

# Zbrinjavanje mulja iz procesa obrade komunalnih otpadnih voda ugradnjom u građevnu keramiku

---

**Radojević Lacković, Sandra**

**Doctoral thesis / Disertacija**

**2015**

*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:149:230926>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-03**



*Repository / Repozitorij:*

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





University of Zagreb

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Sandra Radojević Lacković

**ZBRINJAVANJE MULJA IZ PROCESA OBRADJE  
KOMUNALNIH OTPADNIH VODA UGRADNJOM U  
GRAĐEVNU KERAMIKU**

DISERTACIJA

Zagreb, prosinac 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Kandidatkinja **Sandra Radojević Lacković**  
predala je dana: 15. rujna 2015. doktorski rad izrađen pod  
mentorstvom prof. dr. sc. Tomislava Bolanče, Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

Povjerenstvo za ocjenu doktorskog rada u sastavu:

Doc. dr. sc. Šime Ukić, Fakultet kemijskog inženjerstva i  
tehnologije Sveučilišta u Zagrebu  
Izv. prof. dr. sc. Juraj Šipušić, Fakultet kemijskog inženjerstva  
i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu  
Doc. dr. sc. Mario Šiljeg, Geotehnički fakultet Sveučilišta u  
Zagrebu

pozitivno je ocijenilo doktorski rad doktorandice Sandre  
Radojević Lacković, a Fakultetsko vijeće Fakulteta kemijskog  
inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu na sjednici  
održanoj dana 30. studenoga 2015. prihvatilo je ocjenu i odobrilo  
obranu doktorskog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Obrana doktorskog rada održana je dana 11. prosinca 2015.

D e k a n

Prof. dr. sc. Bruno Zelić



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Sandra Radojević Lacković

**DISPOSAL OF SLUDGE ORIGINATED FROM  
MUNICIPAL WASTE WATER TREATMENT BY  
IMMOBLIZATION INTO CONSTRUCTION  
CERAMICS**

DOCTORAL DISSERTATION

Zagreb, december 2015.



University of Zagreb

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Sandra Radojević Lacković

**ZBRINJAVANJE MULJA IZ PROCESA OBRAD  
KOMUNALNIH OTPADNIH VODA UGRADN  
U GRAĐEVNU KERAMIKU**

DISERTACIJA

Mentor: prof. dr. sc. Tomislav Bolanča

Zagreb, prosinac 2015.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Sandra Radojević Lacković

**DISPOSAL OF SLUDGE ORIGINATED FROM  
MUNICIPAL WASTE WATER TREATMENT BY  
IMMOBLIZATION INTO CONSTRUCTION  
CERAMICS**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor: prof. dr. sc. Tomislav Bolanča

Zagreb, december 2015.

**UDK:** 628.4:691.4(043.3)

**Znanstveno područje:** prirodne znanosti

**Znanstveno polje:** kemija

**Znanstvena grana:** primijenjena kemija

**Institucije:** Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

Vinkovački vodovod i kanalizacija, „Dilj“ Vinkovci

**Voditelj rada:** dr. sc. Tomislav Bolanča, red. prof., Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

**Broj stranica:** 150

**Broj slika:** 90

**Broj tablica:** 21

**Broj literaturnih referenci:** 172

**Datum obrane:** 11. 12. 2015.

**Sastav povjerenstva za obranu:**

1. Dr. sc. Šime Ukić, doc., Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
2. Dr. sc. Juraj Šipušić, izv. prof., Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
3. Dr. sc. Mario Šiljeg, doc., Geotehničkog fakulteta u Varaždinu Sveučilišta u Zagrebu

**Rad je pohranjen u:**

1. Knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, Marulicev trg 20
2. Nacionalnoj i sveučilišnoj biblioteci u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb
3. Biblioteci Sveučilišta u Rijeci, Dolac 1
4. Biblioteci Sveučilišta u Splitu, Livanjska 5
5. Biblioteci Sveučilišta u Osijeku, Trg sv. Trojstva 3

Tema disertacije:

**ZBRINJAVANJE MULJA IZ PROCESA OBRADJE KOMUNALNIH OTPADNIH  
VODA UGRADNJOM U GRAĐEVNU KERAMIKU**

prihvaćena je na redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu održanoj dana 1. prosinca 2014. godine, a odobrena je na sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu održanoj 10. ožujka 2015. godine.



## SAŽETAK

Prirodna glina ilovača, kao glavna sirovina, koja je korištena u ovom radu potječe iz gliništa Dilj, Hrvatska. Kanalizacijski mulj upotrebljen za izradu glinenih opeka nastaje pri obradi otpadnih voda grada Vinkovaca, Hrvatska. Ovaj rad prikazuje jednu od opcija recikliranja kanalizacijskog mulja i načina zbrinjavanja mulja. Recikliranje ove vrste otpada ugradnjom u građevne materijale predstavlja praktično rješenje za problem onečišćenja okoliša.

Provedena je fizikalno-kemijska i mineraloška karakterizacija gline i kanalizacijskog mulja. U dvije serije, pripravljene su opeke uz dodatak predhodno osušenog kanalizacijskog mulja u maenom udjelu od 5 do 40 % u suhoj sirovini. Prvu seriju čine opeke s pijeskom, a drugu opeke uz nepromijenjen udio kanalizacijskog mulja. Sve opeke pečene su na tri različite temperature; 900, 100 i 1050 °C.

Na proizvedenom materijalu provedene su sljedeće fizikalno-kemijske analize: ukupno linearno skupljanje, apsorpcija vode, čvrstoća na savijanje i ispiranje teških metala As, Zn, Ni, Cr, Cu, Cd, Hg i Pb.

Tekstura i površina pojedinih opeka su vrlo siromašni. Što se tiče fizikalno-mehaničkih i kemijskih svojstava, cigle sa sadržajem mulja do 20 mas % su u stanju ispuniti odgovarajuće tehničke standarde. Međutim, opeke s više od 30 mas % mulja nisu pokazala zadovoljavajuća mehanička svojstva jer su vrlo krhke. Dakle, opeke ove prirode i strukture prikladne su samo za uporabu tamo gdje nisu izložene velikim opterećenjima, tj. za proizvodnju lagane opeke. Rezultati laboratorijskih ispitivanja pokazali su da nema očite razlike u boji između kontrolnog uzorka i kompozitne opeke, osim kod uzoraka s granitom gdje se pojavljuju bijele mrlje na površini. Razlog tome su topljive soli koje za vrijeme pečenja stvaraju na površini opeke bijeli praškasti nanos.

Ključne riječi: pečena glinena opeka; gospodarenje otpadom; recikliranje otpada; građevinski materijal

## **SUMMARY**

Natural clay loam as the main raw material used in this paper originates from clay findings Dilj, Croatia. The sewage sludge used for the making of clay bricks originates from the processing of the waste waters of the town of Vinkovci, Croatia. This paper displays a possibility of recycling and disposing of sewage sludge. Recycling of this type of waste represents a practical solution for the environmental pollution.

A physical, chemical and mineralogical characterization of the clay and the sewage sludge has been conducted. The bricks were made with addition of sewage sludge, which was previously dried at 300°C in the span of 5 – 40% by dry weight in two series. The first series consisted of sand bricks, and the second of granite bricks with the identical proportion of sewage sludge. All bricks were baked at three different temperatures: 900 °C, 1000 °C and 1050 °C.

The produced material underwent the following physical and chemical analysis: total linear shrinkage, adsorption of water, bending strength and the leaching of heavy metals As, Zn, Ni, Cr, Cu, Cd, Hg and Pb.

The texture and surface of individual bricks are very poor. Regarding physical, mechanical and chemical features, bricks containing up to 20 % of the mass of sewage sludge are able to meet appropriate technical standards. However, bricks with more than 30 % of the mass of sewage sludge didn't demonstrate satisfactory mechanical properties, because they are very fragile. Therefore, bricks of this nature and structure are suitable only for situations where they are not exposed to high pressures that is for the production of light bricks. The results of laboratory tests showed that there is no obvious difference in colour between the control sample and the composite bricks, except at the samples with granite where there are white spots on the surface. The reason for this is that soluble salts during baking create white colour on the surface of the bricks.

Key words: baked clay brick, waste management, waste recycling, building material.

Ova disertacija izrađena je na Uređaju za pročišćavanje otpadnih voda grada Vinkovaca, Laboratoriju za preradu pitke vode u Vinkovcima, Laboratoriju „Dilj“ Vinkovci.

Iskreno se zahvaljujem prof. dr. Tomislavu Bolanči na svojoj dostupnosti, čovječnosti i pomoći kad mi je bila najpotrebnija.

Također, se zahvaljujem i prof. dr. Šipušiću na korisnim savjetima i pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela rada.

Zahvaljujem se direktoru Vinkovačkog vodovoda i kanalizacije gosp. Milinkoviću na financijskoj podršci.

Veliko hvala svim djelatnicima UPOV-a Vinkovci na podršci, pomoći i razumijevanju, a posebno kolegi dipl. ing. Stjepanu Špoljarcu, koji je uvijek našao vremena za mene i bez kojega ovaj rad nikada ne bih saživio.

Na kraju, veliko hvala mojoj obitelji, koji su sve ovo skupa prolazili sa mnom.

Rad je posvećen mojoj kćerki Tari

# Sadržaj

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. OPĆI DIO</b> .....	3
2.1. GLINA, PODJELA, KERAMIKA .....	3
2.2. MINERALI GLINA, PODJELA, STRUKTURA.....	5
2.3. GLINA ILOVAČA .....	9
2.4. SVOJSTVA GLINE.....	10
2.4.1. Plastičnost gline.....	10
2.4.2. Karakteristike površine i specifična površina .....	11
2.4.3. Sposobnost upijanja i zadržavanja vode.....	12
2.4.4. Svojstva sorpcije i ionske izmjene .....	12
2.4.5. Utjecaj temperature na glinu .....	15
2.4.5.1. Proces sušenja gline .....	15
2.4.5.2. Proces pečenja gline, sinteriranje .....	15
2.5. GRANIT.....	19
2.6. KANALIZACIJSKI MULJ .....	20
2.6.1. Kanalizacijski mulj, učinkovitost resursa.....	20
2.6.2. Stanje problema zbrinjavanja mulja u Hrvatskoj .....	25
2.7. UGRADNJA KANALIZACIJSKOG MULJA U GLINENE OPEKE.....	27
2.8. UMJETNE NEURONSKE MREŽE – ANN .....	28
2.8.1. Općenito o neuronskim mrežama.....	28
2.8.1.1. Biološki neuron .....	29
2.8.1.2. Umjetni neuron .....	30
2.8.2. Vrste umjetnih neuronskih mreža .....	32
2.8.2.1. MLP neuronske mreže .....	33
2.9. MIKROVALNO I ULTRAZVUČNO ZRAČENJE .....	36
2.9.1. Mikrovalno zračenje .....	36
2.9.2. Ultrazvučno zračenje .....	37
<b>3. METODIKA</b> .....	39
3.1. MATERIJALI .....	39
3.1.1. Otopine i kemikalije .....	39
3.1.2. Instrumenti i ostali pribor .....	40
3.2. OBRADA GLINE .....	41
3.2.1. Predobrada i aktivacije gline .....	41
3.2.1.1. Priprema radne i standardne otopine .....	41
3.2.1.2. Određivanje kapaciteta sorpcije .....	42
3.2.2. Primjena umjetne neuronske mreže za modeliranje .....	42
3.2.2.1. Multi-objektivna optimizacija .....	43
3.3. ODREĐIVANJE FIZIKALNO – KEMIJSKIH SVOJSTAVA GLINE.....	44
3.3.1. Određivanje granulometrijskog sastava gline aerometriranjem.....	44
3.3.2. Određivanje kemijskog sastava gline uzorka gline .....	46
3.3.2.1. Klasična kemijska analiza gline .....	46
3.3.3. Određivanje mineraloškog sastava gline.....	50
3.4. PREDOBRAĐA KANALIZACIJSKOG MULJA, PIJESKA I GRANITA .....	50
3.4.1. Kvalitativni mineraloški sastav pijeska, granita i sušenog mulja.....	51
3.5. POSTUPAK RUČNE IZRADE KOMPOZITNE OPEKE .....	53
3.5.1. Određivanje ukupnog linearnog skupljanja kompozitnih uzoraka.....	55

3.5.2. Određivanje adsorpcije vode kompozitnih uzoraka .....	55
3.5.3. Određivanje čvrstoće na savijanje .....	56
3.5.4. Test izluživanja - leaching test .....	57
3.5.4.1. Određivanje koncentracije teških metala ICP-MS metodom .....	58
<b>4. REZULTATI .....</b>	<b>61</b>
4.1. KARAKTERIZACIJA UZORKA GLINE .....	61
4.1.1. Granulometrijska analiza gline i kemijski sastav uzorka gline .....	61
4.1.2. Mineraloška analiza gline .....	62
4.1.3. Rezultati optimizacije kapaciteta sorpcije gline primjenom umjetne neuronske mreže .....	63
4.1.4. Utjecaj ultrazvučnog i mikrovalnog zračenja na ionsko izmjenjivačka svojstva gline .....	69
4.1.5. Utjecaj pH otopine o masi adsorbiranog kobalta .....	74
4.2. KARAKTERIZACIJA DEHIDRIRANOG MULJA .....	80
4.2.1. Kemijska analiza dehidriranog mulja .....	80
4.2.2. Kvalitativni mineraloški sastav sušenoga dehidriranog mulja .....	85
4.3. KARAKTERIZACIJA GRANITA .....	86
4.3.1. Fizikalno – mehanička svojstva granita .....	86
4.3.2. Kvalitativni mineraloški sastav uzorka granita .....	87
4.4. EKSPERIMENTALNI DIZAJN ZA IZRADU OPEKE .....	88
4.5. REZULTATI ISPITIVANJA SVOJSTAVA OPEKE .....	91
4.5.1. Ispitivanje kompozitne opeke serije I. prema eksperimentalnom dizajnu .....	91
4.5.1.1. Gustoća kompozitnih opeka .....	91
4.5.1.2. Ispitivanje ukupnog linearnog skupljanja kompozitnih opeka .....	92
4.5.1.3. Adsorpcijska svojstva kompozitnih opeka .....	93
4.5.1.4. Ispitivanje čvrstoće na savijanje kompozitnih opeka .....	95
4.5.2. Ispitivanje kompozitnih opeka serije II. prema eksperimentalnom dizajnu .....	96
4.5.2.1. Gustoća kompozitnih opeka .....	96
4.5.2.2. Ispitivanje ukupnog linearnog skupljanja kompozitnih opeka .....	98
4.5.2.3. Adsorpcijska svojstva kompozitnih opeka .....	99
4.5.2.4. Ispitivanje čvrstoće na savijanje kompozitnih opeka .....	101
4.5.3. Izluživanje teških metala .....	102
4.5.3.1. Izluživanje teških metala serije I. .....	103
4.5.3.2. Izluživanje teških metala serije II. .....	107
<b>5. RASPRAVA .....</b>	<b>118</b>
5.1. OSVRT NA FIZIKALNO - KEMIJSKU KARAKTERIZACIJU GLINE .....	118
5.1.1. Granulometrijska analiza gline .....	118
5.1.2. Kemijski sastav uzorka gline .....	119
5.1.3. Mineraloški sastav gline .....	120
5.1.4. Djelovanje ultrazvučnog i mikrovalnog zračenja na ionsko izmjenjivačka svojstva gline .....	121
5.1.5. Utjecaj ultrazvučnog i mikrovalnog zračenja na ionsko izmjenjivačka svojstva gline primjenom umjetne inteligencije .....	123
5.2. KARAKTERIZACIJA KANALIZACIJSKOG MULJA .....	124
5.3. UKUPNO LINEARNO SKUPLJANJE PROIZVEDENIH OPEKA .....	126
5.4. PONAŠANJE PROIZVEDENIH OPEKA S OBZIROM NA ADSORPCIJU VODE .....	127
5.5. SAVOJNA ČVRSTOĆA PROIZVEDENIH OPEKA .....	130
5.6. IZLUŽIVANJE (ISPIRANJE) TEŠKIH METALA .....	132

5.6.1. Izluživanje arsena .....	134
5.6.2. Izluživanje cinka.....	135
5.6.3. Izluživanje nikla .....	136
5.6.4. Izluživanje kroma .....	136
5.6.5. Izluživanje bakra, kadmija, žive i olova.....	137
<b>6. ZAKLJUČCI.....</b>	<b>140</b>
<b>7. LITERATURA .....</b>	<b>143</b>

## 1. UVOD

Problem gospodarenja otpadom je planetarni problem. Naša civilizacija do danas nije našla efikasan postupak kojim bi mogla gospodariti otpadom. U cijelom svijetu, ljudi od struke, političari, samo primjenom aktualnih tehnologija pokušavaju smanjiti problem, ali ne i riješiti ga. Tvari i energija iz otpada mogu se međutim na racionalan način iskoristiti u drugim procesima. Smatra se da je ponovna upotreba i recikliranje otpadnih materijala djelatnost koja pridonosi raznolikosti proizvoda, smanjenje troškova proizvodnje, pružanje alternativnih sirovina za razne industrijske sektore, očuvanje neobnovljivih resursa, štednju energije, a osobito poboljšanje zdravlja populacije na zemlji.

