri čemu dolazi do pucanja stijenki pora, ili su pak u stijenkama vidljive mikro i makro pukotine, što u konačnici rezultira međusobnom povezanošću pora. Pojava mikropora u staklenoj matrici između velikih pora povećava čvrstoću poroznog agregata i prema literaturnim podacima [116,112] premda pore ostaju zatvorene, čvrstoća se približava s vrijednostima čvrstoći agregata s otvorenom poroznošću. Međutim pojava mikropora u staklenoj matrici ima i pozitivan učinak na toplinska svojstva jer smanjuju udio staklene matrice između glavnih pora što rezultira slabijom toplinskom vodljivošću [96,121].

Dodatak pepela u sustave pjenostakla ujednačava utjecaj različite količine agensa za pjenjenje tako da sustavi ne pokazuju različite poroznosti kao ni različite veličine pora, a ni razlike u zatvorenosti/otvorenosti i stabilnosti stijenki pora. Međutim, dodatak pepela, do masenog udjela od 23 %, u oba sustava jača stijenke pora (kristalizacija po sijenkama), smanjuje njihovu veličinu i međusobno povezivanje (slike 29 - 33). Mikropore u matrici preko kojih se veće pore povezuju uočene su samo na sustavu smjese SP1C13 (slike 30 i 31). U sustavima s masenim udjelom agensa za pjenjenje od 2 % i pepela od 16 i 23 % primjećena je kristalizacija diopsidne

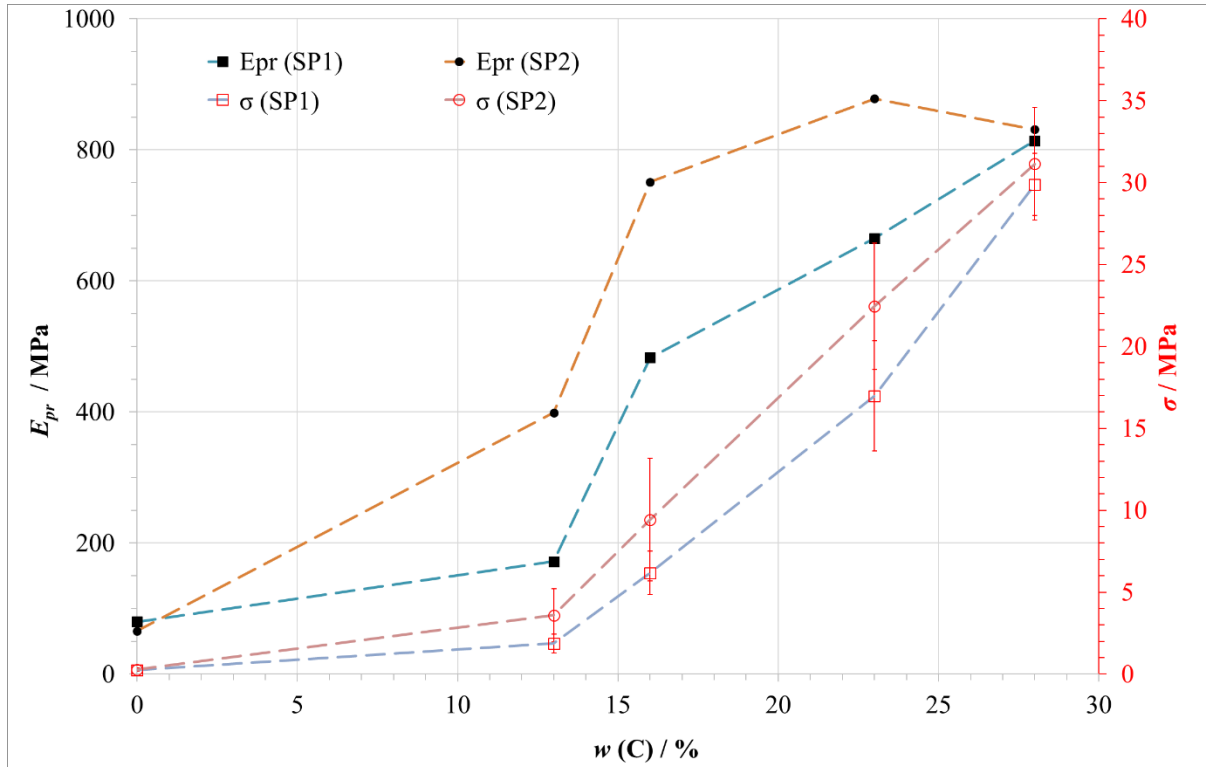
i volastonitne faze po stijenkama pora (slika 35). Uzorci pjenostakla sa masenim udjelima pepela od 23 % pokazuju porast udjela kristalnih faza, a smanjenje količine slobodnih aglomerata koji se nalaze u makro porama ili na stijenkama staklene matrice. EDS analizom je utvrđeno da se radi o aglomeratima kalcijeva oksida (slika 37 - pozicija #2 i #3). Porastom udjela pepela (do 28 mas. %) faze diopsida i volastonita se u obliku sitnih kristala formiraju i po stijenkama pora (slika 34).

#### 5.6.4. Mehanička svojstva uzoraka pjenostakla

Određivanje tlačne čvrstoće osnovni je pokazatelj mehaničkih svojstava materijala. S obzirom da se komercijalni pjenostakleni materijali u najvećoj mjeri primjenjuju u građevinarstvu, za ispitivanje tlačne čvrstoće kao smjernice korištene su odredbe norme za ispitivanje betona o prirastu sile od  $0,6 \pm 0,2$  MPa. Dobiveni rezultati odziva sile na pomak koji su prikazani na slikama od 41 do 43 kako za referentna pjenostakla tako i za pjenostakla s dodatkom pepela pokazuju, sukladno s literaturnim podacima, tipične krivulje koje možemo podijeliti u tri zone: zona elastične čvrstoće, zona pojedinačnog loma pora (lom površinskih slojeva) te zona konačnog loma uzorka [121]. Izmjerene tlačne čvrstoće u dobrom su odnosu spram čvrstoća navedenih u literaturi te su za referentna pjenostakla usporediva s vrijednostima tlačnih čvrstoća komercijalnih pjenotakala, dok pjenostakla s dodatkom pepela postižu daleko veće čvrstoće od komercijalnih pjenostaklenih materijala.

Izračunati prividni Youngov modul čvrstoće ( $E_{pr}$ ) ukazuje da se takvi materijali mogu uspoređivati sa komercijalnim građevinskim toplinsko izolacijskim pločama za koje modul elastičnosti iznosi do 1100 MPa [87] odnosno sa literaturnim podacima od 500 MPa do 1000 MPa [121] uz napomenom da se radi o sustavima gdje se koristio SiC kao agens za pjenjenje za kojeg je dokazano da rezultira povećanim čvrstoćama pjenostaklenog materijala. Komercijalne EPS ploče od ekspandiranog polistirena koje se koriste kao ploče za toplinsku izolaciju u građevini posjeduju modul elastičnosti od oko 500 MPa. Također treba imati u vidu da se ovdje radi o prividnom modulu elastičnosti gdje se uzima da je pjenostakleni materijal kompaktni materijal bez deformacija. Stoga je za izračun Youngovog modula ( $E_{pr}$ ), korišten samo linearni nagib pravca. Usporedbom čvrstoća s prividnim modulom čvrstoće, kako je prikazano na slici 48 uočavamo dobru povezanost te bolja svojstva uzoraka s agensom za pjenjenje u udjelu od 2 mas. %. Razlog ovome je u prethodno opisanoj mikrokristalnoj strukturi pripremljenih uzoraka pjenostakla. Kristalne faze volastonita doprinose čvrstoćama materijala, dok mikroporoznost unutar stijenki pora povećava stabilnost i apsorpciju

naprezanja. S obzirom da uzorci pjenostakla s višim udjelima pepela (> 23 mas. %) postižu čvrstoće i prividni Youngov modul sličan staklokeramičkim materijalima, možemo ih nazvati i pjenokeramičkim, umjesto pjenostaklenim, agregatima.