Povećanjem količine kanalizacijskog mulja nastalog pročišćavanjem otpadnih voda postupno se povećava i skladištenje tog otpada što je veliki problem i ozbiljan globalni problem okoliša. Kanalizacijski mulj djelomično se koristi kao prirodno gnojivo u poljoprivredi i šumarstvu, te za sanaciju naftom kontaminiranog tla. Osim toga, oko 50 % kanalizacijskog mulja u Europi se kontrolirano spaljuje.

Zbrinjavanje kanalizacijskog mulja u keramičku matricu predložen je i istražuje od osamdesetih godina prošlog stoljeća. Mnogi autori su pokazali izvedivost u industrijskom procesu. Emisija plinova tijekom proizvodnje proučena je u drugim radovima, a organske tvari iz mulja u potpunosti su uništene tijekom pečenja.

Osnovni cilj je bio smanjenje troškova. Potraga za takvim novim građevnim materijalima zanimljiva je iz više razloga primjerice može pomoći u smanjenju deficita stanovanja, (osobito u zemljama u razvoju) te imati pozitivne smjernice u smislu zaštite okoliša, od smanjenja otpada do zbrinjavanja teških metala.

U zapadnom svijetu, uglavnom Europe i Mediterana, glina je jedan od najstarijih građevinskih materijala. Glina upija višak vlage, mirise, i smanjuje rizik od truljenja za razliku od mnogih drugih materijala. Ona ima najširi spektar proizvoda sa svojim velikim asortimanom uzoraka, tekstura i boja. Glina kao sirovina za proizvodnju opeka najviše je cijenjena zbog svojih karakteristika keramike. Odlikuje se velikom izdržljivošću, otporanošću na vatru, vodu, s umjereno izolacijskim osobinama, a zahtijeva vrlo malo održavanja.

Zamjenom sirovine gline gradskim kanalizacijskim muljem u proizvodnji tradicionalne keramike može smanjiti troškove proizvodnje, zbog korištenja otpada kao sekundarne sirovine. Tehnologija očvršćivanja/stabilizacije i zbrinjavanja u keramičkim i

staklokeramičkim materijalima smatra se ekološki prihvatljivom zato jer dolazi do uništenja organske tvari i imobilizacije teških metala u stabilnu i dugovječnu matricu koja se može koristiti na tržištu s manjim rizikom od štetnosti za zdravlje i okoliš.

Stoga su znanstvena istraživanja ovog rada vezana uz mogućnost zbrinjavanja mulja, nastalog u procesima obrade otpadnih voda, ugradnjom (očvršćivanjem/stabilizacijom) u opekarske proizvode. Glina kao osnovna sirovina i dalje čini 60, 70 i 80 % mase suhe sirovine. Načinjen je eksperimentalni dizajn u dvije serije. Jedna serija prati udjele mulja i pijeska ovisno o navedenim postotcima gline do 100 %, a druga serija mulja i granita. Opeke svake serije, (ukupno 136 uzoraka ) pečene su na 900, 1000 i 1050 °C.

Preliminarno je ispitan utjecaj snage i vremena obrade gline ultrazvučnim valovima i mikrovalovima na kapacitet adsorpcije gline (ionske izmjene). U tu svrhu, glina je tretirana ultrazvučno i mikrovalno u različitim vremenima i snagama. Razvijen je sorpcijski model pomoću umjetne neuronske mreže (ANN), više objektivni postupak optimizacije kako bi se povećao sorpcijski kapacitet i smanjila potrebna energija i vrijeme tretiranja gline.

Cilj ovog rada je istražiti učinak zamjene različitih udjela gline kanalizacijskim muljem i odrediti utjecaj na mehanička svojstva i izluživanje teških metala.

Danas, nakon članstva u EU, moramo poštovati i prihvatiti niz novih zakonskih i podzakonskih akta kao što su: Strategija gospodarenja otpadom (97/C76/01), Direktiva o otpadu (75/442/EEZ), Pravilnik o načinima i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada (NN 117/07), Pravilnik o gospodarenju otpadnim muljevima, (NN 124/06), Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 87/10), Pravilnik o načinima i uvjetima termičke obrade otpada (NN 45/07), Pravilnik o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/08).



## 2. OPĆI DIO

### 2.1. GLINA, PODJELA , KERAMIKA

Glina nije mineral već se pod tim pojmom smatraju fino disperzne sedimentne stijene sa veličinom čestica manjom od 2  $\mu\text{m}$ , koje kao glavne mineralne komponente sadrže minerale glina: kaolinit, montmorilonit, ilit i klorit. Najčešće primjese su kvarc, liskuni, kalcit, oksidi i hidroksidi željeza.<sup>1</sup> Nekad se smatralo da su amorfne, međutim primjenom tehnika XRD i SEM pokazalo se da su i najfinije čestice glina kristalne strukture.

Glina predstavlja osnovnu sirovinu za dobivanje pečenih glinenih kompozitnih materijala. Zbog svoje je rasprostranjenosti, kemijskoga sastava i niskoga tališta oduvijek bila najpogodnija za izradu keramike.<sup>2-6</sup>

Glineni materijali nastaju na dva načina; raspadom alumosilikata, osobito glinenaca, pneumatolizom u hidrotermalnim uvjetima ili površinskim trošenjem djelovanjem atmosferilija. Drugi način je progresivnom kristalizacijom iz koloidnih otopina i gelova koji sadrže aluminijski-hidroksid i polisilikatne kiseline (proces sinteze glinenih minerala).<sup>7,8</sup>

Keramičari dijele gline na: kaolinske, plastične, vatrostatne i opekarske gline. U opekarske gline svrstavaju se lesne gline i crvenica, iako se ne mogu smatrati sirovinama za proizvodnju opeka niti keramike općenito. Spominju se i bentonitske gline koje imaju sasvim drugačiju industrijsku primjenu, a u keramičkim masama koriste se u vrlo malom udjelu kao plastifikatori.<sup>9</sup>

Gline dijelimo u nekoliko grupa. Gline prve skupine, su gline s visokim udjelom  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bez primjese oksida željeza (u ovu skupinu spadaju svi kaolini, kao i gline za proizvodnju porculana). Gline druge skupine sadrže visoki udio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i male količine oksida željeza. Gline treće skupine, su one s malom količinom  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i većim postotkom oksida željeza (skupinu obuhvaćaju gline za proizvodnju opeka i crveno pečene glinene keramike). Gline četvrte skupine, čine gline s malom količinom  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , i većom količinom oksida željeza i kalcijeva karbonata. Ovoj skupini pripadaju obična ilovača i lapor.<sup>5,9,10</sup>

Keramika obuhvaća znanstveno područje i tehnologiju anorganskih nemetalnih čvrstih materijala proizvedenih djelovanjem topline na oblikovane kompaktirane, disperzne sustave. To su heterogeni, polikristalni sustavi proizvedeni sinteriranjem pri visokim temperaturama. Keramički se materijali nalaze u tri stanja: kristalnom, koloidnom i staklastom. Za razliku od većine ostalih materijala u keramičkoj tehnologiji proces oblikovanja dolazi prije toplinskog procesa nastajanja materijala, pri kojem oblikovani dio prolazi još proces skupljanja

(promjenu volumena). Tek nakon procesa sinteriranja (pečenja) zapravo nastaje keramički materijal. Tehnička se keramika odlikuje vrlo visokom čvrstoćom koja pri visokim radnim temperaturama nadmašuje čvrstoću metalnih superlegura.<sup>11</sup> Upravo su zbog toga keramički materijali predodređeni su za primjenu u procesima koji se odvijaju pri visokim temperaturama. Keramika se može spajati s keramikom ili sa svakim drugim materijalom, i to rastavljivo ili nerastavljivo. Za pouzdano spajanje keramičkih dijelova međusobno ili s drugim materijalima mogu se koristiti postupci s dodatnim tvarima (materijalima), spajanje oblikovanjem ili djelovanjem sila.<sup>12</sup>



*Slika 1* : Karakteristične faze pretvorbe i prerade materijala<sup>11</sup>

## Postupci oblikovanja

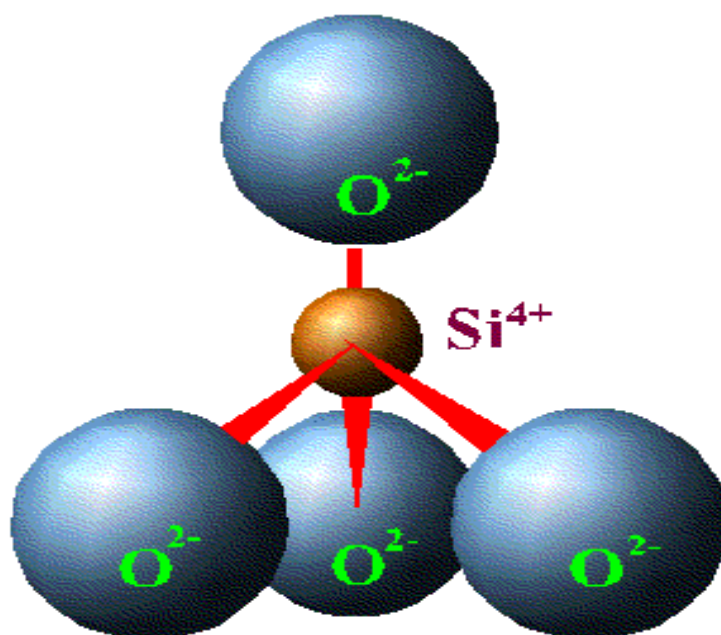
<b>Prešanje</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• jednosmjerno prešanje</li> <li>• izostatičko prešanje</li> <li>• vruće (izostatičko) prešanje</li> </ul>
<b>Lijevanje</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• lijevanje suspenzije</li> <li>• lijevanje folija</li> </ul>
<b>Plastično oblikovanje</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• injekcijsko lijevanje (injekcijsko prešanje)</li> <li>• ekstrudiranje</li> </ul>
<b>Ostali</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• štrcanje u plamenu</li> <li>• štrcanje u plazmi</li> </ul>

*Slika 2* : Mogući postupci oblikovanja keramike <sup>11</sup>

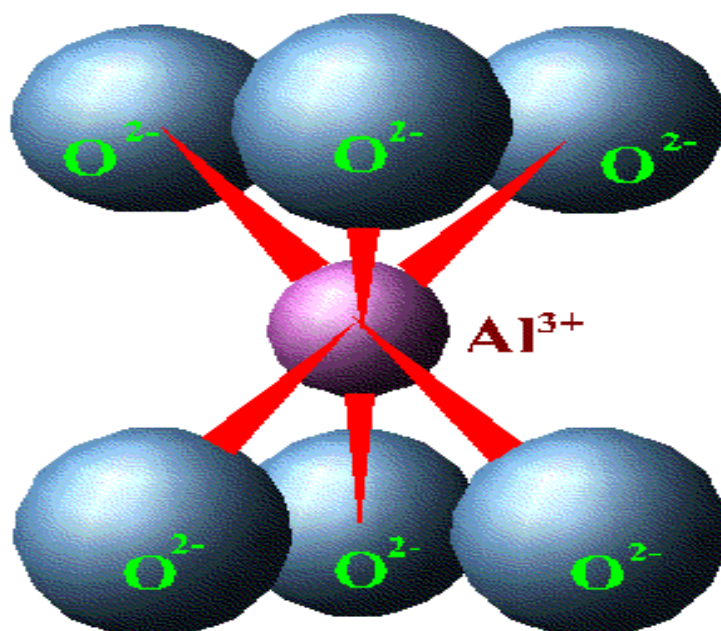
## 2.2. MINERALI GLINA, PODJELA, STRUKTURA

Glineni minerali, a time i glina, spadaju u grupu filosilikata. Da bi neka tvar bila mineral potrebno je zadovoljiti četiri uvijeta.<sup>13</sup> Mora biti kristalna kruta tvar, mora biti prirodan i anorganski materijal, mora imati određen kemijski sastav i sadržavati uvijek isti omjer elemenata.<sup>7,8</sup>

Osnovne strukturne jedinice koje ulaze u sastav kristalne rešetke svakog slojevitog silikata, odnosno glinenog minerala su tetraedarske i oktaedarske grupe kisikovih atoma i OH<sup>-</sup> iona koje su raspoređene oko malih kationa silicija i aluminija.<sup>14</sup> Međusobnim spajanjem tetraedarskih grupa nastaju tetraedarski ili t-slojevi, a međusobnim spajanjem oktaedarskih grupa nastaju oktaedarski ili o-slojevi (*slika 3,4*).<sup>14</sup>









*Slika 3* : Strukturni prikaz tetraedra silicija i kisika u kristalnoj rešetci minerala gline <sup>14</sup>



*Slika 4* : Strukturni prikaz oktaedra aluminija i kisika u kristalnoj rešetci minerala gline <sup>14</sup>

Svaki mineral ima svoje ime, a međusobno se razlikuju po kristalnoj strukturi, tipu veze, te skupu fizikalnih karakteristika (boja, ogreb, sjaj, kalavost, tvrdoća, specifična težina itd.). Minerali glina prema načinu postanka dijele se na: pirogene (nastali kristalizacijom iz magme), pneumatogeni (nastali kristalizacijom iz plinova i para), hidrotermalni (nastali kristalizacijom iz hidrotermalnih otopina), hidatogeni (nastali kristalizacijom iz vodenih otopina).<sup>1,15,16</sup>

Silikati su najveći razred minerala, koje čine većinom silicij i kisik, s dodacima iona poput aluminijskih, magnezijevih, željeznih i kalcijevih. Ovisno o načinu vezivanja  $\text{SiO}_4$  tetraedara u kristalnoj rešetki (po Bragg-u) silikate dijelimo na:

-  nezosilikati (grupa olivina, grupa granata...)
-  sorosilikati (epidot, coizit...)
-  ciklosilikati (grupa turmalina, kordijerit...)
-  inosilikati (pirokseni, amfiboli, hornblenda...)
-  filosilikati (talk, tinjci, minerali glina...)
-  tektosilikati (kvarc, feldspati...)<sup>17</sup>

Silikati pri porastu temperature mijenjaju svoju strukturu. Kod normalnog tlaka struktura niskotemperaturnog kvarca ( $\alpha$ -kvarc) na  $573\text{ }^\circ\text{C}$  će se transformirati u visokotemperaturni poliform  $\beta$ -kvarc. Daljnjim zagrijavanjem, oko  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  nastaje kubična struktura  $\beta$ -kristobalita. Na temperaturi od  $1705\text{ }^\circ\text{C}$  kubična struktura kristobalita tali se te nastaje talina sličijeva dioksida.<sup>18</sup>

Promjene u kristalnoj strukturi dovode do promjena u specifičnoj gustoćom. Povećanje temperature dovodi do većih vibracije atoma u kristalnoj rešetki. Sve dok se temperatura mijenja vrlo sporo, cijeli proces je potpuno reverzibilan. No, stvari su daleko složenije kada se temperatura mijenja brže. U tom slučaju faza  $\beta$ -kristobalita će se "preskočiti" i  $\beta$ -kvarc će se rastaliti na mnogo nižoj temperaturi od  $1550\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>15</sup>

Da bi bio stabilan unutar strukture kristala, Si-O tetraedar mora biti uravnotežen s pozitivno nabijenim ionima, ili dijeliti atome kisika sa susjednim tetraedrma čime se smanjuje potreba za pozitivno nabijenim ionima. Prema kemijskom ponašanju minerali mogu biti: kemijski otporni (kvarc, cirkon, muskovit), kemijski neotporni (feldspati, pirokseni), kemijski topljivi (soli), kemijski reaktivni (opal, zeoliti).<sup>19</sup>

Do procesa kristalizacije dolazi rastom krute tvari iz taljevine, otopine ili plina čiji konstitutivni atomi dolaze zajedno u pravilnim kemijskim omjerima i kristalnom uređenju. Kristalizacija počinje formiranjem jednostavnih mikroskopskih kristala tj. tijela čije su granične plohe ravne površine. Tijekom navedenog procesa, inicijalni kristali (kristalne klice) sve više rastu i ukoliko imaju dovoljno prostora razvijaju se u kristale pravilnih, vidljivih kristalnih formi.<sup>16</sup>

Građevni elementi kristalne rešetke mogu biti: ioni, atomi, molekule i atomske grupe. Na osnovu toga postoje četiri osnovna tipa kristalnih rešetki.

- Ionska kristalna rešetka; izgrađuju je ioni koji lako otpuštaju svoje elektrone (i postaju pozitivno nabijeni kationi) s ionima koji lako primaju elektrone (i postaju negativno nabijeni anioni). Djeluju jake elektrostatske privlačne sile koje uzrokuju veliku tvrdoću i čvrstoću te visokim talištem i vrelištem kristala.<sup>20</sup>
- Atomska kristalna rešetka; grade je atomi čvrsto povezani kovalentnom vezom. Kristali imaju veliku tvrdoću i visoko talište (npr. dijamant).
- Molekulska kristalna rešetka; građevni elementi su molekule među kojima djeluju slabe sile. Ovi kristali imaju malu tvrdoću i nisko talište i vrelište.
- Metalna kristalna rešetka; grade ju gusto raspoređeni i čvrsto povezani atomi metala.