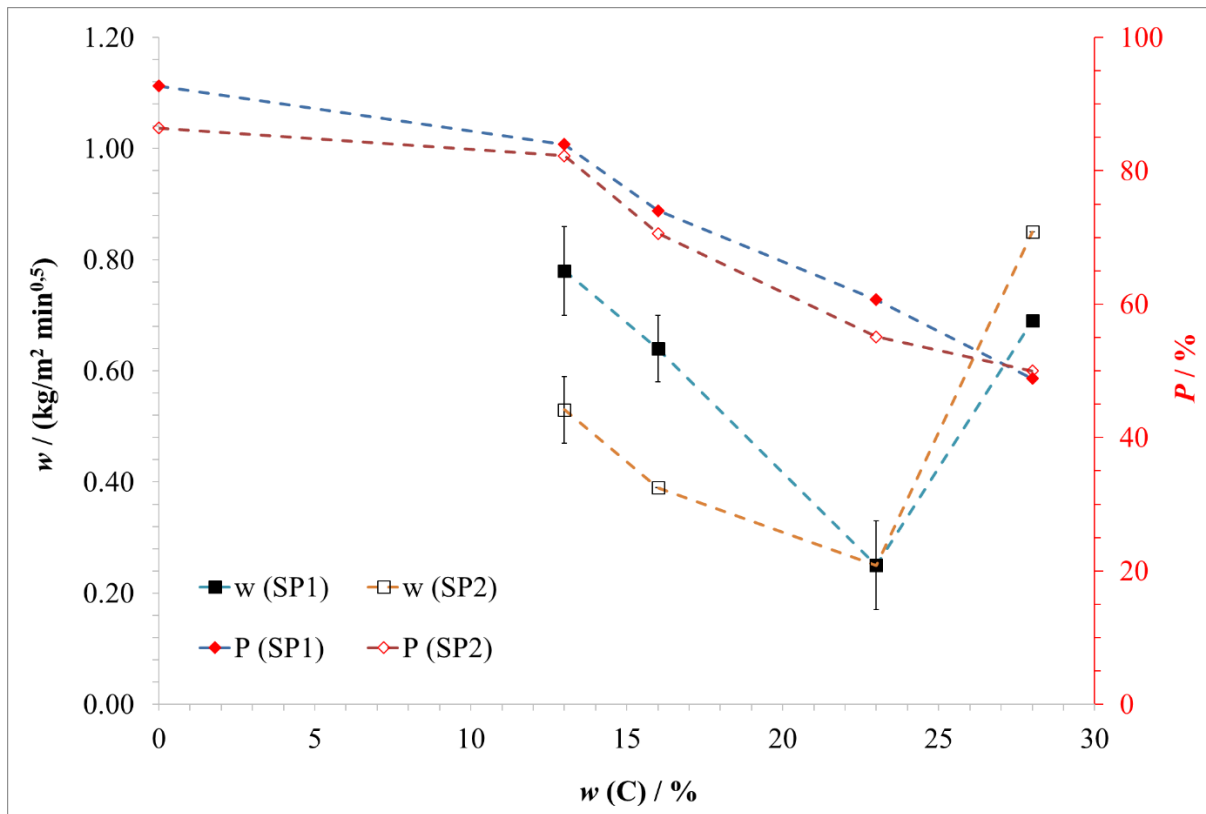
**Slika 48.** Prikaz ovisnosti prividnog Youngova modula elastičnosti ( $E_{pr}$ ) i tlačne čvrstoće ( $\sigma$ ) pjenostakla sastava prema tablici 10 sa udjelom agensa za pjenjenje od 1 mas. % (SP1) i 2 mas. % (SP2) o povećanju masenog udjela ( $w$ ) pepela (C).

#### 5.6.5. Vodoupojnost pripremljenih uzoraka pjenostakla

Ispitivanje vodoupojnosti uzoraka provedeno je primjenom norme [168] koja se odnosi na građevinske proizvode, gdje je uronjena otvorena površina pjenostakla iznosila oko  $29 \text{ cm}^2$  što je oko 1,5 puta više od normom propisanih  $16 \text{ cm}^2$ . Prikazani rezultati odnose se na vodoupojnost nakon uronjenosti u vodu nakon 90 min.

Svi uzorci pjenostakla imaju nisku vodoupojnost no samo se uzorci smjesa SP2C16, SP1C23, SP2C23 mogu klasificirati oznakom  $wI (\leq 0, 40 \text{ kg/m}^2\text{min}^{0.5})$  sukladno zahtjevima norme za ispitivanje mortova za zide (HRN EN 1015-18) [168] te se smatraju vodoneupojnima, čime je komparabilan s komercijalnim pjenostaklima. Povećana vodoupojnost uzoraka s višim

udjelima pepela (> 23 mas. %) posljedica je veće hidrofilitnosti pepela (odnosno njegovih kristalnih faza), dok je kod sustava sa vrlo niskim udjelom pepela dominantni efekt otvorenost i međusobno povezivanje mikropora (usporedba na slici 49).



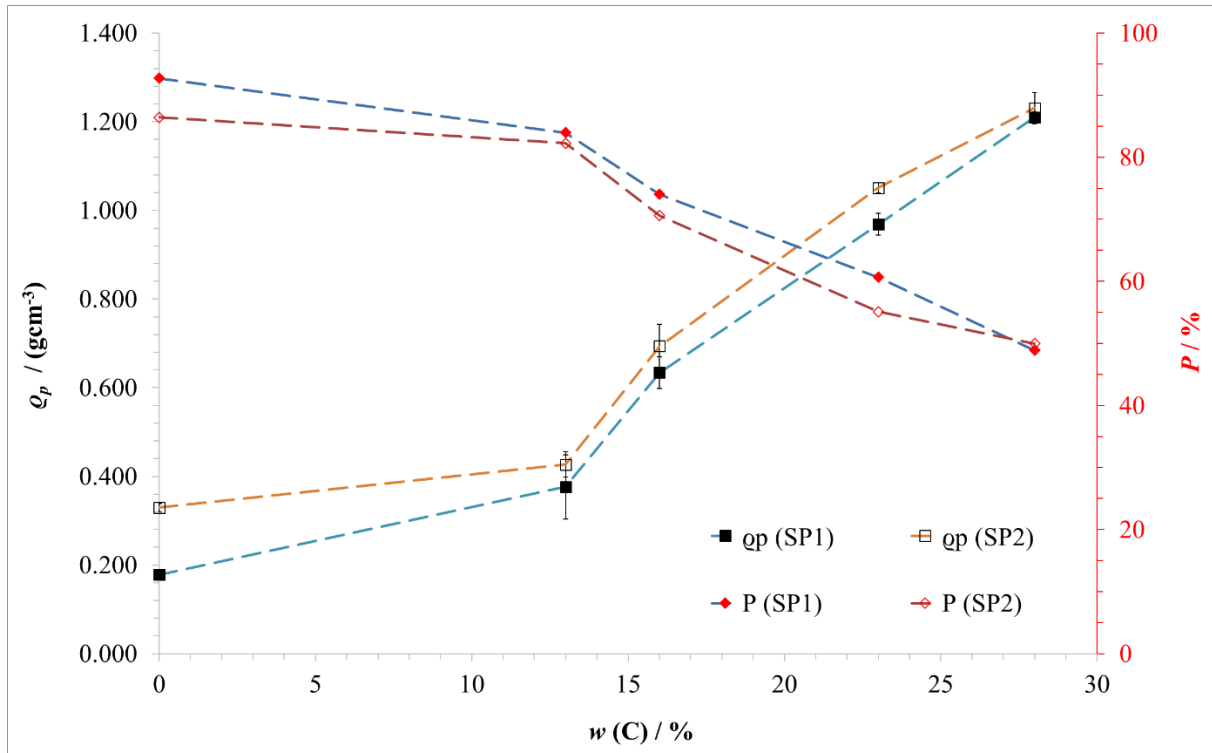
**Slika 49.** Prikaz ovisnosti vodoupojnosti ( $w$ ) i poroznosti ( $P$ ) pjenostakla sastava prema tablici 10 sa udjelom agensa za pjenjenje od 1 mas % (SP1) i 2 mas. % (SP2) o povećanju masenog udjela ( $w$ ) udjela pepela ( $C$ ).

#### 5.6.6. Gustoća pripremljenih uzoraka pjenostakla

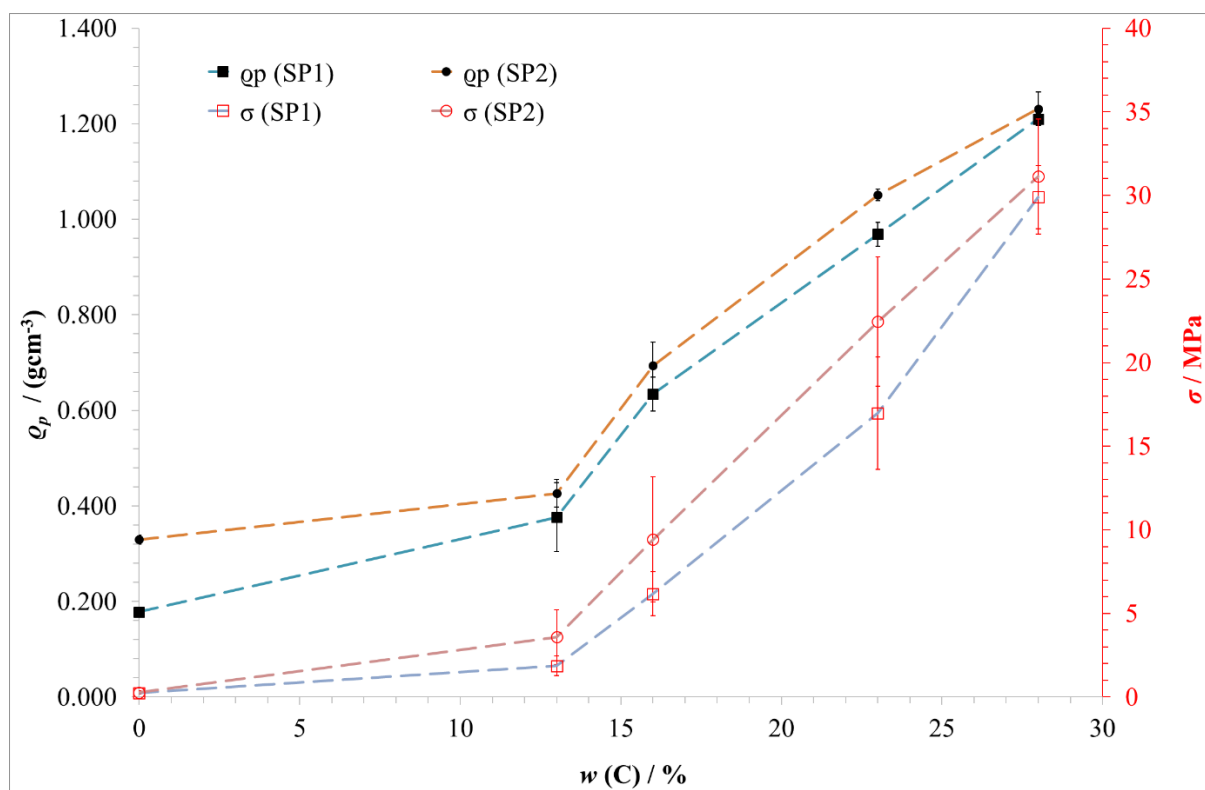
Poroznost uzoraka pjenostakla izračunata je indirektno preko određivanja ukupne i prividne gustoće uzoraka. Prividna gustoća određena je mjerenjem dimenzija prizmatičnih uzoraka pripremljenih obradom iz većih uzoraka pjenostakla, te mjerenjem njihove mase i računanjem njihovog volumena. Stvarna gustoća materijala određena je na praškastim uzorcima piknometrijskom metodom.

Postignute poroznosti u skladu su sa postignutim gustoćama te se vidi kaskadni porast gustoća i poroznosti sa povećanjem udjela pepela u sustavu stakla i agensa za pjenjenje na način da povećanje udjela pepela smanjuje poroznost i dovodi do povećanja gustoća, dok povišenje

agensa za pjenjenje dovodi do blagog smanjenja poroznosti (slika 50). Pjenostaklo do 23 mas. % pepela postiže gustoće manje od gustoće vode a upola manje od propisanih za lagane agregate. Obrnuto proporcionalna ovisnost prividne gustoće sa čvrstoćom (slika 51) u skladu je s očekivanim i s literaturnim navodima [102].



**Slika 50.** Ovisnost prividne gustoće ( $\rho_p$ ) i poroznosti ( $P$ ) pjenostakla sastava prema tablici 10 sa udjelom agensa za pjenjenje od 1 mas % (SP1) i 2 mas. % (SP2) o povećanju masenog udjela ( $w$ ) pepela (C).



**Slika 51.** Ovisnost prividne gustoće ( $\rho_p$ ) i tlačne čvrstoće ( $\sigma$ ) pjenostakla sastava prema tablici 10 o povećanju masenog udjela ( $w$ ) pepela (C).

## 5.7. Ekološke prihvatljivosti pepela otpadnog mulja i pjenostakla

### 5.7.1. Izluživanje teških metala iz pepela otpadnog mulja i pjenostakla

Ekološka prihvatljivost pripremljenih pjenostakla ispitana je određivanjem udjela teških metala u eluatu tijekom izluživanja te ispitivanjem antibakterijske aktivnosti na okolišni izolat bakteriju *A. baumannii*.

Eluati pripremljeni deioniziranom vodom kao otopinom za ekstrakciju zadržavaju pH-vrijednosti eluata u lužnatom području unutar 24 h. Visoke vrijednosti pH postignute su za pjenostakla sa najnižim masenim udjelom pepela od 13 % te opadaju s povećanjem udjela pepela do 23 %, i kreću se u području od pH 12 do 11. Pjenostakla s masenim udjelom pepela od 28 % pokazuju značajan pad pH-vrijednosti u odnosu na druge sastave pjenostakla i iznose oko pH 8. Eluati sirovaca pokazuju blago povišene pH-vrijednosti koje kod agensa za pjenjenje iznose 8,5 a kod pepela 9,4.

S obzirom na to da je agens za pjenjenje po sastavu kalcijev karbonat, blago lužnata reakcija u skladu je s njegovom slabom topivosti. Znatno više pH-vrijednosti eluata pepela posljedica su značajnog udjela metala alkalijske i zemnoalkalijske skupine (tablica 23) odnosno njihovih oksida (tablica 15) u pepelu. Visoke pH-vrijednosti pjenostakla s masenim udjelom pepela do 23 % posljedica su otapanja aglomerata CaO koji se nalaze na stjenkama pora pjenostakla, a potječu od agensa za pjenjenje i pepela otpadnog mulja, što je potvrđeno EDS i SEM analizom (slike 30 – 37). Aglomerati CaO otapanjem daju lužnatu reakciju te visoke pH-vrijednosti koje se smanjuju sa smanjenjem prisutnog CaO u sustavu odnosno sa povećanjem stupnja kristalizacije. Povišenjem masenih udjela pepela od 28 % u sustavu pjenostakla dolazi do smanjenja CaO aglomerata (slika 38 za SP1C23 i slika 40 za SP1C28) koji, zajedno sa drugim oksidima alkalijske i zemnoalkalijske skupine, formira stabilnije mineralne faze što ima za posljedicu niže pH-vrijednosti.

Naime, toplinskom obradom početne smjese za izradu pjenostakla dolazi do raspada karbonata pri čemu nastaje CaO koji u reakcijama u talini ulazi u sastav staklene faze. S obzirom na to da se toplinska obrada obavlja na nižim temperaturama s kratkim vremenom zadržavanja na temperaturi obrade, ne dolazi do potpunog otapanja CaO u talini. Zaostali CaO i MgO mogu utjecati na povišen stupanj kristalizacije stakla posebice na površini staklenih čestica, povećavajući viskoznost sustava te smanjujući sposobnost rasta pora [125], a što se SEM i EDS analizom potvrdilo. Pjenostakla sa najvišim masenim udjelom pepela od 28 % posjeduju pore najmanjih dimenzija, najviše prividne gustoće i čvrstoće što je također u skladu sa literaturnim podacima [90,102]. Povećanje udjela volastonitne faze ( $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) također je u skladu sa literaturnim podacima koji se odnose na pjenostaklene sustave s  $\text{CaCO}_3$  kao agensom za pjenjenje [102,112].

Smanjenje vodljivosti u sustavima pjenostakla s povišenjem udjela pepela također ukazuje na nižu koncentraciju otopljenih iona odnosno dodatno potvrđuje intezivniju kristalizaciju i stvaranja stabilnijih mineralnih faza.