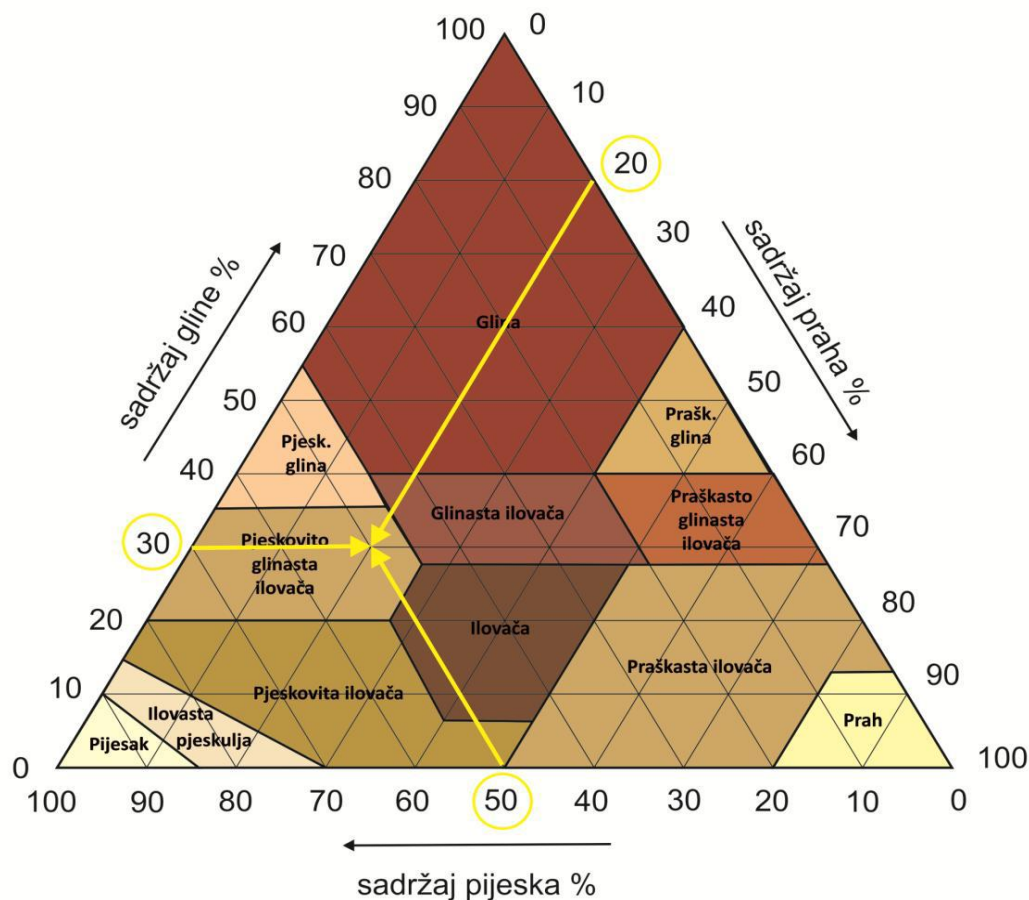
Značajna primjena minerala glina je u zaštiti okoliša kao adsorbensi i ionski izmjenjivači, prvenstveno za pročišćavanje voda i otpadnih vode, te kao nepropusni sloj kako bi se spriječila podzemna onečišćenja u odlagališnim područjima.

### 2.3. GLINA ILOVAČA

Najpoznatija sekundarna glina je ilovača. Ilovača je u stanju je upiti vlagu iz prostora u unutrašnjosti i zatim je ponovno vratiti natrag, pohraniti toplinu, apsorbirati neugodne mirise i poslužiti kao zaštita protiv elektromagnetskih zračenja. Znanstvena istraživanja i studije potvrđuju činjenicu da ilovača u znatnoj mjeri može poboljšati stambenu klimu i omogućiti zdraviju životnu sredinu nego drugi građevni materijali. Stručnjaci trenutno u prvi plan ističu činjenicu da je ilovača tijekom proizvodnog postupka i procesa obrade izrazito ekološki prihvatljiva.<sup>21</sup> Tako npr. proizvodnja blokova od ilovače zahtijeva samo 1% od ukupno utrošene energije za proizvodnju standardne opeke ili armiranog betona. Ilovasta tla su mrvičaste, stabilne strukture. Postoje mnoge različite vrste ilovastog tla (*tablica 1*). Različiti omjer pijeska, mulja i gline daje različita ilovasta tla: pjeskovitu ilovaču, glinenastu ilovaču, pjeskovito glinenastu ilovaču, muljevito glinenastu ilovaču i ilovaču.<sup>22</sup> Termin ilovača ima otprilike jednaku koncentraciju pijeska, mulja i gline (*slika 5*). Pješčane ilovače klasificiraju se na temelju veličine čestica na: grubo pješčanu ilovaču, finu pješčanu ilovaču, pješčanu ilovaču i vrlo finu pješčanu ilovaču.<sup>14</sup> Visoka koncentracija pijeska, daje šljunkast osijećaj. Pješčana ilovača se odlikuje odličnom teksturom. Kod sitnih čestica praha i gline struktura može biti: sačasta, pahuljasta i složena. Različite strukture u sitnozrnom tlu presudno utječu na njegova fizikalno-mehanička svojstva (čvrstoća, deformabilnost, propusnost).

**Tablica 1.** Udio gline za pojedine vrste ilovače<sup>23</sup>

<b>Teksturna oznaka</b>	<b>Sadržaj gline (%)</b>
Pjeskulja	do 4
Ilovasta pjeskulja	4 – 9
Pjeskovita ilovača	9 – 15
Ilovača	15 – 20
Glinasta ilovača	20 – 25
Ilovasta glina	25 – 36
Teška glina	preko 36



*Slika 5* : Interpretacija teksture tla; vrste ilovača ovisno o postotku gline, pijeska i praška<sup>23</sup>

## 2.4. SVOJSTVA GLINE

### 2.4.1. Plastičnost gline

Jedno od najistaknutijih svojstava gline i minerala gline je plastičnost. Pod pojmom plastičnosti gline smatra se sposobnost gline da se natapanjem izvjesnom količinom vode dobije glinena smjesa koja pritiskom dobiva željeni oblik, koji i zadržava.<sup>24,25</sup> Većina prirodnih gline je plastična, a što su gline plastičnije imaju veću sposobnost upijanja vode. Prema hidrofilnosti gline mogu se podijeliti na vrlo plastične, plastične i slabo plastične.<sup>5</sup> Granica plastičnosti je ona najniža vrijednost vlažnosti kod kojeg se valjčić uzorka tla promjera 3mm još može preoblikovati tako da na površini ne nastanu pukotine. Standardno



se ispituje za potrebe razredbe sitnozrnog tla. Nakon što se izradi nekoliko takvih valjčića odredi se vlaga, kako je prethodno opisano. Ta vlaga predstavlja granicu plastičnosti. Visoka plastičnost glina objašnjava se laminarnom morfologijom, veličina čestica je vrlo mala, a specifična površina velika i visokog kapaciteta ionske izmjene.<sup>26</sup>

Sve prirodne gline osim što sadrže glinene minerale, sadrže i druge primjese koje im povećavaju ili smanjuju plastičnost. Dodatkom malih količina alkalija povećava se električni naboj, a time i međusobno odbijanje pojedinih čestica u agregatu, što za posljedicu ima raspadanje samog agregata na pojedine čestice. Konačan rezultat takvog djelovanja je gubljenje plastičnosti gline i ona postaje žitka, pa se može i lijevati u kalupe. Plastičnost glina se može povećati dodavanjem koloidalnih tvari (npr. štavne i humozne kiseline), a može se i sniziti što se postiže hidroksilnim ionima (soda, vapnena voda i itd.).<sup>26</sup> Drugi tip glina su posne gline, za koje je karakteristična hrapava površina, pljeskovitog su opipa, kidaju se lako, imaju malu plastičnost, vezuju malo neplastičnih primjesa i nisu sklone deformacijama.<sup>13</sup>

Pod imenom plastične i vatrostralne gline podrazumijeva se mnoštvo kaolinitsko-ilitskih keramičkih glina koje se koriste u proizvodnji fine keramike i vatrostralnih materijala. Glavni sastojci su minerali kaolinit i ilit. Općenito plastičnost se može kvantificirati određivanjem Atterbergovim indeksom plastičnosti.<sup>25</sup>

#### **2.4.2. Karakteristike površine i specifična površina**

Specifična površina ili površina gline se definira kao područje vanjske površine konstitutivnih čestica po jedinici mase, izraženo u  $m^2/g$ . Kako se minerali gline nalaze u finim slojevima, čestice gline imaju vrlo veliku specifičnu površinu. Što su rubovi čestica tanji, to je specifična površina veća. Površina materijala ovisi o načinu konačne obrade keramičkog materijala. Postoji nekoliko postupaka završne obrade, a to su: brušenje, režno brušenje, honanje, lepanje (poliranje), lepanje ultrazvučnim titranjem, rezanje vodenim mlazom, pjeskarenje, erodiranje, obrada laserom.<sup>11</sup>

### 2.4.3. Sposobnost upijanja i zadržavanja vode

U vodi gline stvaraju stabilne suspenzije. Površina čestica gline je hidrofilna. Kod koloidnih sustava čvrsto-kapljevito razlikuju se dvije vrste stabilnosti; sedimentacijska (kinetička) i koagulacijska (agregacijska) stabilnost.<sup>27</sup> Sedimentacijska stabilnost ovisna je o stupnju disperzije i povećava se smanjenjem veličine čestica i to što su čestice manje Brownovo gibanje je jače izraženo i ne dolazi do taloženja djelovanjem gravitacije. Koagulacijska stabilnost ovisna je o elektrokinetičkom,  $\xi$  (zeta) potencijalu.<sup>28</sup>

U sustavu glina - voda promjene su uvjetovane jakim adsorpcijskim silama na površini čestica gline i strukturnom konfiguracijom bazalnih slojeva slojevitih silikata. Razlikuju se četiri kategorije prisutne vode u takvom sustavu.<sup>27,29,30</sup> Adsorbirana voda, to je voda u neposrednoj blizini površine čestice gline vezana za površinu vodikovom vezom. Voda u kristalnoj rešetki u međuslojnom prostoru, uvjetuje širenje kristalne rešetke i ulazi u samu koloidnu jezgru micela. Voda u porama, je voda koja je neophodno potrebna da popuni pore u suhoj glini. Kontinuirani filmovi vode oko čestica koje nastaju od viška vode iznad količine neophodne za popunjavanje pora se razmiješta između čestica i uvjetuje njihovo odvajanje.<sup>6,28</sup>

Sposobnost upijanja vode ili higroskopnost ovisi o specifičnoj površini glinenih čestica i što su čestice sitnije ili finije njihova je specifična površina veća i veća je mogućnost upijanja vode, a time je ujedno i glina plastičnija.<sup>27</sup> S upijanjem vode usko je povezan i pojam normalne konzistencije gline, koji podrazumijeva konzistenciju pri kojoj glina sadrži maksimalni iznos vode, a glinena masa se ne lijepi za prste.

### 2.4.4. Svojstva sorpcije i ionske izmjene

Pokazalo se da glina posjeduje visoke sorpcijske kapacitete, pa čak i veće od aktivnog ugljena pod istim uvjetima temperature i pH.<sup>31-33</sup> Adsorpcija se odvija u tri koraka: makrotransport, mikrotransport, i sorpcija. Makrotransport uključuje kretanje adsorbata kroz granicu faza tekuće/kruto, koherentno kretanje zraka i širenje. Mikrotransport uključuje širenje adsorbata kroz makropore sustava čvrstog adsorbensa te adsorpciju na mjesta u mikropore.<sup>34-37</sup> Velike specifične površine su bolje za pružanje velikog adsorpcijskog kapaciteta, ali stvaranje velike unutarnje površine u ograničenom volumenu neizbježno dovodi do velikog broja male veličine pora između površina adsorpcije. Reakcija adsorpcije je egzotermna, stoga se adsorpcija povećava sa smanjenjem temperature.<sup>35</sup> Priroda adsorbensa ima utjecaj na brzinu i kapacitet adsorpcije. Objašnjenje za niske adsorpcije je povećanje pozitivnog naboja (protoni)

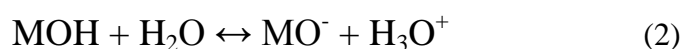
i gustoće na površini te na taj način dolazi do elektrostatskog odbijanja između metalnih iona i grupa pozitivnog naboja na površini.<sup>24</sup>

Svi glineni minerali su anorganski izmjenjivači iona, tj. pokazuju sposobnost izmjene kationa u manjem ili većem obimu. Izmjenjivači iona su tvari koje kemijski reagiraju, a strukturno se ne mijenjaju. Reakcije ionske izmjene odvijaju se putem obrade glinenog minerala vodenom otopinom iona. Ioni se za glinene minerale drže silama dovoljno slabim da su uvijek spremni za reakciju izmjene.<sup>34,35</sup>

Prema Hendricksu svojstvo izmjene iona kod glina posljedica je više uzroka. Neuravnoteženi naboji prouzročeni izostrukturnom zamjenom unutar kristalne rešetke, nadalje, nezasićene valencije uslijed prekinutih veza na bridovima čestica i OH-grupe u blizini bridova čestica izložene su jačem utjecaju sredine i vodik iz njih može u određenoj sredini biti zamijenjen drugim kationom. Reakcije ionske izmjene su reverzibilne, selektivne, slijede zakon o djelovanju masa, te su pod difuzijskom kontrolom.<sup>30,50,52,54,59,64</sup>

Svojstvo gline da izmjenjuje svoje ione s ionima iz medija u kojem se nalazi i vrijednost kapaciteta te izmjene, CEC (engl. *cation exchange capacity*), ima posebno praktično značenje, jer se na taj način može izvršiti identifikacija prisutnog glinenog minerala, odnosno identificirati tip i vrsta same gline koja se obrađuje.<sup>54</sup> Na osnovu CEC - vrijednosti može se procijeniti pogodnost primjene gline u tehnološkom procesu te definirati uvjete oblikovanja za izradu proizvoda. Identifikacija glinenih minerala određivanjem kapaciteta izmjene kationa vrlo je efikasna i pogodna metoda koja ne zahtijeva skupu laboratorijsku opremu, a daje dobre rezultate. Sposobnost i kapacitet izmjene iona u glini, uzrokovani su njenom strukturnom građom. Kapacitet izmjene iona definira kvantitativni iznos kationa sposobnih za izmjenu iz gline s kationima iz medija pri određenom pH, a izražava se obično u miliekvivalentima (meq) u 100 g gline.<sup>38,64</sup> Jedinica koju IUPAC preporučuje je cmol/kg, što je brojčano jednako meq/100 g.<sup>49</sup>

Kod minerala čiji je kapacitet izmjene posljedica prekinutih veza, vrijednost kapaciteta ovisi o veličini čestica i što su čestice više usitnjene kapacitet izmjene je veći. Budući da je kiselost aluminatnih grupa slaba, naboji rubova su ovisni o pH, a time je i CEC ovisan o pH.<sup>64</sup> Ovisnost naboja o pH razlikuje se s prirodom otopine zbog reakcija:



gdje je M silicijev, aluminijev ili magnezijev atom.<sup>49</sup>

Kod minerala čiji je kapacitet izmjene posljedica izomorfniham zamjena u tetraedarskim i/ili oktaedarskim plohama, utjecaj usitnjenosti čestica na kapacitet izmjene ima znatno manji značaj, tako da se ovaj dio CEC-a smatra gotovo konstantnim (nije osjetljiv na pH sustava).<sup>39</sup>

Mnogi su faktori koji utječu na kapacitet izmjene, kao što je priroda kationa koji se izmjenjuje, veličina glinenih čestica, temperatura i pH mediju. Kao rezultat toga je teško precizno odrediti CEC.<sup>40</sup>

Postoje brojne metode za određivanje kapaciteta izmjene. Izbor tehnike ovisi o veličini očekivanog CEC-a, prirodi izmjenjivačkog kationa i raspoloživoj količini uzorka. Teško je preporučiti univerzalnu metodu za različite gline i glinene minerale. Najraširenije su metode koje uključuju supstituciju međuslojnih kationa s nekom drugom kationskom vrstom čiju koncentraciju prije i nakon istisnuća određujemo standardnim analitičkim tehnikama.<sup>57</sup> Za mjerenje CEC-a važno je upotrijebiti katione čiji afinitet prema površini gline je veći od afiniteta kationa koji se moraju zamijeniti.