Kod izluživanja deioniziranom vodom, kao medijem za ekstrakciju, eluati svih uzoraka pjenostakla sadržavali su značajan udjel iona Cr, Al, Mo i Ba, no u koncentracijama znatno nižima od eluata pepela pri čemu je ukupno sniženje eluiranja metala iz svih pjenostaklenih uzoraka u prosjeku iznosilo oko 70 %. Eluati pepela pored navedenih metala sadržavaju i značajne količine iona Zn koji nije zabilježen u eluatima pjenostakla. Udjeli iona Cr i Mo koji se izlužuju iz pjenostakla rastu sa povišenjem udjela pepela u pjenostaklu, pri čemu vrijednosti izluženog Cr iz pjenostakla iznose od 15 do 37 % vrijednosti zabilježenih u eluatu pepelu, dok vrijednosti za izluženi Mo iz pjenostakla iznose od 18 do 30 % vrijednosti zabilježenih u eluatu



pepela. Udjeli iona Al i Ba koji se izlužuju iz pjenostakla opadaju sa povišenjem udjela pepela u pjenostaklu, pri čemu vrijednosti izluženog Al iz pjenostakla iznose od 13 do 42 % vrijednosti zabilježenih u eluatu pepelu, dok vrijednosti za izluženi Ba iz pjenostakla iznose od 6 % do 80 % vrijednosti zabilježenih u eluatu pepela. Također kod uzoraka s masenim udjelom pepela od 28 % bilježi se značajan porast otopljenih aniona fluorida, klorida i sulfata koji dodatno pridonose sniženju pH-vrijednosti. Udjel izluživanja ovih metala u eluatu pjenostakla naspram eluata pepela vezana je za mineraloški sastav pjenostakla pri čemu se sa povišenjem udjela pepela bilježi porast udjela i vrsta (modifikacija) kristalnih faza koje se formiraju (slike 37 – 40). Sustav s nižim udjelom mineralnih faza i višim udjelom staklene matrice otporniji je na izluživanje. Pretpostavlja se da bi izluživanje navedenih metalnih vrsta pri višim udjelima pepela bilo daleko više s obzirom na to da navedene metalne vrste pokazuju bolju topljivost pri višim vrijednostima pH. Izostanak iona Zn u eluatu pjenostakla vezano je za ponašanje Zn (intermedijar) koji se u izgradnji staklene mreže, ovisno o njegovoj koncentraciji i sastavu stakla, može ponašati ili kao mrežotvorac, i dodatno je stabilizirati, ili kao modifikator, i dodatno je destabilizirati.

Prema rezultatima izluživanja u skladu s kriterijima za odlaganje otpada koji su navedeni u tablici 8, otpadni pepeo se može okarakterizirati kao opasni otpad uslijed povišenih koncentracija izluženog Cr i sulfata, dok eluati svih pjenostaklenih materijala zadovoljavaju kriterij za prihvata na odlagalište neopasnog otpada.

Ispitivanje sposobnosti staklene matrice kao medija za vezanje teški metala ispitana je izluživanjem teških metala u zlatotopci kao mediju za ekstrakciju. Rezultati izluživanja koji su navedeni u tablici 23 za pepel i pjenostaklo, pokazuju da je izluživanje zabilježeno za sve određivane metale te je u skladu sa zastupljenosti usporedivih teških metala u samom pepelu koji slijedi niz od najvišeg prema najmanjem: Fe → Al → Zn → Cu → Mn → Cr → Pb. Navedeni niz usporedivih metala zadržan je u svim materijalima (otpadna voda efluenta, otpadni mulj i pepel otpadnog mulja), a na koncu i s udjelom metala u eluatima i pepela i pjenostakla. Koncentracije izluženih metala iz pjenostakla prema navedenom nizu blago su povišene za sustave s višim udjelom agensa za pjenjenje te rastu s povišenjem udjela pepela, što je u skladu sa očekivanim karakteristikama djelovanja Al i Zn kao iona intermedijara u staklenim sustavima. Vrijednosti izluženih metala iz pjenostakla naspram vrijednosti zabilježenih u eluatu pepela iznose kako slijedi: za Zn od 3 do 30 %, za Cu od 4 do 52 %, za Pb od 2 do 84 %, za Cr od 16 do 57 % te za Ni od 16 do 69 %. Visoke vrijednosti eluiranog Cr, Ni i Cu u skladu su s porastom kristalnih faza odnosno sa smanjenjem udjela staklene faze budući da nisu ni mrežotvorci niti stvaraju stabilne kristalne faze. Značajan udjel izluženog Na

iz pjenostakla koji je višekратно viši od vrijednosti izluženog Na iz pepela ukazuje na to da je došlo do djelomične zamjene Na s Ca u staklenoj matrici.

Izluživanje Cd i Hg nije zabilježeno iz razloga što je njihov udjel neznatan i u samom pepelu (tablica 14) pa samim tim i u uzorcima pjenostakla. Arsen koji je nađen u eluatu pepela, a ne i u eluatu pjenostakla, je izraziti graditelj (mrežotvorac) staklene mreže i među zadnjima će prelaziti u otopinu.

### 5.7.2. Antibakterijska aktivnost pjenostakla

*A. baumannii* je bolnički patogen 21. stoljeća, a broj bolničkih pa i izvanbolničkih infekcija uzrokovanih ovom bakterijom dramatično raste kako u Hrvatskoj, tako i u svijetu [149,170]. Epidemiologija bakterije *A. baumannii* do danas nije definirana te nije poznat način ulaska ovog patogena u bolničku sredinu kao i način zaraze u primjerima izvanbolničkih infekcija [149]. Od 2010. godine vijabilni klinički relevantni izolati *A. baumannii* su sporadično nalaženi u prirodnom okolišu izvan bolničkog okruženja [155-158,171]. U okolišu *A. baumannii* mogu preživjeti dugo vrijeme čak i u nepovoljnim uvjetima [157]. Konvencionalne metode dezinfekcije kao što je kloriranje nisu obećavajuće u kontroli ovog patogena [172]. Za kontrolu klinički važnih *A. baumannii* u okolišu obećavajuće su nove alternativne metode dezinfekcije [155]. Također, poznata je činjenica da *A. baumannii* dobro raste u rangu pH-vrijednosti od 6 do 8 [173], no za ovu vrstu bakterije nije poznat podatak do koje se alkalne vrijednosti pH može umnožavati ili preživljavati.

Sve vrijednosti MIK *A. baumannii* na uzorcima pjenostakla zabilježene su iznad pH vrijednosti medija od 8,8, pri čemu je smanjenje broja bakterija iznosilo od 3,88 do 4,01 log CFU/cm<sup>3</sup> u usporedbi s pozitivnom kontrolom bez dodatka pjenostakla  $c_0$  (log CFU/cm<sup>3</sup>) =  $7,05 \pm 0,01$ , što odgovara smanjenju broja bakterija od 55 do 57 %.

S obzirom na povišen pH pri određivanju MIK, ispitana je poveznica antibakterijske aktivnosti uzoraka pjenostakla sa alkalnim pH ili izluživanjem potencijalno toksičnih specija iz pjenostakla. Rezultat ispitivanja rasta *A. baumannii* pokazao je nesmetano preživljavanje, no nije opaženo značajno umnažanje bakterija u odnosu na njihov početni broj sve do pH-vrijednosti 8,71, nakon čega je opaženo slabo smanjenje broja bakterija (od 30 do 31 % što odgovara smanjenju od 2,08 do 2,17 log CFU/cm<sup>3</sup> u odnosu na pozitivnu kontrolu). Iznad pH-vrijednosti 8,82 zabilježeno je značajno smanjenje broja bakterija (od 59 % što odgovara smanjenju 4,08 log CFU/cm<sup>3</sup> pri pH 9,23). Kompletно smanjenje broja *A. baumannii* nije

zabilježeno pri najvišoj ispitanoj vrijednosti pH od 10,85. Dobiveni rezultati u korelaciji su sa određenim MIK koje za sve uzorke pjenostakla iznose iznad vrijednosti pH od 8,8.

Antibakterijska aktivnost pjenostakla za uzorke sa masenim udjelom pepela do 23 % posljedica je povišenih vrijednosti pH uzrokovanim alkalnom reakcijom pjenostakla u vodenom mediju, dok se za uzorke pjenostakla sa masenim udjelima pepela od 28 % bilježi sinergističko djelovanje blago povišene pH-vrijednosti sa značajnom koncentracijom teških metala poput Cr [139,146].

S obzirom da je ispitivanje antibakterijske aktivnosti pjenostakla rađeno u prirodnoj izvorskoj vodi čija pH-vrijednost iznosi 7,3 uslijed značajne otopljenosti različitih spojeva karbonata, sulfata i klorida koji pridonose njenom puferskom kapacitetu, zabilježene pH-vrijednosti sa uzorcima pjenostakla razlikuju se od onih pri ispitivanju izluživanja sa deioniziranom vodom. Razlika u pH-vrijednosti prvenstveno proizlazi iz činjenice da su pokusi (izluživanja i antibakterijske aktivnosti) izvođeni u različitim uvjetima, sukladno normi, što uključuje različite medije (deionizirana i prirodna izvorska voda), različite temperature i različitu veličinu čestica pjenostaklenog uzorka. Pored navedenih uvjeta razlika je i u činjenici da je pokus izluživanja bio abiotski, a pokus antibakterijske aktivnosti biotski; pri čemu prirodna izvorska voda, te žive i mrtve bakterijske stanice pridonose puferskom kapacitetu vodenog medija u odnosu na pokus izluživanja.

Neutvrđeni MIK za uzorke pepela do ispitanih koncentracija od 100 g/dm<sup>3</sup> posljedica je prilagodbe *A. baumannii* uvjetima koji su slični uvjetima okoliša, budući da se prirodnom izvorskom vodom izlužuje manji udjel metalnih kationa i različitih aniona. Smanjeno izluživanje iz pepela izvorskom vodom zadržava se stabilna pH-vrijednost i visoki puferski kapacitet, što osigurava stabilne uvjete preživljavanja *A. baumannii*. Samim tim pepeo otpadnog mulja koji bi se odložio u okoliš predstavlja opasnost za isti ukoliko dođe u kontakt sa otpadnim materijalima koji u sebi sadrže *A. baumannii*, budući nema antibakterijska svojstva.

Pripravljene pjenostaklene uzorci posjeduju antibakterijsko svojstvo uslijed inhibicijskog djelovanja ovih materijala te se mogu primijeniti kao alternativni dezinficijensi. Također, navedeno antibakterijsko svojstvo pripremljenih pjenostaklenih materijala daje potvrdu sigurnom odlaganju u okoliš nakon uporabe.

## 6. ZAKLJUČAK

Na temelju rezultata prikupljenih ovim istraživanjem može se zaključiti slijedeće:

- dva osnovna produkta koji se u obliku efluenta i otpadnog mulja kontinuirano izdvajaju na Centralnom uređaju za pročišćavanje otpadnih voda grada Zagreba (CUPOVZ) ukazuju na još uvijek znatan utjecaj nepročišćenih industrijskih i bolničkih otpadnih voda, koje karakterizira prisutnost teških metala i karbapenem-rezistentnih bakterija, među kojima je izdvojen izolat klinički relevantne bakterije *Acinetobacter baumannii*;
- vrijeme preživljavanja izolata *A. baumannii* u efluentu od 50 dana duže je od vremena trajanja cjelokupnog tehnološkog procesa pročišćavanja otpadne vode na CUPOVZ-u, te je za pretpostaviti da će navedeni izolat preživjeti i u okolišnim uvjetima prirodnog recipijenta efluenta otpadnih voda;
- fizikalno kemijske analize otpadnog mulja s CUPOVZ-a ukazuju da je onečišćenje iz otpadne vode ugrađeno u biomasu, koju karakterizira prisutnost teških metala poput Cr, Cd, Pb, Hg, Mo, As, Co, Cu, Ni, te visok udio mikro i makro nutrijenata poglavito dušika i fosfora;
- primjena otpadnog mulja u poljoprivredi onemogućena je uslijed dopuštenih godišnjih količina od 1,66 t suhe tvari mulja po hektaru, te izboru tla kojem dodatak mulja neće uzrokovati prekoračenje ukupnih dopuštenih vrijednosti teških metala; dok visoka ogrjevna vrijednost iznad 8000 kJ/kg te udio fosfora iznad 2 mas. % u suhoj tvari omogućuju sukladno novim tendencijama, iskorištenje otpadnog mulja kroz njegovu energetske oporabu kao i kroz naknadno izdvajanje fosfora, monospaljivanjem na nižim temperaturama;
- kemijska analiza pepela otpadnog mulja žarenog na 550 °C ukazuje na povećanu koncentraciju teških metala poput Cu, Ni, Zn, Cr i Pb. Ovo onemogućuje primjenu pepela u poljoprivredi, a također i njegovo naknadno odlaganje, koje prema kriterijima za odlaganje kategorizira pepeo kao opasni otpad zbog povećanog izluživanja Cr i sulfata;
- moguće je zbrinjavanje pepela u visokim udjelima do 28 mas. % pripravom visokokvalitetnog i ekološki prihvatljivog pjenostaklenog materijala;
- pripravljena pjenostakla pokazala su fizikalno-mehaničke karakteristike koje odgovaraju pjenostaklenim materijalima makroporoznih struktura;
- oksidi teških metala prisutni u pepelu tijekom termičke obrade u većoj mjeri ulaze u sustav staklene matrice, što pjenostakleni materijal čini neopasnim otpadom prema kriterijima za odlaganje;

- formirane kristalne faze natrijevog - kalcijevog silikata,  $\alpha$ - kvarca, diopsida i volastonita u velikoj mjeri također pridonose kemijskoj stabilnosti i povećanju mehaničkih svojstava pjenostakla;
- povećanje udjela pepela do 28 mas. % povećava tlačne čvrstoće i prividne gustoće, te smanjuje poroznost pripremljenih pjenostakla, postižući usporedive fizikalno-mehaničke karakteristike s komercijalnim pjenostaklima, a koje uključuju: nisku vodoupojnost ( $\leq 0,40$  kg/m<sup>2</sup>min<sup>0,5</sup>); niske prividne gustoće  $< 1$  g/cm<sup>3</sup>; visok stupanj poroznosti  $> 50\%$  i tlačne čvrstoće  $> 6$  MPa;
- neizreagirani CaO koji se u obliku aglomerata nalazi na stijenkama pora, otapanjem daje lužnatu reakciju te visoke pH-vrijednosti eluata, što za posljedicu ima antibakterijsku aktivnost prema klinički relevantnoj bakteriji *A. baumannii*. Navedeno svojstvo važno je za kontrolu kliničkog patogena *A. baumannii* u okolišu u pogledu novih alternativnih metoda dezinfekcije otpadnih voda.

## 7. LITERATURA

- [1] European Parliament and Council, 2008. Council Directive of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives (Text with EEA relevance)( 2008/98/EC).
- [2] World Commission on Environment and Development, *Our Common Future*, Oxford University Press, USA 1987.
- [3] Population Reference Bureau, *2016 World Population Data Sheet*, Washington, DC, 2016.
- [4] P.H. Brunner, H. Rechberger, *Waste Manage.* 37 (2015) 3
- [5] M. Van de Velden, R. Dewilb, J. Baeyens, L. Josson, P. Lanssens, *J. Hazard. Mater.* 151 (2008) 96
- [6] L. Sorme, R. Lagerkvist, *Sci. Total Environ.* 298 (2002) 131
- [7] US EPA, *Report to Congress on the Discharge of hazardous Wastes to Publicly Owned Treatment Works (The Domestic Sewage Survey)*, Office for Water Regulation and Standards, Washington, DC., 1986.
- [8] C. Gagnon, I. Saulnier, *Environ. Pollut.* 124 (2003) 47
- [9] J. Gasperi, S. Garnaud, V. Rocher, R. Moilleron, *Sci. Total Environ.* 407 (2008) 263
- [10] J.N. Edokpayi, J.O. Odiyo, O.S. Durowoju, *Water Quality*, InTech, 2017.
- [11] M. Karvelas, A. Katsoyiannis, C. Samara, *Chemosphere* 53 (2003) 1201
- [12] A da Silva Oliveira, A. Bocio, T.M. Beltramini Trevilato, A.M. Magosso Takayanagui, J.L. Domingo, S.I. Segura-Muñoz, *Environ Sci Pollut Res* 14 (2007) 483
- [13] European Parliament and Council, 2000. Council Directive of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy (2000/60/EC).
- [14] European Parliament and Council, 2001. Decision No 2455/2001/EC of the European Parliament and of the Council of 20 November 2001 establishing the list of priority substances in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC (Text with EEA relevance) (2455/2001/EC).
- [15] H.F. Dallas, J.A. Day, D.E. Musibono, E.G. Day, *WRC Report* 626/1/98 (1998) 240
- [16] European Council, 1991. Council Directive of 21 May 1991 concerning urban waste-water treatment (91/271/EEC).
- [17] N. Ratola, A. Cincinelli, A. Alves, A. Katsoyiannis, *J. Hazard. Mater.* 239-240 (2012) 1
- [18] S. Weber, S. Khan, J. Hollender, *Desalination* 187 (2006) 53