Za određivanje CEC- a mogu se upotrijebiti različiti kationi:

- 🌿 zamjena s *protonima* - takve se metode više ne primjenjuju jer je potrebna posebna briga oko pripreme  $H^+$ - glinenih minerala i nemoguće je održati konstantni pH <sup>65</sup>
- 🌿 zamjena s *organskim kationima* - široko se upotrebljavaju u određivanju CEC-a i specifične površine<sup>66</sup>
- 🌿 zamjena s *amonijevim ionima* - uzorak gline se obrađuje otopinom amonij-acetata. Reakcija je spora i potrebno je 5 ili 6 koraka reakcije<sup>67</sup>
- 🌿 zamjena s *alkalijskim* ili *zemnoalkalijskim kationima* - upotreba kationa poput  $Cs^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  ili  $Sr^{2+}$ , je također dugotrajna reakcija i potrebno je nekoliko stupnjeva da bi došlo do izmjene<sup>68</sup>
- 🌿 zamjena s *ionima prijelaznih metala* ili *organo-metalnim kompleksima* - upotrebljavaju se hidrati ili kompleksi prijelaznih metala poput  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$  ili  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  <sup>69</sup>

## 2.4.5. Utjecaj temperature na glinu

### 2.4.5.1. Proces sušenja gline

Sušenje je proces uklanjanja vode iz reakcijskog sustava, koji prethodi procesu pečenja. To je složen proces, pri kojemu dolazi do prijenosa ili transporta vode iz unutrašnjosti materijala preko kapilarnog sustava na površinu predmeta odakle voda isparava. Budući da oblikovana masa sadrži vodu prvi postupak je uklanjanje vode sušenjem. U oblikovanoj vlažnoj masi sve su čestice okružene vodenim filmom, a uklanjanjem vode čestice se međusobno približavaju, te dolazi do smanjivanja volumena, što se naziva skupljanje zbog sušenja.<sup>6</sup>

Proces sušenja glinenih materijala prati pojava skupljanja. Točnije kapilare postaju tanje, prekida se njihov kontinuitet, pri čemu površinska napetost zaostale vode teži da privuče čestice gline jedne drugima i tako dolazi do skupljanja. Za provedbu ovoga procesa odgovorni su brzina difuzije i brzina isparavanja.<sup>6</sup>

Samo skupljanje ovisi o: količini vode koja ispari sušenjem, svojstvima i strukturi glinene mase, dimenzijama i obliku elemenata koji se suše, brzini sušenja, i načinu sušenja.<sup>61</sup> Plastičnije gline i gline veće finoće čestica pokazuju veće skupljanje. Uz skupljanje pri sušenju javljaju se i deformacije te različita naprezanja koja mogu biti i destruktivne prirode. Deformacija pri sušenju posljedica je neravnomjernog skupljanja, pri čemu volumne promjene u krutom stanju uvjetuju naprezanja. Ako su ta naprezanja veća od mehaničke čvrstoće doći će do pojave pukotina ili naprsina.<sup>33</sup>

Prema vrsti skupljanja glinenog materijala razlikuju se: linearno, površinsko, volumno ili prostorno skupljanje. Plastične gline se prilično skupljaju prilikom sušenja, dok je prilikom pečenja smanjenje volumena manje. Posne gline imaju suprotni efekt, pri sušenju se manje skupljaju, dok kod pečenja se njihovo skupljanje intenzivira.

### 2.4.5.2. Proces pečenja gline, sinteriranje

Definicije sinteriranja se svode na to da je sinteriranje proces spontanog zgušnjavanja poroznog tijela pri visokim temperaturama pri kojima se smanjuje poroznost isprešanog praha uz istovremeno skupljanje otpreska i povećanje njegove mehaničke čvrstoće tijekom zagrijavanja.<sup>11,41</sup> Osnovna pokretačka sila koja djeluje pri skupljanju je razlika u kemijskom potencijalu između atoma koja može biti potaknuta temperaturom, tlakom ili i temperaturom i tlakom (npr. pri vrućem prešanju).

Prilikom kemijskog procesa pečenja grijanjem dolazi do kemijske promjene glinenih minerala i ostalih organskih tvari. Opće promjene kod pečenja keramike ovise o sastavu glinene mase, stupnju zagrijanosti, maksimalnoj temperaturi i atmosferi.<sup>6,62</sup> Zagrijavanjem do 120 °C u glini dolazi do isparavanja vode, koja je nakupljena između pora ili na površini glinenih minerala. Na temperaturama od 200 °C do 350 °C dolazi do raspadanja ili oksidiranja svih prisutnih primarnih ili sekundarnih (umjetno dodanih) tvari u glini. Organske tvari odvajaju od površine u obliku ugljičnog dioksida, a oksidacija ugljika odvija se brže što je poroznost veća.<sup>6,72</sup> Važne su i dimenzije tih pora, jer što su veće to je oksidacija brža (Henderson 2000, 132-134). Daljnjim zagrijavanjem 430 °C do 850 °C dolazi do termičkog raspada glinenih minerala i njihovo sinteriranje. Na temperaturi višoj od 900 °C ili 950 °C dolazi do vitrifikacije. Vitrifikacija počinje kada se silikatni minerali dovoljno zagriju i počnu taliti u viskoznu tekuću smjesu.<sup>6</sup> Nakon konačne vitrifikacije stijenke su manje porozne i tvrde. Vitrifikacija se najprije prepoznaje po pojavi glatkih izoliranih dijelova prekrivenih staklenim nitima, a zatim se staklene niti šire i postupno srastaju u jednoličnu glatku površinu. U trećoj fazi, koja se događa u temperaturnom intervalu od 900 °C do 1250 °C, glinena masa se transformira u mulit. SiO<sub>2</sub> se sve više izdvaja iz faze koja postaje sve više obogaćena s Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ovim procesom stvaranja mulita, nastala tekuća faza popunjava pore, čime dolazi do povećanja gustoće i smanjenja poroznosti materijala.<sup>62</sup>

Keramička veza, a time i veća čvrstoća, postiže se tek pečenjem pri visokim temperaturama (sinteriranjem), budući da u sirovom izratku postoje slabe veze između čestica. U procesu pečenja dolazi do očvrstnuća i zgušnjavanja proizvoda, što se očituje i u smanjenju poroznosti. Ovaj proces dovodi do smanjenja volumena što se još naziva skupljanje zbog pečenja. Ono može biti vrlo različito za pojedine keramičke materijale.<sup>62</sup>

Tek se u postupku pečenja zapravo stvara keramički materijal sa svojom karakterističnom strukturom, i od sirovine nastaje gotovi izradak (materijal). Sinteriranje je spajanje čestica pri visokoj temperaturi pri čemu se smanjuje poroznost i volumen keramičkih materijala (tzv. skupljanje zbog pečenja). Uslijed toga procesom sinteriranja povećava se gustoća, čvrstoća i tvrdoća keramičkih materijala. Ako je skupljanje oblikovanog uzorka jednoliko, gustoća će mu rasti s vremenom.<sup>11</sup>

Prilikom pečenja keramičkih proizvoda mora se definirati vrijeme i odgovarajuća atmosfera. Ako se to loše izvede, može doći do povećanih zaostalih napreznja, pogrešaka na izratku ili do nezadovoljavajućih svojstava. Tanji pločasti izradci i gusto oblikovani dijelovi bolje se ponašaju i dopuštaju brže pečenje od velikih dijelova s debljim stijenkama.<sup>11</sup>

Prema broju komponenata i prisutnih faza sinteriranje se može okarakterizirati kao:

- sinteriranje jednokomponentnih sustava
- sinteriranje višekomponentnih sustava
- suho sinteriranje
- mokro sinteriranje

Prema osnovnoj pokretačkoj sili koja djeluje pri sinteriranju razlikujemo sljedeće<sup>11</sup>:

- sinteriranje uz primjenu tlaka ili mehaničko sinteriranje
- kemijsko sinteriranje, pokretačka sila je kemijski potencijal
- sinteriranje pri povišenoj temperaturi, toplinsko sinteriranje
- sinteriranje uz istovremenu primjenu tlaka i topline, prešanje na toplo.

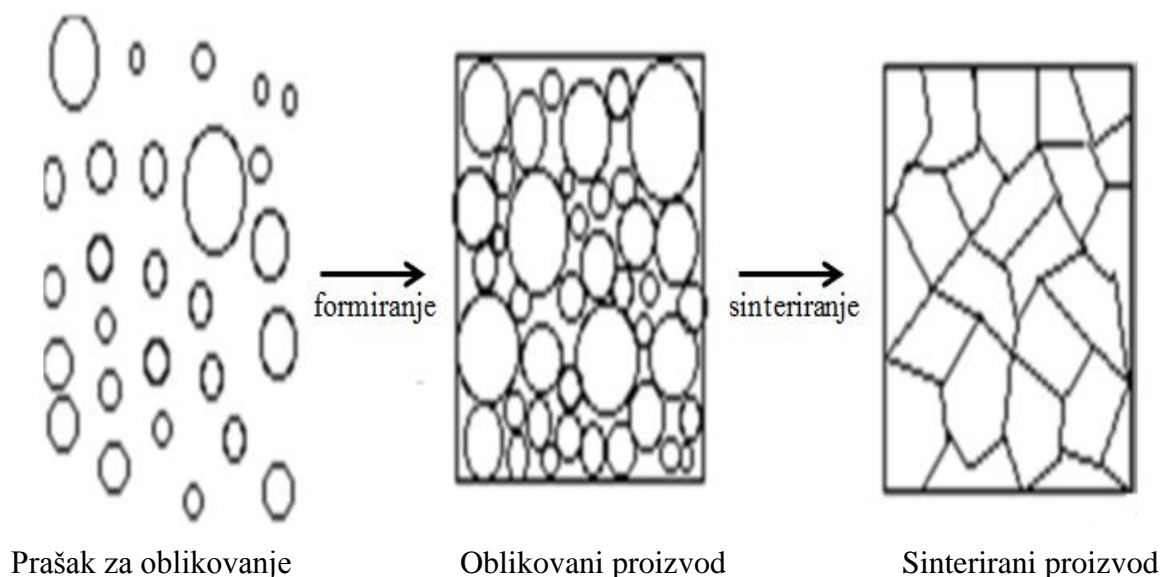
Prilikom prijenosa mase u kompaktnom prahu razlikujemo pet atomskih mehanizama koji se javljaju prilikom sinteriranja a to su: isparavanje-kondenzacija, površinska difuzija, volumna difuzija (ovdje imamo dva dijela; prijenos mase od površine do područja vrata i prijenos mase od granice zrna do područja vrata), difuzija po granicama zrna od područja granice zrna prema području vrata i viskozni tok (ovaj mehanizam ima za nužnu posljedicu plastičnu deformaciju ili viskozni tok čestica od područja visokih napetosti prema niskoj napetosti i vodi prema zgušnjavanju).<sup>11</sup>

Pri bilo kojem načinu sinteriranja uvijek su u proizvodu prisutne pore. Kod kemijskog i mehaničkog sinteriranja uklopljene pore se nazivaju pasivne pore. Kod toplinskog sinteriranja i prešanja na toplo pore se ponašaju kao negativna tvar. One se za vrijeme procesa mijenjaju i nazivaju se aktivne pore.<sup>6</sup> Aktivne pore mogu biti potpuno uklonjene iz sustava. U keramici pod izrazom sinteriranje redovito se podrazumjeva toplinsko sinteriranje. U odnosu na prirodu pora prisutnih u sustavu koji se sinterira u tijeku toplinskog tretiranja razlikujemo tri bitne faze u sinteriranju. Prva faza obuhvaća stanje sustava adheriranih čestica sa otvorenim porama i značajnije promjene gustoće. U drugoj fazi sustav čestica počinje se sabijati, dolazi do skupljanja i pore se zaokružuju i zatvaraju. Treća faza odgovara sustavu čestica koje sadrže zatvorene i izolirane pore udaljene jedna od drugih i između njih nema međudjelovanja. Promjena oblika pora ne zahtjeva i obavezno skupljanje proizvoda.<sup>11</sup> U principu razlikujemo: otvorene pore, poluotvorene ili džepove i zatvorene pore. Osnovni cilj proučavanja sinteriranja je razumjevanje procesa koji uvjetuju zgušnjavanje kojim se postiže željena mikrostruktura sinteriranog proizvoda.<sup>11</sup>

Visoke temperature dovode do smanjenja slobodne specifične površine čestica (postupci difuzije, stvaranje taline, fazne transformacije) čime dolazi i do zgušnjavanja strukture i smanjenja volumena. Takvo smanjenje volumena naziva se skupljanje (S) i navodi se kao

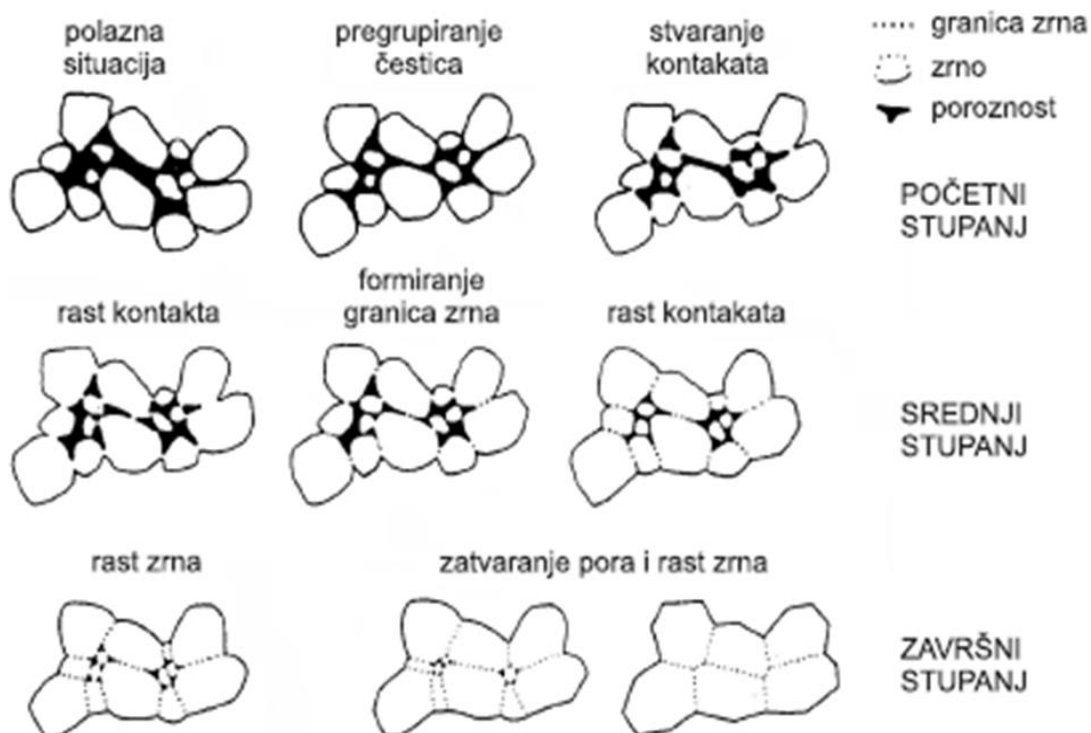
postotno smanjenje volumena od sirovog tzv. zelenog tijela do gotovog izratka. U procesu pečenja dolazi do očvršnuća i zgušnjavanja proizvoda, što se očituje i u smanjenju poroznosti. I ovaj proces dovodi do smanjenja volumena što se još naziva skupljanje zbog pečenja. Ono može biti vrlo različito za pojedine keramičke materijale.<sup>11</sup>

Pri sinteriranju u čvrstom stanju dolazi do promjene oblika i veličine pora. Ove promjene se najbolje mogu ilustrirati shematski na *slikama 6 i 7*. Promjena oblika pora ne zahtjeva i obavezno skupljanje proizvoda. U principu razlikujemo: otvorene pore, poluotvorene ili džepove i zatvorene pore.



**Slika 6** : Prikaz čestica gline od praha do sinteriranog proizvoda<sup>11</sup>





*Slika 7* : Rast zrna tijekom procesa sinteriranja<sup>11</sup>

## 2.5 GRANIT

Magmatske stijene nastaju kristalizacijom minerala iz prirodne silikatne taljevine magme, ili u slučaju kada magma izbije na površinu Zemlje – lava. Magma je prirodna, silikatna taljevina (45-75 tež. %  $\text{SiO}_2$ ) u čijem je sastavu 8 glavnih elemenata (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K i Mg), zajedno s otopljenim plinovima i parama ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  i dr.).<sup>42</sup>

Granit je široko rasprostranjena i tehnički važna magmatska, intruzivna, kisela stijena izrazite zrnaste strukture. Kamen se sastoji od klasta ili partikula (čestica) nastalih mehaničkim trošenjem stijena. Minerali, sastojci stijena i kamena, homogena su prirodna tijela s pravilnim rasporedom atoma ili iona u prostornoj kristalnoj rešetki. Ova skupina ujedinjuje sve izrazito tvrde silikatne stijene. Zajedničko im je svojstvo trajnost i nepromjenjivost izgleda, što vrijedi čak i za obojene varijetete koji sadrže stabilne prirodne pigmente, te dobrom vodljivošću topline.<sup>73</sup>

Stijene su produkti završenih geoloških procesa i danas u svijetu je dostupno 4500 do 5000 vrsta stijena, a taj nevjerojatan broj različitih stijena koje izgrađuju litosferu se geološki ili genetski dijeli u tri skupine :

- eruptivne ili magmatske stijene (primarne stijene)
- sedimentne ili taložne stijene
- metamorfne ili preobražene stijene.