- [19] M. Henze, *Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design*, IWA Publishing, 2008.
- [20] T. Deblonde, C. Cossu-Leguillieb, P. Hartemanna, *Int J Hyg Environ Health* 214 (2011) 442
- [21] E.A. Alvarez, M. Callejon Mochon, J.C. Jimenez Sanchez, *Chemosphere* 47 (2002) 765
- [22] J.N. Lester, R.M. Sterrit, P.W.W. Kirk, *Sci. Total Environ.* 30 (1983) 45
- [23] E.Z. Harrison, S.R. Oakes, M. Hysell, A. Hay, *Sci. Total Environ.* 367 (2006) 481
- [24] L. Houdková, J. Borán, V. Ucekaj, T. Elsäßer, P. Stehlik, *Appl Therm Eng* 28 (2008) 2083
- [25] R. Zhu, M. Wu, J. Yang, *J Environ Sci* 23 (2011) 247
- [26] J. Hong, X. Li, *Waste Manage.* 31 (2011) 1364
- [27] D. Marani, C.M. Braguglia, G. Mininni, F. Maccioni, *Waste Manage.* 23 (2003) 117
- [28] P. Hsiau, S. Lo, *J Hazard Mater* 58 (1998) 73
- [29] H. Rodriguez, R.J. Granados, M.T. Blanco-Varela, J.L. Cortina, S. Martinez-Ramirez, M. Marsal, M. Guillem, J. Puig, C. Fos, E. Larrotcha, J. Flores, *Waste Manage.* 32 (2012) 550
- [30] A. Kelessidis, A.S. Stasinakis, *Waste Manage.* 32 (2012) 1186
- [31] European Commission, *Disposal and recycling routes for sewage sludge. DG Environment – B/2, Part 1– Sludge use acceptance report*, 2001.
- [32] P. Samaras, C.A. Papadimitriou, I. Haritou, A.I. Zouboulis, *J. Hazard. Mater* 154 (2008) 1052
- [33] Y. Song, S. Kwon, J. Woo, *Water Res.* 38 (2004) 1653
- [34] Metcalf, Eddy, *Wastewater engineering—treatment, disposal and reuse*, 3<sup>rd</sup> ed. McGraw Hill, New York, USA, 1991.
- [35] O. Eriksson, M. Bisailon, M. Haraldsson, J. Sundberg, *J. Environ. Manage.* 175 (2016) 33
- [36] L. Wang, G. Skjevrak, J.E. Hustad, M.G. Grønli, *Fuel Process. Technol.* 96 (2012) 88
- [37] European Commission, *Disposal and recycling routes for sewage sludge. DG Environment – B/2, Part 3 – Scientific and technical report*, 2001.
- [38] A. Laurent, I. Bakas, J. Clavreul, A. Bernstad, M. Niero, E. Gentil, M.Z. Hauschild, T.H. Christensen, *Waste Manage.* 34 (2014) 573
- [39] Eurostat, website: <http://ec.europa.eu/eurostat/data/database> (Last update 27.10.16).
- [40] National Research Council, *Biosolids Applied to Land: Advancing Standards and Practices*, National Academy Press, Washington, D.C., 2002.
- [41] F. Liu, L. Zhou, J. Zhou, X. Song, D. Wang, *J. Hazard. Mater* 221– 222 (2012) 170

- [42] Federal environment Agency (Umweltbundesamt), *Technical Guide on the Treatment and Recycling Techniques for Sludge from municipal Wastewater Treatment with references to Best Available Techniques (BAT)*, Dessau-Roßlau, Germany, 2013.
- [43] European Council, 1986. Council Directive of 12 June 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture (86/278/EEC).
- [44] O. Krüger, C. Adam, *Waste Manage.* 45 (2015) 400
- [45] D. Fytili, A. Zabaniotou, *Renew. Sustainable Energy Rev.* 12 (2008) 116
- [46] H. Herzel, O. Krüger, L. Hermann, C. Adam, *Sci. Total Environ.* 542 (2016) 1136
- [47] X. Dou, D. Chen, Y. Hu, Y. Feng, X. Dai, *J. Hazard. Mater* 321 (2017) 132
- [48] L. Batistella, V. Silva, R.C. Suzin, E. Virmond, C.A. Althoff, R.F.P.M. Moreira, H.J. José, *Waste Manage.* 46 (2015) 430
- [49] S. Naamane, Z. Rais, M. Taleb, *Constr. Build. Mater.* 112 (2016) 783
- [50] S. Donatello, C.R. Cheeseman, *Waste Manage.* 33 (2013) 2328
- [51] K.R.G. Hein, J.M. Bemtgen, *Fuel Process Technol* 54 (1998) 159
- [52] N. Dichtl, S. Rogge, K. Bauerfeld, *Clean* 35 (2007) 473
- [53] J. Werther, T. Ogada, *Prog. Energ. Combust.* 25 (1999) 55
- [54] C.J. Lynn, R.K. Dhir, G.S. Ghataora, R.P. West, *Constr. Build. Mater.* 98 (2015) 767
- [55] J. Zhu, Y. Yao, Q. Lu, M. Gao, Z. Ouyang, *Fuel* 150 (2015) 441
- [56] M. Cyr, M. Coutand, P. Clastres, *Cement Concrete Res.* 37 (2007) 1278
- [57] European Commission, 2013. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions Consultative Communication on the Sustainable Use of Phosphorus (Text with EEA relevance) (COM/2013/0517 final)
- [58] G. Fraissler, M. Jöller, H. Mattenberger, T. Brunner, I. Obernberger, *Chem. Eng. Process.* 48 (2009) 152
- [59] S. Donatello, M. Tyrer, C.R. Cheeseman, *Waste Manage.* 30 (2010) 63
- [60] M.H. Lopes, P. Abelha, N. Lapa, J.S. Oliveira, I. Cabrita, I. Gulyurtlu, *Waste Manage.* 23 (2003) 859
- [61] T PARK, website: <https://www.tpark.hk/en/story>, (2016).
- [62] K. Lin, *J. Ind. Eng. Chem.* 12 (2006) 425
- [63] U. Kaantee, R. Zevenhoven, R. Backman, M. Hupa, *Fuel Process. Technol.* 85 (2004) 293
- [64] J. Monzo, J. Paya, M.V. Borrachero, I. Girbes, *Waste Manage.* 23 (2003) 373
- [65] A. Zabaniotou, C. Theofilou, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 12 (2008) 531



- [66] V. Pinarli, *Sustainable Waste Management—Studies on the Use of Sewage Sludge Ash in Construction Industry as Concrete Material*, London (UK), 2000.
- [67] J.I. Bhatti, K.J. Reid, *Waste Manage. Res.* 7 (1989) 363
- [68] K.S. Wang, I.J. Chiou, *Waste Manage. Res.* 22 (2004) 383
- [69] C.R. Cheeseman, G.S. Viridi, *Resour. Conserv. Recy.* 45 (2005) 18
- [70] N.U. Kockal, T. Ozturan, *Cement Concrete Comp.* 33 (2011) 61
- [71] J. Bouzid, Z. Elouear, M. Ksibi, M. Feki, A. Montiel, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 838
- [72] I. Merino, L. F. Arévalo, F. Romero, *Waste Manage.* 27 (2007) 1829
- [73] P.J. Gunning, C.D. Hills, P.J. Carey, *Waste Manage.* 29 (2009) 2722
- [74] Y.J. Park, S.O. Moon, J. Heo, *Ceram. Int.* 29 (2003) 223
- [75] E. Bernardo, R.D. Maschio, *Waste Manage.* 31 (2011) 2245
- [76] M. Tarrago, M. Garcia-Valles, M.H. Aly, S. Martínez, *Ceram. Int.* 43 (2017) 930
- [77] S. Suzuki, M. Tanaka, T. Kaneko, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 1775
- [78] F. Cherubini, S. Bargigli, S. Ulgiati, *Energy* 34 (2009) 2116
- [79] C. Vogel, C. Adam, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 7445
- [80] Eurostat, website: [http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Waste\\_statistics](http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Waste_statistics) (last modified on 16.08.2017)
- [81] United States Environmental Protection Agency. Website: <https://archive.epa.gov/epawaste/nonhaz/municipal/web/html/> (Last updated on 29.3.2016)
- [82] Statista, Inc. Website: <https://www.statista.com/chart/4470/the-countries-winning-the-recycling-race/> (Last updated on 09.03.2016).
- [83] Environmental Protection Department, 2014. *Monitoring of Solid Waste in Hong Kong – Waste Statistics for 2009*, (download from website: <https://www.wastereduction.gov.hk/sites/default/files/msw2014tc-r2.pdf>)
- [84] J. Lu, Z. Duan, C.S. Poon, *Constr. Build. Mater.* 131 (2017) 793
- [85] M. Mirzahosseini, K.A. Riding, *Cement Concrete Res.* 58 (2014) 103
- [86] G. Bumanis, D. Bajare, J. Locs, A. Korjakins, *Constr. Build. Mater.* 47 (2013) 274
- [87] Pittsburgh Corning UK Ltd. <http://www.foamglas.com> (accessed 12.10.2016)
- [88] L.A. Pereira-de-Oliveira, J.P. Castro-Gomes, P.M.S. Santos, *Constr. Build. Mater.* 31 (2012) 197
- [89] R.M. Novais, G. Ascensão, M.P. Seabra, J.A. Labrincha, *Waste Manage.* 52 (2016) 245
- [90] M. Zhu, R. Ji, Z. Li, H. Wang, L. Liu, Z. Zhang, *Constr. Build. Mater.* 112 (2016) 398