Magmatske stijene se općenito klasificiraju<sup>42-44</sup> :

- prema mjestu nastanka na *dubinske* (plutonske, intruzivne) i *površinske* (izljevne, efuzivne)
- prema sadržaju  $\text{SiO}_2$  mogu biti *bazične* ( $\text{SiO}_2$  se kreće od 43 do 50%), *neutralne* ( $\text{SiO}_2$  se kreće od 50 do 65%) i *kisele* ( $\text{SiO}_2$  se kreće od 65 do 72%)

Granit se sastoji od kvarca, k-feldspata, ortoklasa ili mikrokлина, te biotita i rjeđe muskovita. Akcesorni sastojci u granitu (do 3%) su apatit, cirkon, magnetit, rutil i drugi. Različiti feldspati tvore najveće, obično jasno vidljive kristale, determiniraju raznolik izgled i iznad svega boje granita koje se kreću od svjetlo crvene, crvenkaste, žućkaste, bjelkaste, plavkasto-zelenkaste do sive, ali nikada nisu izrazito tamne. Granit u Hrvatskoj nije bitnije rasprostranjen i prevladavaju varijeteti koji nisu posebno dekorativni. Granit se danas u svijetu masovno primjenjuje kao kamen za oblaganje svih površina bez ograničenja. Značajka granita jest da se polira do visokog sjaja, da zadržava dekorativnost, sjaj i nepromjenjivost izgleda i u uvjetima onečišćene atmosfere urbanog okoliša.<sup>44</sup>

## 2.6. KANALIZACIJSKI MULJ

### 2.6.1. Kanalizacijski mulj, učinkovitost resursa

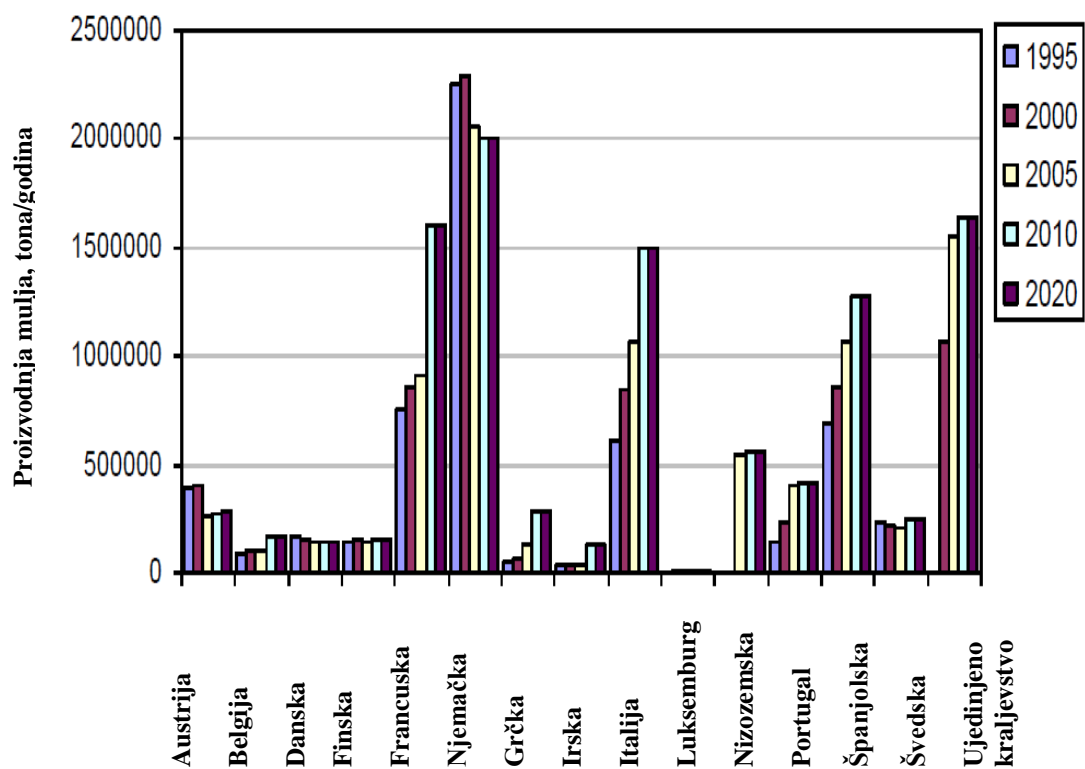
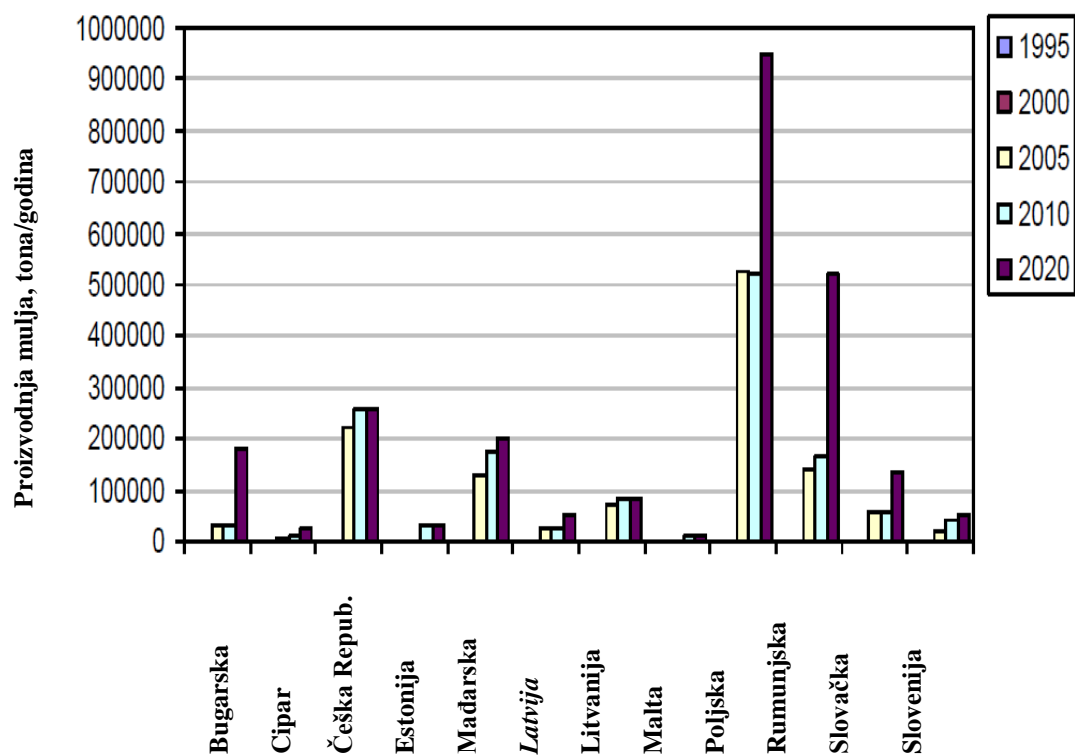
Uređaj za pročišćavanje grada Vinkovaca (UPOV) projektiran je i izveden za zadovoljavanje kapaciteta 43000 ES (ekvivalent stanovnika) u prvoj fazi i mogućnost proširenja kapaciteta uređaja do 64000 ES. Uređaj obuhvaća mehaničko-biološku obradu otpadne vode i prosječno godišnje proizvede 350 tona dehidriranog mulja.

Prošli i sadašnji modeli iskorištavanja resursa izazvali su visoku razinu onečišćenja, uništavanja okoliša i iscrpljivanja prirodnih resursa.<sup>78,80</sup> Novi program koji se temelji na učinkovitosti resursa sadržavat će ključne ciljeve koji su određeni u zakonodavstvu EU-e o otpadu.<sup>79-81</sup> Trenutno se u EU koristi otprilike 16 tona materijala po glavi stanovnika, od čega

se 10 tona utroši na materijalna dobra (infrastrukturu, stanovanje, trajna dobra), a 6 tona odlazi iz gospodarstva kao otpad. 2011. godine 37 % otpada bilo je deponirano u odlagališta otpada, 23 % je spaljeno a manje od 40 % je uporabljeno, reciklirano ili na razne načine ponovno iskorišteno.<sup>152</sup> Kanalizacijski mulj nije kanalizacija, to je jedan od finalnih proizvoda nastao pročišćavanjem otpadnih voda kanalizacije. U većini slučajeva kemijski sastav aktivnog mulja je opisan u kemijskoj formuli  $C_5H_7O_2N$  (Ledins, 2007). Kanalizacijski mulj je heterogeni čvrsti materijal čiji je sastav vrlo promjenjiv ovisno o podrijetlu efluenta i tehnologiji koja se koristi tijekom pročišćavanja.<sup>45,46,47</sup>

Mnoge analize i studije pokazale su da mulj otpadnih voda može biti korišten za regeneraciju loše kvalitetnog tla u poljoprivredi, jer sadrži spojeve poljoprivrednih vrijednosti kao što su dušik, fosfor i kalij, te elemente u tragovima kao što su bakar i selen pružajući bogata staništa za širok raspon životinja i ptica.<sup>47,48</sup> Ako jedino ljudski otpad čini kanalizaciju koja se pročišćava, onda će kanalizacijski mulj sadržavati samo hranjive tvari i u svakom slučaju treba biti vraćen u zemlju. Također treba napomenuti da mulj iz otpadnih voda sadrži u prosjeku najmanje 60 % organske tvari čija se energijska vrijednost može iskoristiti digestijom sirovog mulja i proizvodnjom bioplina.<sup>47,51</sup> Ogrijevna moć suhe organske tvari ovisna je o vrsti mulja, a procijenjena srednja vrijednost kod neobrađenog mulja je 25.000 Kj/kg, dok kod anaerobno stabiliziranog mulja 12.000 Kj/kg (Hrvatske vode, rujana 2013). Proizvodnja bioplina (bilo na lokaciji ili izvan lokacije UPOV-a) je dokazana tehnologija, no opterećena je visokim troškovima ulaganja, rada i održavanja pa se stoga koristi jedino u velikim UPOV-ima. Ako se mulj obrađuje izvan lokacije uređaja, troškovi transporta bi u znatnoj mjeri povećali trošak obrade.

Međutim, u kanalizacijski sustav se vrlo često ispuštaju industrijske otpadne vode, ili zbog mješovite kanalizacije, oborinske vode, ili pak koje kakve opasne tvari koje ljudi jednostavno bace kroz kanalizacijski poklopac. Tako će kanalizacijski mulj sadržavati, osim otpada organskog materijala, i tragove mnogih zagađivača koji se koriste u našem društvu i samim tim će biti regulirano njegovo korištenje.<sup>77</sup> U svakom slučaju, sigurno je da se sastav mulja mijenja iz dana u dan, pa je neophodno vršiti kontinuirane analize kako bi se utvrdio opseg oštećenja tla i vodnih resursa primjenom kanalizacijskog mulja.

Slika 8 : Trendovi u proizvodnji mulja u zemljama EU<sup>153</sup>Slika 9 : Trendovi u proizvodnji mulja u zemljama EU<sup>153</sup>

Temeljni ciljevi obrade otpadnog mulja su smanjenje volumena u svakoj fazi obrade radi smanjenja troškova daljnje obrade i nadziranje razgradnje organske tvari u mulju radi sprečavanja neželjenih utjecaja na okoliš.<sup>53</sup> To se postiže stabilizacijom mulja. Stabilizacija je postupak kojim se smanjuje ili spriječava mogućnost daljnje organske razgradnje (truljenja) mulja.<sup>55,75</sup> Mogući su sljedeći postupci stabilizacije mulja: kemijski, toplinski i biološki. Stabilizacijom mulja smanjuje se broj patogenih mikroorganizama i neugodan miris.<sup>56,58,60</sup>

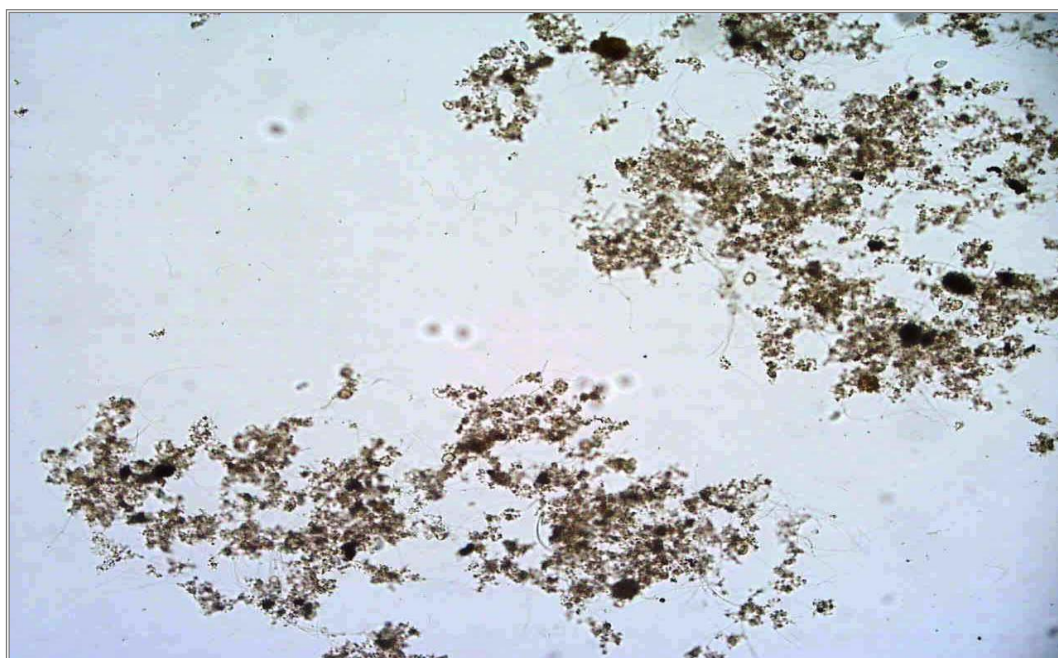
U prvom valu izgradnje uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV-a), struka je bila koncentrirana na liniju vode, trudeći se dokazati kako će konačni efluent zadovoljavati propisane kriterije učinkovitosti pročišćavanja i neće ugroziti konačni prijammnik. (Hrvatske vode, rujna 2013). Projektanti, lokalne vlasti, pa čak i izrađivači studija o utjecaju na okoliš, nisu znali gdje će se mulj konačno odložiti, koja obilježja bi trebao imati i koliko stoji njegovo konačno odlaganje. Međutim, u međuvremenu priključili smo se obitelji pod imenom Europska zajednica i samim tim prihvatili određene direktive, pravilnike i zakone vezane uz zaštitu okoliša i zbrinjavanje otpadnog mulja.<sup>154-162</sup>



*Slika 10* : Deponija dehidriranog mulja - UPOV Vinkovci



*Slika 11* : Dehidrirani mulj - UPOV Vinkovci



*Slika 12* : Mikrofotografija aerobnog aktivnog mulja (P=400×)<sup>61</sup>

## 2.6.2. Stanje problema zbrinjavanja mulja u Hrvatskoj

Obrada i zbrinjavanje mulja je neodvojiv element pročišćavanja otpadnih voda. Iz tog razloga, razvoj rješenja za pročišćavanje otpadnih voda mora uključivati rješenje za obradu i zbrinjavanje nastalog mulja, a troškovi obrade i zbrinjavanja mulja su neminovni trošak pročišćavanja otpadnih voda.<sup>152,157</sup> Odabir odgovarajućeg rješenja i lokacije zbrinjavanja mulja ovisi o nekoliko faktora, uključujući ali ne i jedino: kvalitetu i količinu mulja nastalog na UPOV-u, regulatorne aspekte, lokalne uvjete kao i troškove ulaganja i rada te održavanja.

Opcije obrade i zbrinjavanja mulja u skladu sa zakonskim okvirom EU i RH su sljedeće. Odlaganje obrađenog mulja na odlagališta, bilo na posebna područja ili odlagališta krutog otpada prema *Pravilniku o načinima i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada (NN 117/07)*, zabranjuje odlaganje mulja na odlagališta otpada, budući da je na odlagališta otpada zabranjen prihvata, ukoliko masa biorazgradive komponente mulja premašuje 35% ukupne mase, što je uvijek slučaj sa stabiliziranim muljem.<sup>155</sup> Može se zaključiti da odlaganje biološki stabiliziranog mulja na odlagališta otpada u Hrvatskoj prema trenutnim zakonskim propisima zapravo nije dopušteno, jedino ako je mulj dodatno obrađen (npr. toplinska obrada s pepelom kao konačnim produktom) moguće je pridržavati se ograničenja utvrđenih u Pravilniku. Također, na državnoj razini, korištenje mulja na poljoprivrednom zemljištu bi trebalo razmotriti imajući u vidu određena ograničenja, koja daje, Pravilnik o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/08), Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 32/10) i Pravilnik o dobroj poljoprivrednoj praksi u korištenju gnojiva (OG 56/08). Glavna zapreka je propisana člankom 8. Pravilnika iz NN 38/08, koji navodi da je godišnje dopušteno koristiti najviše 1,66 tona suhe tvari mulja po hektaru poljoprivrednog tla. Međutim, isti Pravilnik ne navodi nikakvu graničnu vrijednost u slučaju da je mulj kompostiran. S druge strane, valja spomenuti da se korištenje mulja u poljoprivredi u EU smanjuje i da je nekoliko država i regija uvelo zabranu korištenja mulja u poljoprivredi uglavnom zbog nepredvidljivih rizika unosa metala, anorganskih onečišćujućih tvari, patogena i ostalih kemijskih spojeva.<sup>158</sup>

Direktive o pročišćavanju komunalnih otpadnih voda u svim državama članicama EU, povećanje stope priključenosti i podizanje stupnja pročišćavanja otpadnih voda na treći stupanj (misli se na uklanjanje fosfata), dovode do povećanih količina mulja koji na kraju treba zbrinuti. Hrvatska je suočena s istim izazovima.