- [91] T. Toya, A. Nakamura, Y. Kameshima, A. Nakajima, K. Okada, *Ceram. Int.* 33 (2007) 573
- [92] E. Bernardo, G. Scarinci, P. Bertuzzi, P. Ercole, L. Ramon, *J. Porous. Mat.* 17 (2010) 359
- [93] M. Cyr, R. Idir, T. Poinot, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 2782
- [94] E. Bernardo, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 2415
- [95] J.P. Wu, A.R. Boccaccini, P.D. Lee, M.J. Kershaw, R.D. Rawlings, *Adv. Appl. Ceram.* 105 (2006) 32
- [96] J. König, R.R.Petersen, Y.Yue, *Ceram. Int.* 41(2015) 9793
- [97] F. Méar, P. Yot, M. Ribes, *Mater. Lett.* 60 (2006) 929
- [98] M. C. Limbachiya, J.J. Roberts, *Sustainable waste management and recycling: glass waste*, in: *Proceedings of the International Conference organised by the Concrete and Masonry Research Group*, London, 2004.
- [99] G.A. Blengini, M. Busto, M. Fantoni, D. Fino, *Waste Manage.* 32 (2012) 1000
- [100] E. Bernardo, R. Cedro, M. Florean, S. Hreglich, *Ceram. Int.* 33 (2007) 963
- [101] V. Ducman, B. Mirtič , *Waste Manage.* 29 (2009) 2361
- [102] H.R. Fernandes, D.U. Tulyaganov, J.M.F. Ferreira, *Ceram. Int.* 35 (2009) 229
- [103] P. Colombo, *Phil. Trans. R. Soc. A* 364 (2006) 109
- [104] A. Ayadi, N. Stiti, K. Boumchedda, H. Rennai, Y. Lerari, *Powder Technol.* 208 (2011) 423
- [105] A.S. Llaudis, M.J.O. Tari, F.J.G. Ten, E. Bernardo, P. Colombo, *Ceram. Int.* 35 (2009) 1953
- [106] P. Colombo, G. Brusatin, E. Bernardo, G. Scarinci, *Curr. Opin. Solid St. M.* 7 (2003) 225
- [107] E. Bernardo, F. Albertini, *Ceram. Int.* 32 (2006) 603
- [108] G. Scarinci, G. Brusatin, E. Bernardo, *Production technology of glass foams*, in: *Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005.
- [109] E. Bernardo, G. Scarinci, S. Hreglich, G. Zangiacomi, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 1637
- [110] R. Lehman, S. Haines, A. Ungerleider „Method of reducing the occurrence of crystalline silica in foame glass by the introduction of chemical additives“, patent br. US20090133440 A1
- [111] A.C. Steiner „Foam glass production from vitrified municipal waste fly ash“, PhD Thesis, Eindhoven University, Netherlands (2006)
- [112] D.U. Tulyaganov, H.R. Fernandes, S. Agathopoulos, J.M.F. Ferreira, *J. Porous Mat.* 13 (2006) 133

- [113] H.W. Guo, Y.X. Gong, S.Y. Gao, *Mater. Lett.* 64 (2010) 997
- [114] Y.A. Spiridonov, L.A. Orlova, *Glass Ceram.* 60 (2003) 313
- [115] M.S. Garkavi, N.S. Kulaeva, *Glass Ceram.* 62 (2005) 379
- [116] Y. Attila, M. Güden, A. Taşdemirci, *Ceram. Int.* 39 (2013) 5869
- [117] R. Lebullenger, S. Chenu, J. Rocherullé, O. Merdrignac-Conanec, F. Cheviré, F. Tessier, A. Bouzaza, S. Brosillon, *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 2562
- [118] M. Chen, F. Zhang, J. Zhu, *J. Hazard. Mater.* 165 (2009) 980
- [119] F. Méar, P. Yot, M. Cambon, R. Caplain, M. Ribes, *Powder Technol.* 162 (2006) 59
- [120] P.G. Yot, F.O. Méar, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 117
- [121] F. Méar, P. Yot, M. Ribes, *Ceram. Int.* 33 (2007) 543
- [122] R.R. Petersen, J. König, Y. Yue, *J. Non-Cryst. Solids* 425 (2015) 74
- [123] V. Ducman, L. Korat, A. Legat, B. Mirtič, *Mater. Charact.* 86 (2013) 316
- [124] J. König, R. R. Petersen, Y. Yue, D. Suvorov, *Ceram. Int.* 43 (2017) 4638
- [125] A.V. Gorokhovskiy, J.I. Escalante-Garcia, J. Mendez-Nonell, V.A. Gorokhovskiy, D.V. Mescheryakov, *Glass Sci. Technol.* 75 (2002) 259
- [126] S. Volland, J. Brötz, *Constr. Build. Mater.* 85 (2015) 22
- [127] S. Hasheminia, A. Nemati, B. Eftekhari Yekta, P. Alizadeh, *Ceram. Int.* 38 (2012) 2005
- [128] F. Méar, P. Yot, M. Cambon, M. Ribe, *Waste Manage.* 26 (2006) 1468
- [129] F.C. Jorge, M.A.P. Dinis, M.A. *Waste Manage. Res.* 166 (2012) 14
- [130] B.L. A. Tuan, C. Hwang, K. Lin, Y. Chen, M. Young, *Const. Build. Mater.* 47 (2013) 334
- [131] Y.C. Liao, C.Y. Huang, *Ceram. Int.* 38 (2012) 4415
- [132] J. König, R. R. Petersen, Y. Yue, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 1519
- [133] European Council, 1991. Council Directive of 12 December 1991 on hazardous waste (91/689/EEC).
- [134] B. Ferrari, C. M. Radetski, A. Veber, J. Ferard, *Environ. Toxicol. Chem.* 18 (1999) 1195
- [135] 2003/33/EZ, 2002. Odluka Vijeća od 19. prosinca 2002. o utvrđivanju kriterija i postupaka za prihvatanje otpada na odlagališta sukladno članku 16. i Prilogu II. Direktivi 1999/31/EZ.
- [136] E. Rambaldi, L. Esposito, F. Andreola, L. Barbieri, I. Lancellotti, I. Vassura, *Ceram. Int.* 36 (2010) 2469
- [137] N. Saikia, S. Kato, T. Kojima, *Fuel* 85 (2006) 264
- [138] T. Wang, Y. Xue, M. Zhou, Y. Yuan, S. Zhao, G. Tan, X. Zhou, J. Geng, S. Wu, H. Hou, *Chemosphere* 169 (2017) 162