Prema planu provedbe vodno komunalnih direktiva, rok za provedbu zahtjeva Direktive je 2023. godina za sve aglomeracije s više od 2.000 ES (ekvivalent stanovnika), s prijelaznim razdobljima do 2018. i 2020. godine. Hrvatska je definirala 294 aglomeracije s više od 2.000 ES. Hrvatska je započela s izradom iscrpne *liste projekata* za izgradnju uređaja za pročišćavanje otpadnih voda od kojih će većina zahtijevati pomoć kroz sufinanciranje sredstvima EU. Jedan od preduvjeta za financiranje sredstvima EU je izrada prikladnog rješenja za gospodarenje muljem i njegovo zbrinjavanje (Hrvatske vode, 2013).

Izvješće o stanju pročišćavanja otpadnih voda u RH (Hrvatske vode, rujna 2013.) evidentira ukupno 140 UPOV-a u Hrvatskoj potkraj 2012. godine, od kojih je njih 117 u radu, te ukupni postojeći kapacitet UPOV-a u Hrvatskoj 4 176 240 ekvivalenata stanovnika (ES). Nadalje, na preliminarno i primarno pročišćavanje odnosi se 44% ukupnog kapaciteta pročišćavanja, a 56% na biološko pročišćavanje. Procjenjuje se da postojeći UPOV-i generiraju približno 35000 do 40000 tona suhe tvari mulja. Iz postojećih podataka Hrvatskih voda i operatera UPOV-a o registraciji mulja, slijedi da se registracija i vođenje evidencije o mulju ne primjenjuje sustavno (Hrvatske vode; Dario Markanović 2012). Ukupna proizvodnja mulja u Hrvatskoj u 2024. godini procjenjena je na 107000 tona suhe tvari u godini. Blagi rast na 125000 tona godišnje procjenjuje se prema projekcijama za 2051., međutim smatra se nebitnim zbog mogućih rubnih grešaka u procjenama.

U svrhu gospodarenja otpadom u Hrvatskoj, Strategija i Plan gospodarenja otpadom za razdoblje 2007 - 2015. predviđaju izgradnju regionalnih i županijskih centara za gospodarenje otpadom.<sup>157,158</sup> Tehnologija koja bi se koristila bio bi oblik mehaničko-biološke obrade (MBO), a proizvodilo bi se gorivo iz otpada uz nastanak ostatnog materijala. Ovaj je materijal potrebno dodatno obraditi, što podrazumijeva iskorištavanje vrijednih svojstava otpada u materijalne i energijske svrhe, smanjivanje količine i volumena otpada i djelomičnog ili potpunog uklanjanja njegovih opasnih svojstava sukladno obvezama o obradi otpada prije njegova odlaganja koje proizlaze iz nacionalnih i europskih propisa.<sup>157,158,160</sup>

Na osnovu prikazanih pravilnika i drugih zakonskih akta, sumorna je činjenica da na području iskorištavanja mulja u poljoprivredi i kompostiranju u Hrvatskoj, osim donošenja Pravilnika o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj rabi u poljoprivredi (NN 38/08), nije napravljeno gotovo ništa, osobito u dijelu strateškog pristupa problemu osiguranja potrebnih površina, odnosno pristanka krajnjih korisnika. Od početka 2017. godine muljevi se više neće smjeti odlagati na odlagališta, što znači da se za sve nove projekte UPOV-a treba osigurati drukčiji način konačnog odlaganja. Predlaže se da za uređaje



većeg kapaciteta (>100.000 ES) ili grupe manjih uređaja unutar užeg regionalnog područja, termička obrada može se ocijeniti prihvatljivim rješenjem s ekonomskog i tehničko tehnološkog gledišta. Da li postoje bolja rješenja? Jesmo li spremni na to?

## 2.7. Ugradnja kanalizacijskog mulja u glinene opeke

Proizvodni pogon „Dilj“ Vinkovci s popratnim pogonom „Slavonka“ iskapa oko 100000 tona godišnje gline ilovače. Glavne osobine opeke koje ih čine vrhunski građevinski materijal su njihova čvrstoća, vatrootpornost, trajnost, (Lynch, 1994; Hendry i Khalaf, 2001), a zahtijevaju vrlo malo održavanja. Također, pokazuju umjereno izolacijska svojstva (Mamlouk i Zaniwski, 2006).

Iskorištavanje otpada inkorporiranjem u glinene opeke obično ima pozitivan učinak na svojstva, iako je dokazano i smanjenje performansi u nekim aspektima. Pozitivni učinci su lagane (smanjenje u masi) opeke s poboljšanim skupljanjem, većom poroznosti, i bolja toplinska svojstva.<sup>70,71</sup> Ono što je najvažnije, visoka temperatura tijekom procesa pečenja omogućava: (a) isparavanja opasnih komponenata, (b) mijenja kemijska svojstva materijala, i (c) ugradnja potencijalno toksičnih elemenata. Lagane opeke općenito se preferiraju jer ih je lakše nositi i na taj način njihovi troškovi prijevoza su niže. Također, razvoj laganih opeka omogućuje proizvođaču opeke smanjiti ukupni sadržaj gline i manju potrošnju energije tijekom pečenja budući da mnoge vrste otpada pružaju visoku kalorijsku vrijednost.<sup>70-74</sup>

Kanalizacijski mulj obično sadrži veliki broj alkalnih minerala, koji kad se pomiješa s glinom rezultira niskim sadržajem tih minerala i stvara proizvode sa posebno dobrim karakteristikama keramike.<sup>75,76</sup> Glina je geotehnički idealna za miješanje s muljem po svojim kemijskim i mineraloškim svojstvima (Humphries). Kanalizacijski mulj zbog visoke koncentracije soli pokazuje visoku električnu vodljivost (Davis, 1989,;. Dondi et al, 1997;. Navarro Pedreño et al, 1997 Real, 1977;. Jordan i sur,1999). Tijekom procesa pečenja keramičkih pasta odvija niz reakcije koje dovode do promjene unutar filosilikata i pratećih minerala kvarca, feldspata, kalcit, dolomit i hematit, što će biti odlučujuće za uspostavljanje svojstva konačnog keramičkog proizvoda (Jordan i sur, 1999).<sup>76,82,83</sup>

Puno literature može potvrditi da korištenje gline s pepelom mulja uzrokuje povećanje tlačne čvrstoće, savojne čvrstoće i povećanu otpornost na vlagu i zatvaranje površinskih pora.<sup>75,86-89</sup> Pepeo mulja predstavlja djelomično čestice nanometarskih veličina i oblika. Za vrijeme

pečenja pepeo djeluje kao katalizator i doprinosi konsolidaciji keramičke strukture. To potiče smanjenje apsorpcije vode i povećanje mehaničke čvrstoće.<sup>87-109</sup>

Zbog potražnje cigle kao građevinskog materijala, mnogi znanstvenici su istraživali potencijalni otpad koji se može reciklirati, ili ugraditi u pečene glinene opeke. Ostaci prerade papira, otpadni filteri cigarete, pamučni otpad, mulj otpadnih voda, organski ostatak nafte, ugrađeni su u opeke i provedena je studija.<sup>82</sup> Zaključeno je da su opeke od ostataka prerade papira pokazali najveću tlačnu čvrstoću i to 12 puta veću od konvencionalnih opeka. Razno razne studije dokazuju učinkovitu primjenu kanalizacijskog ili industrijskog mulja u raznim keramičkim proizvodima. Zanimljiva studija koju je razvio Cusido *et al.* 2003. prati miješanje gline s kanalizacijskim muljem i šumskim otpadom. Rezultati su pokazali daleko lakšu opeku, te bolju toplinsku i akustičnu izolaciju u usporedbi s konvencionalnom opekom. Također, dokazano je da je razina emisije stakleničkih plinova bila je 20 puta manja od konvencionalnih opeka. Sinteriranjem mješavine mulja iz postrojenja za obradu otpadne vode i poljoprivrednog otpada od ovojnice riže, proizvedene su opeke malih težina. Rezultati su pokazali da se proizvedene opeke odlikuju visokom gustoćom i relativno visokom čvrstoćom te su idealni za primjenu u ekološkoj gradnji.<sup>76</sup>

## **2.8. UMJETNE NEURONSKE MREŽE - ANN**

### **2.8.1. Općenito o neuronskim mrežama**

Umjetne neuronske mreže (ANN, eng. *artificial neural networks*) su među najmodernijim metodama nelinearnog modeliranja koje daje najbolji opis biološkog neurona pomoću matematičkog modela. Ideja imitacije aktivnosti ljudskog mozga podrazumijeva kreiranje modela sposobnog da procesira informacije.<sup>95-100</sup> Već nekoliko desetljeća neuronski alati se razvijaju i teorijski i praktičnom primjenom u mnogim znanostima poput geologije, brojnih prirodnih znanosti, informatike, lingvistike, ekonomije i drugih.

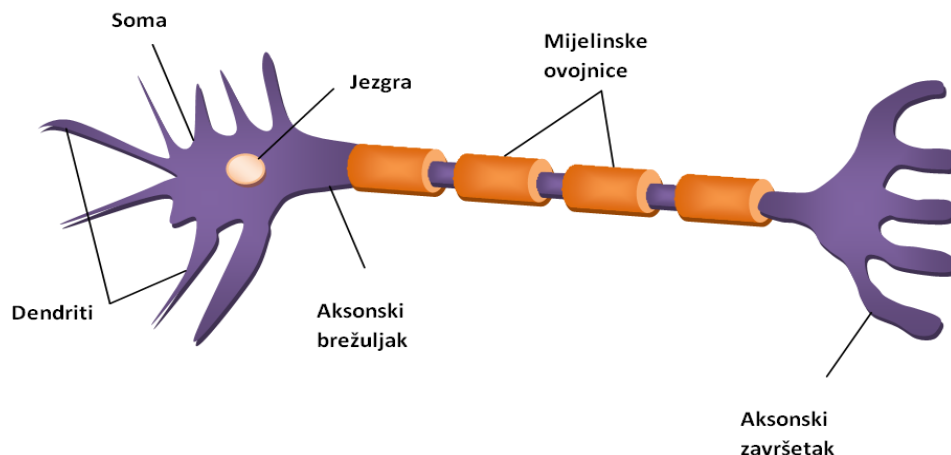
Umjetna neuronska mreža temelji se na poluvodičkoj tehnologiji u kojoj se promjene stanja unutar mikroprocesora prenose isključivo električki. Zajedničko im je da obje vrste mreža prenose samo dvije informacije, tj. je li veza aktivna (1) ili nije (0), koje su izražene određenim električnim potencijalom bilo u mozgu, bilo u računalu.

### 2.8.1.1. Biološki neuron

Neuron je specijalna biološka ćelija koja procesira informacije (*slika 13*). Pojednostavljeno gledano, biološki neuron se sastoji od tijela, aksona i mnoštva dendrita koji okružuju tijelo neurona (*slika 14*). Aksoni se mogu zamisliti kao tanke cjevčice čiji je jedan kraj povezan na tijelo neurona, a drugi se dijeli na niz grana koji završavaju malim zadebljanjima koja najčešće dodiruju dendrite.<sup>95,96</sup> Sinapsa je elementarna struktura i funkcionalna jedinica između dva neurona, odnosno mali razmak između završetka aksona prethodnog neurona i dendrita ili tijela slijedećeg neurona.<sup>98</sup> Akson jednog neurona formira sinaptičke veze s mnoštvom drugih neurona. Impulsi (izlazi) neurona putuju kroz akson do sinapsi odakle se signali različitog intenziteta (različito otežani signali) šalju kroz dendrite ili direktno na tijelo drugih neurona.<sup>102-104</sup>



*Slika 13* : Biološki neuron (zimo.dnevnik.hr 791x593)

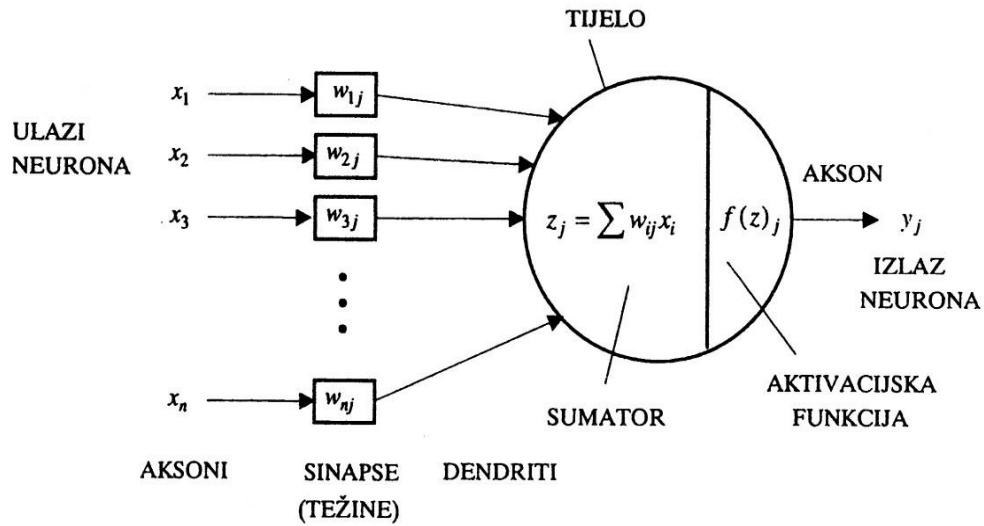


*Slika 14* : Biološki neuron, građa i struktura (Perpetuum lab.com.hr 992x630)

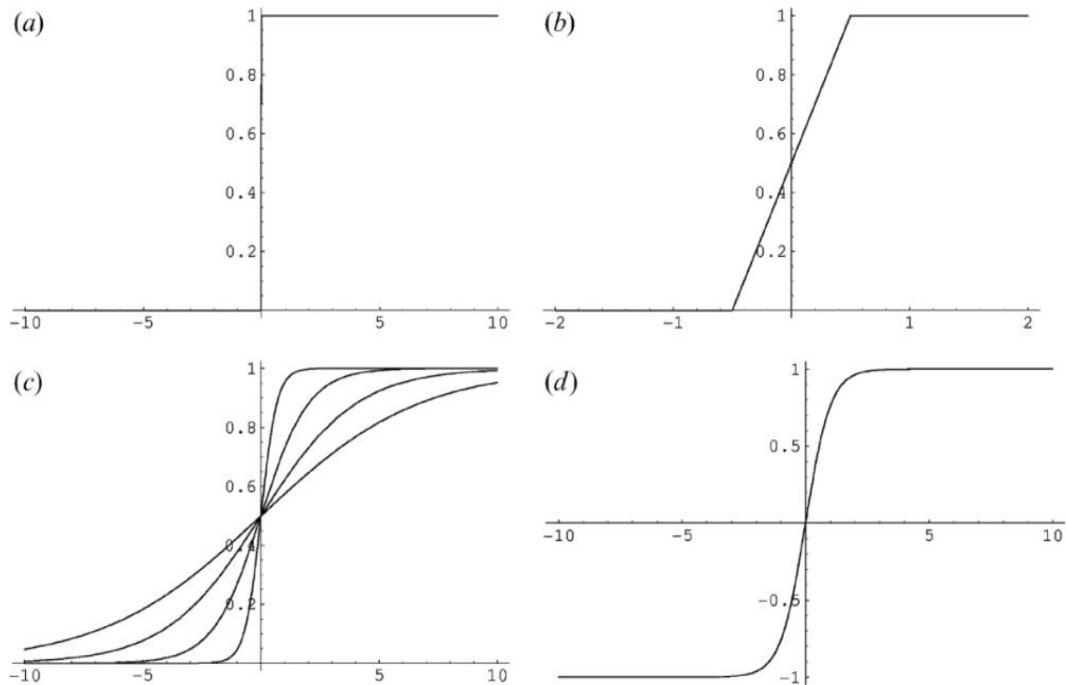
### 2.8.1.2. Umjetni neuron

Struktura neuronske mreže temelji se na modelu umjetnoga neurona. Takav neuron sastavljen je od nekoliko ulaza i jednoga izlaza. Svakom ulazu dodijeljena je odgovarajuća težina kojom se opterećuje ulazna vrijednost (*slika 15*). Ovisno o rezultatu, neuron će ostati neaktivan ili će se aktivirati. O vrijednostima i uvjetima aktivacije odlučuje tzv. aktivacijska funkcija. Aktivacijske funkcije mogu biti linearne ili nelinearne.<sup>95</sup> U slučaju linearnih (*slika 16-b*) aktivacijskih funkcija, izlaz neurona dobiva se tako da se izlaz sumatora množi s nekim faktorom (pojačanjem). Nelinearne (*slika 16-a,c,d*) aktivacijske funkcije mogu poprimiti različite oblike, ali najčešće se koriste funkcije praga osjetljivosti, sigmoidalne, hiperbolične i harmonične funkcije. Nelinearne aktivacijske funkcije prevode izlaz sumatora na izlaz neurona preko nelinearnog pojačanja. Svaka od navedenih aktivacijskih funkcija ima svoje područje primjene, gdje posjeduje određene prednosti.<sup>96,97</sup>

Težine, odnosno težinski faktori mogu biti pozitivni ili negativni brojevi, a kod suvremenih umjetnih neuronskih mreža i neke funkcije. U tom slučaju govorimo o varijabilnim težinskim faktorima. Neuronska mreža ima još jedno obilježje kojim oponaša rad ljudskoga mozga, a to je povrat informacije. Taj postupak opisuje jedan od najčešćih modela neuronskih mreža, tj. mrežu s povratnim postupkom (*engl. backpropagation network*).<sup>96</sup>



Slika 15 : Umjetni neuron<sup>95</sup>

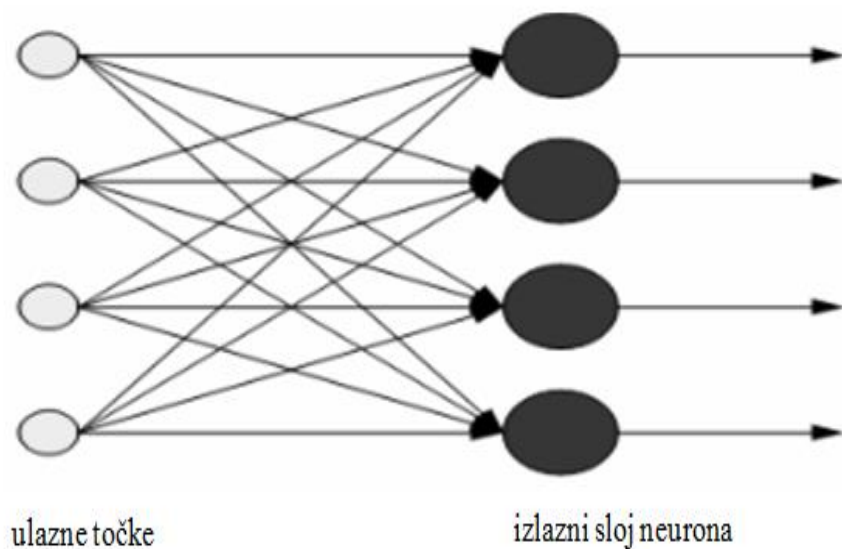


Slika 16 : Grafički prikaz aktivacijskih funkcija: (a) prag osjetljivosti, (b) djelomična (linearna), (c) logistična (sigmoidalna), (d) hiperbolična<sup>96</sup>

## 2.8.2. Vrste umjetnih neuronskih mreža

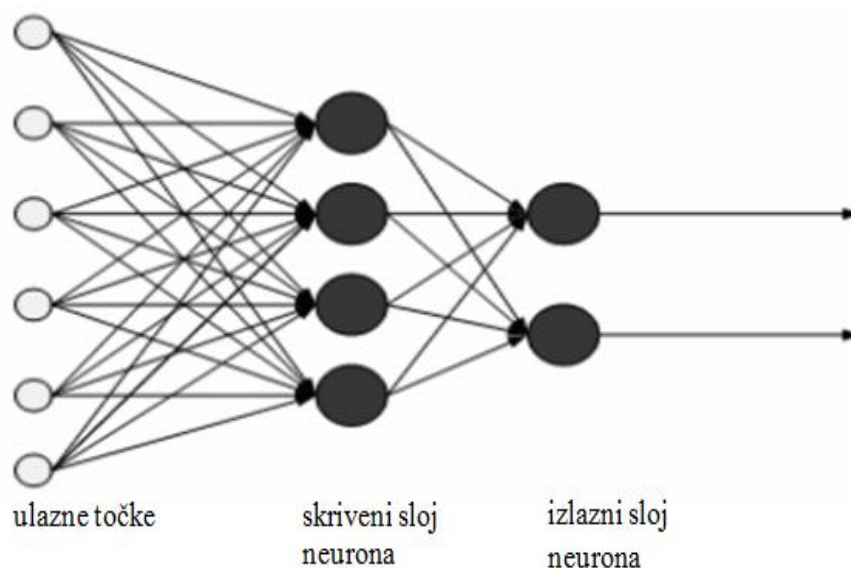
Danas postoji nekoliko glavnih vrsta neuronskih mreža, no temeljno je obilježje svih mreža da se odlikuju svojstvom „učenja”, tj. uvježbavanja kroz niz ponavljajućih postupaka analize. Od cijeloga skupa podataka veći dio upotrijebljen je za učenje, a manji za ponovno predviđanje poznatih vrijednosti.<sup>97</sup>

Sa strukturnog stajališta, umjetne neuronske mreže se dijele na *statičke* (unaprijedne) i *dinamičke* (povratne), ovisno o modelu neurona od kojeg su građene, te o načinu prostiranja signala kroz mrežu. Statičke su neuronske mreže najčešće korištene neuronske mreže, osobito u primjenama kao što su identifikacija i upravljanje procesima, obradba signala te prepoznavanje oblika. Osnovni gradivni element statičkih neuronskih mreža jest neuron s bezmemorijskom aktivacijskom funkcijom. Kod statičkih neuronskih mreža neuroni su organizirani na tzv. unaprijedni način, što znači da svaki neuron može biti povezan s ulazima u mrežu i/ili s drugim neuronima, ali tako da se pri povezivanju ne formiraju povratne veze.<sup>97,102,103</sup>



**Slika 17** : Shematski prikaz jednoslojne unaprijedne mreže<sup>97</sup>

S obzirom na broj slojeva u kojima su raspoređeni neuroni, razlikuju se *jednoslojne i višeslojne umjetne neuronske mreže* (slika 17 i 18). Uobičajeno je da višeslojne neuronske mreže imaju ulazne i izlazne slojeve, dok se između njih nalaze tzv. skriveni slojevi. Način na koji određeni broj neurona čini mrežu mogao bi se opisati pomoću nekoliko vrsta slojeva . Prvo se odabrani broj neurona poreda u niz čineći ulazni sloj.<sup>97</sup> Ti neuroni svoje signale šalju prema međuslojevima koji nemaju vezu s okolinom (ni ulaznu, ni izlaznu) te su nazvani i skriveni slojevi. Općenito, ulazni sloj prosljeđuje signal iz okolnoga svijeta. Skriveni slojevi obrađuju primljeni signal. Funkcija skrivenog sloja je da mreži omogući opisivanje nelinearnosti većeg reda. Izlazni sloj prikuplja rezultate i stvara izlaz.<sup>104</sup>

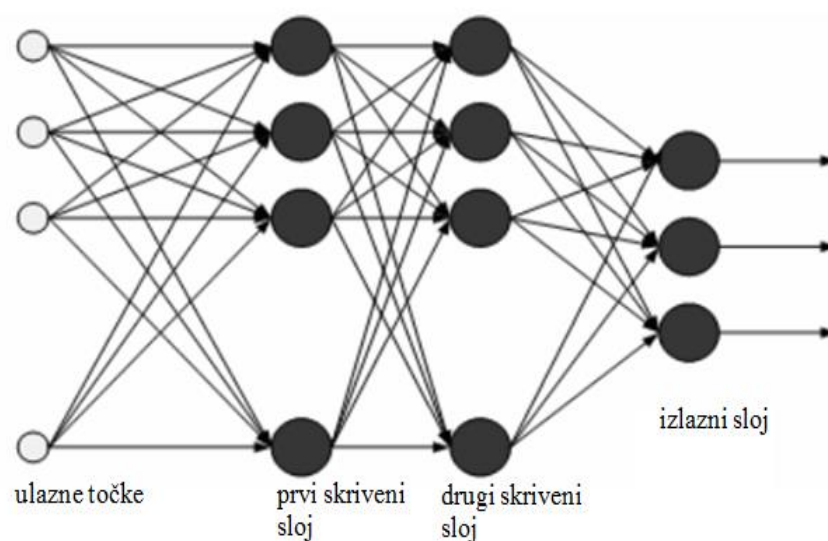


*Slika 18* : Shematski prikaz višeslojne unaprijedne mreže<sup>97</sup>

### 2.8.2.1. MLP neuronske mreže

Od svih dostupnih vrsta umjetnih neuronskih mreža, višeslojne perceptronske (eng. Multy Layer Perceptron) su najčešće korištene.<sup>99</sup> Višeslojna perceptronska mreža izgrađena je od perceptrona organiziranih u serijski povezane slojeve (slika 19). Između ulaza i izlazni sloj, ima jedan ili više skrivenih slojeva.<sup>100</sup> Svi neuroni u nekom sloju povezani su sa svim neuronima u dva susjedna sloja preko jednosmjernih unaprijednih veza. Druge veze nisu dopuštene, odnosno nema veza između neurona u istom sloju niti između neurona koji nisu u susjednim slojevima. Veze između neurona susjednih slojeva predstavljene su sinaptičkim

težinskim koeficijentima koji djeluju kao pojačala signala na odgovarajućim vezama. Iznosi sinaptičkih težinskih koeficijenata određuju vladanje mreže, odnosno njezinu sposobnost aproksimacije nelinearne funkcije. Izračunavanje njihovih odgovarajućih iznosa ostvaruje se algoritmima učenja.

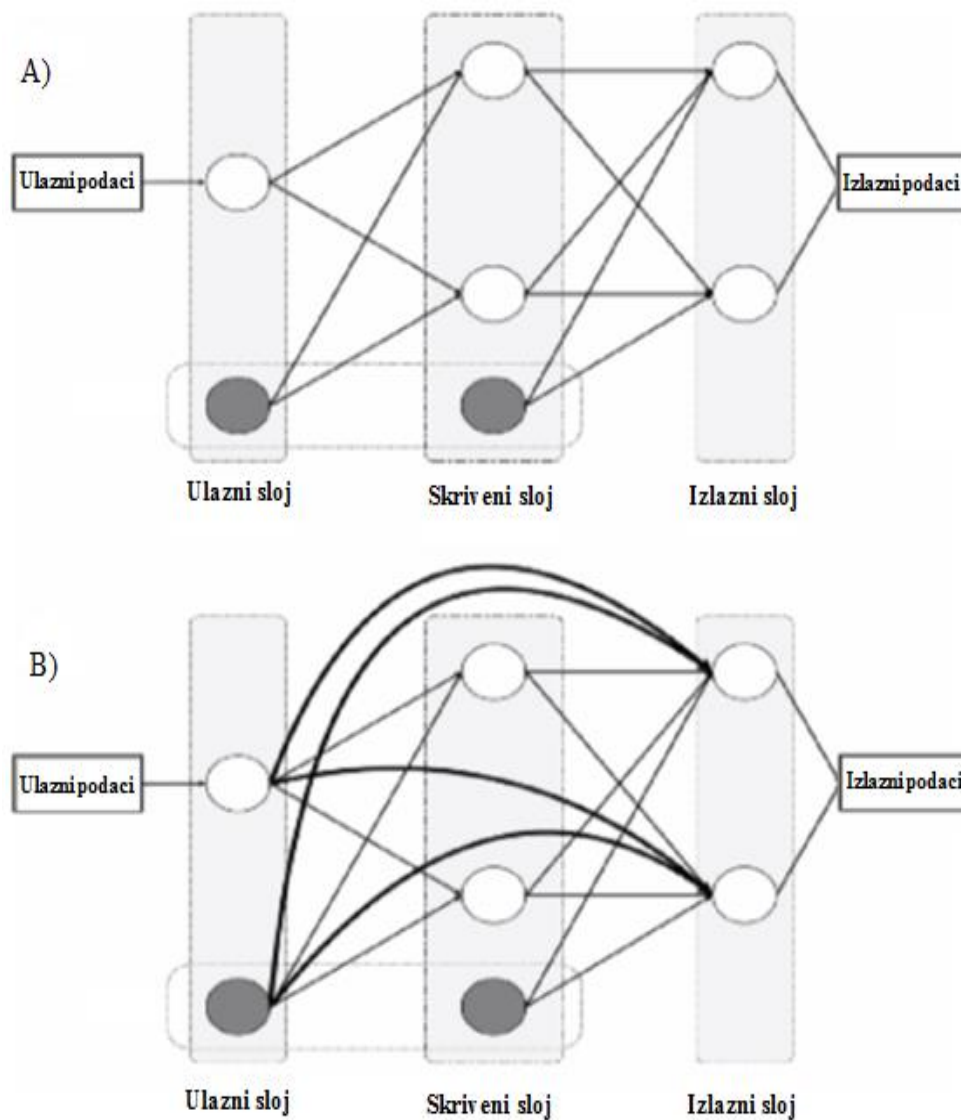


**Slika 19** : Shematski prikaz višeslojne perceptronske mreže (MLP mreža)<sup>97</sup>

MLP se uspješno primjenjuje u rješavanju kompleksnih problema, obično obučeni s vrlo popularanim algoritmom poznat kao povratni algoritam (BP).<sup>101-107</sup> Algoritam povratnog prostiranja je algoritam padajućeg gradijenta u kojem se opterećenje mreže preseljava uzduž negativnog gradijenta izvedbe funkcije.<sup>108</sup> Postoje mnoge različite varijante osnovnog algoritma kao što su: inkrementalni trening s učenjem funkcije slučajnim redoslijedom (RI),<sup>101</sup> elastičan algoritam povratnog prostiranja (RP)<sup>87,94</sup>, one-step sekantni algoritam povratnog prostiranja (OSS),<sup>109,110</sup> Levenberg-Marquardt algoritam povratnog prostiranja (LM),<sup>103,109</sup> Bayesian reguliranje povratnog prostiranja (BR),<sup>101,103</sup> itd.



U ovom radu biti će korištena mreža s unaprijednom spregom (FF) i kaskadno unaprijedna mreža (CF). Kod FF mreža, svaki neuron iz sljedećeg sloja dobiva podatke samo iz prethodnog sloja. CF mreže su sličane mreži s unaprijednom spregom, s izuzetkom da će neuroni sljedećeg sloja dobiti informacije iz svih prijašnjih slojeva.<sup>104</sup>



*Slika 20* : Osnovni princip : A) mreže s unaprijednom spregom i  
B) kaskadno - unaprijedne umjetne neuronske mreže<sup>111</sup>

Višeslojne mreže obično koriste sigmoidne prijenosne funkcije u skrivenim slojevima.<sup>112</sup> Sigmoidne funkcije karakterizira činjenica da imaju tendenciju prema nuli kao i veliki apsolutni ulaz vrijednosti. To uzrokuje problem kada se BP koristi za učenje višeslojne mreže s sigmoidnom funkcijom, jer nagib može imati vrlo malu veličinu i stoga dovesti do male promjene u težini, daleko od optimalnih vrijednosti. Jedan od algoritama koji eliminira ovaj štetan učinak je RP algoritam prvog reda. RP je najbrži elastičan algoritam povratnog prostiranja koji poboljšava konvergenciju učenja i otporan je na početni koeficijent učenja.