- [139] N. Coen, C. Mothersill, M. Kadhim, E. G. Wright, *J. Pathol.* 195 (2001) 293
- [140] B. Wilke, F. Riepert, C. Koch, T. Kühne, *Ecotox. Environ. Safe.* 70 (2008) 283
- [141] N. Lapa, R. Barbosa, J. Morais, B. Mendes, J. Méhu, J.F.S. Oliveira, *Waste Manage.* 22 (2002) 583
- [142] I. Mantis, D. Voutsas, C. Samara, *Ecotox. Environ. Safe* 62 (2005) 397
- [143] V. Tsiridis, M. Petala, P. Samaras, A. Kungolos, G. P. Sakellaropoulos, *Ecotox. Environ. Safe* 84 (2012) 212
- [144] P. Alvarenga, C. Mourinha, M. Farto, T. Santos, P. Palma, J. Sengo, M. Morais, C. Cunha-Queda, *Waste Manage.* 40 (2015) 44
- [145] H. Stiborova, M. Kolar, J. Vrkoslavova, J. Pulkrabova, J. Hajslova, K. Demnerova, O. Uhlik, *J. Hazard. Mater.* 321 (2017) 672
- [146] M.H. El-Sayed, *American Journal of Microbiological Research* 4 (2016) 26
- [147] P. Boerlin P, R.J. Reid-Smith, *Anim. Health Res. Rev.* 9 (2008) 115
- [148] D. Garhwal, G. Vaghela, T. Panwala, S. Revdiwala, A. Shah, S. Mulla, *Int. J. Med. Public Health* 4 (2014) 253
- [149] C. Dexter, G.L. Murray, I.T. Paulsen, A.Y. Peleg. *Expert Rev Anti Infect Ther.* 13 (2015) 567
- [150] C. Ewers, P. Klotz, U. Leidner, I. Stamm, E. Prenger-Berninghoff, S. Göttig, T. Semmler, S. Scheufen, *Int J Antimicrob Agents* 49 (2017) 37
- [151] P.E. Fournier, H. Richet, *Clin. Infect. Dis.* 42 (2006) 692
- [152] A.P. Magiorakos, A. Srinivasan, R.B. Carey, Y. Carmeli, M.E. Falagas, C.G. Giske, S. Harbarth, J.F. Hindler, G. Kahlmeter, B. Olsson-Liljequist, D.L. Paterson, L.B. Rice, J. Stelling, M.J. Struelens, A. Vatopoulos, J.T. Weber, D.L. Monnet, *Clin Microbiol Infect* 18 (2012) 268
- [153] Croatian Academy of Medical Sciences, *Antibiotic resistance in Croatia, 2015.*, Zagreb: CAMS, 2016.
- [154] J. Hrenovic, J. Milenkovic, I. Goic-Barisic, N. Rajic, *Micropor. Mesopor. Mat.* 169 (2013) 148
- [155] J. Hrenovic, I. Goic-Barisic, S. Kazazic, A. Kovacic, M. Ganjto, M. Tonkic, *Euro Surveill.* 15 (2016) 21
- [156] D. Girlich, L. Poirel, P. Nordmann, *Antimicrob. Agents Ch.* 54 (2010) 578
- [157] J. Hrenovic, G. Durn, I. Goic-Barisic, A.Kovacic, *Appl Environ Microbiol.* 9 (2014) 80
- [158] Y. Zhang, C.F. Marrs, C. Simon, C. Xi, *Sci. Total Environ.* 407 (2009) 3702

- [159] L. Rizzo, C. Manaia, C. Merlin, T. Schwartz, C. Dagot, M.C. Ploy, I. Michael, D. Fatta-Kassinos, *Sci. Total Environ.* 447 (2013) 345
- [160] M. Seruga Music, J. Hrenovic, I. Goic-Barisic, B. Hunjak, D. Skoric, T. Ivankovic, *Journal of Hospital Infection* 96 (2017) 323
- [161] M. Vranić-Ladavac, B. Bedenić, F. Minandri, M. Ištok, Z. Bošnjak, S. Frančula-Zaninović, R. Ladavac, P. Visca, *Eur J Clin Microbiol Infect Dis.* 33 (2014) 471
- [162] J. Hrenovic, M. Ganjto, I. Goic-Barisic, *Water Sa* 43 (2017) 186
- [163] T. Ivankovic, J. Hrenovic, L. Sekovanic, *Biochem. Eng. J.* 51 (2010) 117
- [164] APHA , AWWA, WEF, *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 22nd edition*, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, New York, 2012.
- [165] HRN EN ISO 11885, 2010. (ISO 11885:2007). Kvaliteta vode. Određivanje određenih elemenata optičkom emisijskom spektrometrijom induktivno vezane plazme (ICP-OES) (ISO 11885, 2007; EN ISO 11885, 2009).
- [166] HRN EN 13657, 2008. Karakterizacija otpada. Digestija zlatotopkom za naknadno određivanje topivih elemenata (EN 13657, 2002).
- [167] HRN EN 12390, 2009. Ispitivanje očvrsluloga betona. 3. dio: Tlačna čvrstoća ispitnih uzoraka (EN 12390-3:2009).
- [168] HRN EN 1015-18, 2003. Metode ispitivanja mortova za zide. 18. dio: Određivanje koeficijenta kapilarne vodupojnosti (EN 1015-18, 2002).
- [169] HRN EN 12457-4, 2005. Karakterizacija otpada. Izluživanje. Provjera izluživanja zrnatoga otpadnog materijala i muljeva. 4. dio: Jednostupanjski postupak kod omjera tekuće-čvrsto od 10 l/kg za materijale s veličinom čestica manjom od 10 mm (sa smanjenjem veličine čestica ili bez smanjenja) (EN 12457-4:2002).
- [170] A. Howard, M.O.'Donoghue, A. Feeney, R.D. Sleator, *Virulence.* 3 (2012) 243
- [171] A.E. Ferreira, D.P. Marchetti, L.M. De Oliveira, C.S. Gusatti, D.B. Fuentefria, G. Corção, *Microb Drug Resist.* 17 (2011) 221
- [172] C. Zhang, S. Qiu, Y. Wang, L. Qi, R. Hao, X. Liu, Y. Shi, X. Hu, D. An, Z. Li, P. Li, L. Wang, J. Cui, P. Wang, L. Huang, J.D. Klena, H. Song *PLoS ONE* 6 (2013) 8
- [173] G.M. Garrity, D.J. Brenner, N.R. Krieg, J.T. Staley, *Bergey's manual of systematic bacteriology*, Volume 2. Part B, Springer, New York, 2005.

## ŽIVOTOPIS

Marin Ganjto

je pohađao osnovnu školu. Nadbiskupsku klasičnu gimnaziju pohađa u Zagrebu i završava je 1995. godine, kada upisuje prvu godinu studija na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Diplomski rad pod vodstvom prof. dr. sc. Hrvoja Ivankovića s temom *Priprava staklokeramike uporabom otpadnog materijala nastalog u proizvodnji kristalnog stakla* izrađuje na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije te stječe akademski stupanj *diplomirani kemijski inženjer*, smjer Materijali – silikati.

Od 2003. godine radi u građevinskoj tvrtki *Samoborka d.d.* gdje obavlja poslove samostalnog istraživača proizvoda, pri čemu se dodatno specijalizira u području anorganskih građevinskih materijala. Dodatno se usavršava u području normizacije, sustavijma upravljanja *ISO 9001, ISO 14001 i OSHAS 18001* te poslovima u području Zaštite okoliša. Stekavši nova znanja i vještine radio je jednu godinu kao stručni suradnik u Odjelu za inspekcijska tijela pri *Hrvatskoj akreditacijskoj agenciji*. Tijekom 2007. godine prelazi u tvrtku *Zagrebačke otpadne vode - upravljanje i pogon d.o.o.* gdje preuzima poslove glavnog tehnologa na tek izgrađenom Centralnom uređaju za pročišćavanje otpadnih voda Grada Zagreba. Samostalno uvodi i niz sustava u poslovanje tvrtke od čega se izdvajaju sustavi gospodarenja otpadom i kemikalijama te akreditacija Internog laboratorija tvrtke prema HRN EN ISO/IEC 17025.

Područje znanstvenog interesa Marina Ganjto obuhvaća istraživanje i sintezu anorganskih materijala te istraživanje i gospodarenje otpadnim materijalima u području zaštite okoliša. Marin Ganjto koautor je jednog znanstvenog rada publiciranog u časopisima s međunarodnom recenzijom koje referira *Current Contents*, jednog rada publiciranog u časopisima s međunarodnom recenzijom koje referira *WoSCC* te tri znanstvena rada u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom. Na znanstvenim skupovima sudjelovao je sa šest priopćenja te je bio suradnik na pet znanstvenih, tehnologijsko-razvojnih te stručnih projekata. Aktivni je član Hrvatskog društva kemijskih inženjera i tehnologa (HDKI) te Hrvatske zeolitne udruge (HZU).