Osim toga, BP algoritam obično oduzima mnogo vremena u fazi treninga mreže. Kvazi-Newton algoritmi (drugog reda) su jedan od rješenja u prevladavanju ovog problema.<sup>112</sup> Nažalost, kvazi-Newton metode u cjelini karakteriziraju četverostruko čuvanje i računalne zahtjeve s povećanjem veličine mreže.<sup>113</sup> OSS algoritam (one-step sekantni algoritam povratnog prostiranja), u odnosu na ostale kvazi-Newtonove algoritme, ima znatno niže zahtjeve, osobito za velike probleme.<sup>114</sup> Najpopularnija kvazi-Newton metoda je Broyden-Fletcher-Goldfard-Shann metoda.<sup>103,115</sup>

Kako bilo, obučavanje LM algoritma (Levenberg-Marquardt algoritam prostiranja), neuronske mreže je 10 do 100 puta vremenski brže od uobičajene metode povratnog prostiranja. LM algoritam će imati najbržu konvergenciju i veću robusnost u usporedbi gore navedenih algoritama.<sup>116</sup> Ova prednost je osobito primjetna ako je potreban vrlo precizan trening. Međutim, kao što se broj težina u mreži povećava, prednost LM algoritma se smanjuje. Dodatno svojstva LM algoritma su relativno slaba na prepoznavanje uzroka problema.<sup>101</sup>

## 2.9. MIKROVALNO I ULTRAZVČNO ZRAČENJE

### 2.9.1. Mikrovalno zračenje

Korištenje energije mikrovalova u laboratorijima prvi put je opisano 1986. godine i od tada je zanimanje za primjenu mikrovalnog zračenja u kemijskoj sintezi u neprekidnom usponu. Mikrovalovi su elektromagnetni valovi valnih duljina od 1mm do 1m. Raspon frekvencija kod mikrovalova je od 1GHz do 300 GHz.<sup>117</sup>

Mikrovalovi predstavljaju neionizirajuće zračenje, koje utječe na molekularne pokrete kao što su ionske migracije ili dipolna rotacija, ali ne mijenjaju molekularnu strukturu.<sup>118</sup> Interakcija

izmjeničnog električnog polja mikrovalnog zračenja i materije odgovorna je za učinak zagrijavanja bilo kojeg materijala koji sadrži električni naboj, npr. polarne molekule u otapalu ili ione u kristalnoj rešetki.<sup>119-121</sup> Postoje dvije opće kategorije mikrovalnih učinaka<sup>122,123</sup>, a to su posebni mikrovalni učinci (oni učinci koji se ne mogu lako simulirati konvencionalnim metodama grijanja, npr. selektivno zagrijavanje pojedinih komponenata reakcije, brzo grijanje) i non-termalni mikrovalni učinci (učinci koji ne zahtijevaju prijenos mikrovalne energiju u toplinsku energiju).<sup>117,124</sup> Svako otapalo i reagens će drugačije apsorbirati mikrovalnu energiju, budući da svaki ima različiti stupanj polariteta unutar molekule. Polarna otapala imati će jači dipol, a posljedica je veća rotacija u električnom polju i stoga veća apsorpcija energije mikrovalova.<sup>151</sup> Materijali s obzirom na djelovanje mikrovalova mogu se podijeliti u tri kategorije: materijali koje podržavaju mikrovalne pećnice, materijali koji ne apsorbiraju mikrovalove i materijali koji upijaju zračenja i u mogućnosti su pokrenuti grijanje ili aktivirati kemijske reakcije<sup>125</sup>. Mikrovalno zagrijavanje može imati sljedeće prednosti: veća brzina reakcije, blaži uvjeti reakcije, veće iskorištenje reakcije, manja količina potrebne energije, bolja selektivnost reakcije.<sup>126-128</sup>

## 2.9.2. Ultrazvučno zračenje

Ultrazvuk je val frekvencije iznad gornje granice čujnosti za normalno ljudsko uho, a koja iznosi 20 kHz<sup>118</sup>. Može se podijeliti u dvije grupe. Dijagnostički ultrazvuk gdje su ultrazvučni valovi niskog intenziteta, niske snage i visoke frekvencije (>1 MHz), te ne uzrokuje fizička i kemijska oštećenja materijala kroz koji val prolazi. Koristi se u analitičke svrhe za određivanje sastava, strukture ili viskoznosti hrane te i u industrijske i medicinske svrhe. S druge strane, ultrazvuk visoke snage gdje su ultrazvučni valovi visokog intenziteta, niske frekvencije (20 kHz-1 MHz) i visoke snage uzrokuje fizička oštećenja tkiva te određene kemijske procese: povećavanje brzine reakcije i difuzije, disperziju agregata, uništenje enzima i mikroorganizama.<sup>129</sup>

Ultrazvučna kemija se bavi razumijevanjem utjecaja zvučnih valova na kemijski sustav.<sup>130</sup> Uz nju se veže pojam *ultrazvučna kavitacija* koja podrazumijeva postupak kontroliranog nastajanja sitnih mjehurića plina uz dovođenje energije ultrazvukom.<sup>131</sup> Kod ne inercijalne kavitacije energija ultrazvuka prisiljava mjehuriće plina da titraju određenom frekvencijom, međutim intenzitet ultrazvuka nije dovoljan za imploziju mjehurića. Takav način kavitacije se primjenjuje u ultrazvučnim kadama za čišćenje precizno izrađenih dijelova od osjetljivih

materijala<sup>132</sup>. Primijećeno je da ultrazvuk može uvelike povećati kemijsku reaktivnost u brojnim reakcijama za oko milijun puta<sup>133</sup>. Zanimljiva je pojava kavitacije u blizini čvrste površine. Mjehurić koji se nalazi u blizini čvrste površine asimetrično puca te u tome slučaju može emitirati mikro mlaz tekućine ili mjehurića. Taj mlaz je usmjeren prema čvrstoj podlozi i to može izazvati eroziju ili jamičastu koroziju. Reakcije na površini mogu također otkloniti čestice vezane za površinu te slomiti velike nakupine na manje čestice<sup>158</sup>. Tim usitnjavanjem i otklanjanjem nečistoća povećava se specifična površina čvrstih reagensa. S ciljem povećavanja stupnja iskorištenja, moguće je ultrazvuk koristiti u kombinaciji s mikrovalnim zračenjem<sup>129</sup>. 1927. godine prvi put je opisan utjecaj zvučnih valova na otopinu,<sup>134</sup> međutim tek 1980-ih ultrazvučna kemija doživljava pravi razvoj pojavom jeftinih i pouzdanih ultrazvučnih generatora visokog intenziteta.

Djelovanje ultrazvuka koristi se u mnogim aplikacijama, kao što su homogenizacije, dezintegracije, ultrazvučna kemija, otplinjavanje ili čišćenje. U nastavku ćete naći sustavni pregled nad različitim ultrazvučnih aplikacijama i procesima.<sup>135</sup>

### 3. METODIKA

#### 3.1. Materijali

##### 3.1.1. Otopine i kemikalije

U ispitivanjima su korištene sljedeće kemikalije:

- NaOH p.a. (Kemika, Zagreb)
- HCl, konc, 36,2% (Kemika, Zagreb)
- HNO<sub>3</sub>, 65% (Kemika, Zagreb)
- CH<sub>3</sub>COOH (Kemika, Zagreb)
- Deionizirana voda (18 MΩ Millipore, Billerica, USA)
- Ultra čista voda Milli Q voda
- Filtarski papir, crna vrpca (Merck, Zagreb)
- Kobalt (III)-klorid, hexamine 99% (Acros Organics, New Jersey, SAD)
- Etanol 96 %, p.a. (Kemika, Zagreb, Hrvatska)
- FeCl<sub>3</sub>, 40% (Sidra, Njemačka)
- HF 48%, (Fisher Chemicals, Engleska)
- H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, p.a. (Poch – Poljska)
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, konc, 95-97%
- KHSO<sub>4</sub>, p.a. (Kemika, Zagreb)
- KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, p.a. (Merck, Zagreb)
- Askorbinska kiselina, p.a. (Merck, Zagreb)
- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, p.a. (Kemika, Zagreb)
- EDTA titrival (Merck, Zagreb)
- pufer pH=5 titrival (Kemika, Zagreb)
- pufer pH=10 titrival (Kemika, Zagreb)
- AgNO<sub>3</sub> (Merck, Zagreb)
- As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fluka, Njemačka)
- CH<sub>3</sub>COONa (Merck, Zagreb)
- Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub> x 7H<sub>2</sub>O, p.a. (Fluka, Njemačka)
- NaAsO<sub>2</sub>, p.a. – titrival (Riedel-deHAEN, Njemačka)
- Filtar papir, bijela vrpca, Rota Düren, Njemačka

### 3.1.2. Instrumenti i ostali pribor

- Analizator vlage, Sartorius MA 100
- Analitička vaga, Kern ABJ 220-4M
- Analizator vlage, Kern MLB 50 - 3H 3N
- Sušionik, univerzalni, Memert UN 55
- Planetarni kuglični mlin, Pulverisette 6, Fritsch
- Sita za prosijavanje 0,25 i 0,6  $\mu\text{m}$
- pH metar, Hach HQ440d multi
- Žarna peć, Nabertherm B170
- Tehnička vaga, Sartorius TE3102 S
- Termostatirana miješalica (MM-510, Tehnica-Železniki)
- Centrifuga (Eba 20, Hettich Zentrifugen)
- Termostatirana tresilica (Innova 4080, New Brunswick Scientific)
- Sušionik (ST-01/02, Instrumentaria, Zagreb)
- Analitička vaga (AB 104, Mettler Toledo)
- Areometar 151 H-62 Amarell
- UV/Vis fotometar (dvoznačni, Lambda 35, Perkin Elmer)
- Pomično mjerilo DIGITALNO 0-150mm, WOMAX
- Peć za žarenje NABERTHERM Controller B 170
- Ultrazvučna kupelj (Bandelin SONOREX Digital 10 P Ultrasonic bath, Sigma-Aldrich, St. Louis, USA)
- UV/Vis spektrofotometar , Lambda 35 UV-VIS Spectrometer,
- Magnetska mješalica IKA RT5P
- Magnetska mješalica IKA RH basic 2
- Mikrovalna peć, Mars-x, CEM Corporation, USA
- Keramička komorna peć, BC-1200-260, Zagreb
- Filtar diskovi, 0,2 $\mu\text{m}$  Acrodisc Syringe Filters, Pall Life Sciences
- Stakleno posude i pribor
- ICP MS 7700, Agilent Technologies

## 3.2. OBRADA GLINE

### 3.2.1. Predobrada i aktivacija gline

Ispitivani uzorci gline ilovače, (u sušenom obliku), koja je tipična za područje istočne Slavonije dobavljeni su iz gliništa „Slavonka“, u blizini grada Vinkovaca, Hrvatska.

1 kg prirodne gline bio je sušen u sušioniku na 105 °C, tijekom 48 sati. Nakon sušenja, glina je zgnječena u planetarnom kugličnom mlinu, a potom prosijana na veličinu čestica između 63 i 600 µm. Prosijani glinene uzorci su potom odvagani (svaki 1,1 g) i obrađeni mikrovalovima i ultrazvučnim valovima.

Uzeta su u obzir četiri različita parametra aktivacije: vrijeme mikrovalnog liječenja (0, 5, 10, 20 i 40 minuta), snage mikrovalne radijacije (0, 150, 300 i 600 W), vrijeme obrade ultrazvukom (0, 5, 10, 20 i 40 minuta) i ultrazvučno zračenje snage (0, 240, 600 i 1200 W). Eksperiment je dizajniran koristeći sve kombinacije vrijednosti tih četiriju parametara (400 kombinacija).

#### 3.2.1.1. Priprema radne i standardne otopine

5 g  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  odvagano je i sušeno na u sušioniku na 105 °C u trajanju od 1 sat. Nakon sušenja odvagano je 4,2575 g soli na analitičkoj vagi, otopljeno u deioniziranoj vodi i kvantitativno preneseno u tikvicu od 100 mL. Tikvica je nadopunjena do oznake deioniziranom vodom, čime je dobivena temeljna standardna otopina (u tekstu označavan kao TSO) kobaltova kompleksa koncentracije 166,67 mM. Iz TSO otopine pripravljena je radna standardna otopina (u tekstu označavan kao RSO) i to razrjeđivanjem TSO otopine faktorom 10 (10 mL TSO je preneseno u tikvicu od 100 mL i nadopunjeno deioniziranom vodom do oznake). Dobivena koncentracija RSO time je iznosila 16,67 mM. Razrjeđenja za izradu baždarnog dijagrama pripravljena su u vrijednosti 0,1, 0,25, 0,5, 1, 2,5, 5, 10, 25, 50, 75, 100 i 150 % koncentracije RSO. Nakon pripreme otopina snimljen je spektar apsorbancije  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  kompleksa u granicama 200-700 nm. Dobive su dva maksimuma, na valnim duljina od 339,1 nm i 475,3 nm, a apsorbancija za svaku pojedinu pripravljenu otopinu  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  mjerila se pri većoj vrijednosti maksimuma. Navedenim otopinama izmjerena je apsorbancija te je nacrtan dijagram ovisnosti apsorbancije o koncentraciji kobaltovog kompleksa.

### 3.2.1.2. Određivanje kapaciteta sorpcije

Sorpcijski kapacitet razmjene obrađenih uzoraka gline bio je testiran pomoću kobalt-heksamin metode<sup>49,50</sup> sljedećim postupkom. Nakon što su svi uzorci obrađeni mikrovalovima i ultrazvukom, u plastične posude volumena 50 mL s čepom, izvagana je masa od 1,0000 g obrađene gline. Pripravljena je svježa otopina kobaltovog kompleksa koncentracije 16,67 mM i svakom uzorku se dodalo 40 mL otopine. Potom su posudice stavljene u tresilicu na 200 okretaja/minuti pri temperaturi 30°C. Nakon dva sata, posude su izvađene iz tresilice, te su centrifugirane na 3000 okretaja u minuti tijekom 1 minute. Otopine su potom odekantirane i profiltrirane najprije kroz filter papir (bijelu vrpcu), a nakon toga kroz mikrofiltre veličine pora 0,20 µm. Takve obrađene kontaktne otopine analizirane su dvoznačnim UV/Vis spektrofotometrom. Izmjerena je apsorbancija svake otopine te je iz baždarnog dijagrama određena koncentracija kobaltovog kompleksa nakon kontakta s uzorcima gline. Iz razlike koncentracija kobalta prije i nakon kontakta s glinom izračunata je masa adsorbiranog kobalta po masi uzorka gline.

Izmjerena je apsorbancija svake otopine, te je iz baždarnog dijagrama određena koncentracija kobaltovog kompleksa nakon kontakta sa glinom prema jednadžbi :

$$A = 0,053 \cdot c + 0,005 \quad (4)$$

Iz ravnotežne koncentracije kobalta izračunata je masa adsorbiranog kobalta po masi gline.

### 3.2.2. Primjena umjetne neuronske mreže za modeliranje

S ciljem povećanja sorpcijskog kapaciteta gline i same optimizacije postupka obrade gline mikrovalovima i ultrazvukom koristila se višeslojna percepcijska mreža (MLP) i multiobjektivni kriterij.

Primijenjene su dvije različite neuronske mreže, mreža s unaprijednom spregom (feed-forward, FF) i kaskadno unaprijedna mreža (cascade-forward, CF), u kombinaciji s dva pristupa učenja, inkrementalni i serijski. Upotrijebljeno je pet različitih algoritama za obuku i to RI (inkrementalni trening s učenjem funkcije slučajnim redoslijedom) korišten za inkrementalni treninga, RP (elastičan algoritam povratnog prostiranja) u seriji prvog reda treninga, dok je OSS (one-step sekantni algoritam povratnog prostiranja), LM (Levenberg-



Marquardt algoritam prostiranja) i BR (Bayesian algoritam reguliranja s povratnim prostiranjem) su korišteni kao algoritmi serije treninga drugog reda.

Mreže su se sastojale od tri sloja. Ulazni sloj (4 neurona predstavljaju parametre za aktivaciju), jedan skriveni sloj i izlazni sloj (1 neuron predstavlja masu vezanog kobalta). Kao aktivacijska funkcija za povezivanje neurona od ulaznog sloja sa skrivenim neuronima, korištena je logistička sigmoidna funkcija, dok je za izlazne aktivnosti korištena linearna prijenosna funkcija. Broj neurona u skrivenom sloju je varirao (2, 4, 8, 16 i 32), a broj podataka u treningu (4, 8, 16, 32 i 64). Modeli su validirani vanjskim experimentalnim skupom podataka.

### 3.2.2.1. Multi-objektivna optimizacija

Da bi se utvrdila optimalna snaga i vrijeme obrade gline mikrovalovima i ultrazvukom , definirana je funkcija s više objektivnih kriterija (CR) :




$$CR = 1/P_{MW} \cdot t_{MW} + 1/P_{US} \cdot t_{US} + m_{BND}^2 \quad (5)$$

gdje je:  $P$  snaga mikrovalova (MW),  $US$  ultrazvučno zračenje,  $t$  vrijeme izlaganja i  $m_{BND}$  masa vezanog kobaltnog iona.

Obrada podataka provedena je u Pentium Dual-Core CPU 2.10 GHz PC, 4,00 GB RAM-a, Windows 7 Home Premium (Microsoft, USA) OS korištenjem Matlab 7.8 (MathWorks, USA) okruženju.

### 3.3. ODREĐIVANJE FIZIKALNO-KEMIJSKIH SVOJSTAVA GLINE

Određivanje fizikalno-kemijskih svojstava uzorka prirodne gline sastojalo se od sljedećih postupaka:

-  određivanje granulometrijskog sastava
-  određivanja kemijskog sastava
-  određivanja mineraloškog sastava

#### 3.3.1. Određivanje granulometrijskog sastava gline areometriranjem

U svrhu određivanja granulometrijskog sastava uzoraka gline korištena je metoda areometriranjem. Metoda se koristi za određivanja granulometrijskog sastava za materijale koji sadrže zrna manja od 0,06 mm (prah, glina). Budući da tako sitne čestice nije moguće prosijavati (nisu vidljive prostim okom), veličina i postotak pojedinih frakcija određuju se indirektno, mjerenjem gustoće suspenzije u određenim vremenskim intervalima, primjenjujući tzv. Stockesov zakon. Stockes-ovim zakonom se definira brzina padanja zrnaca u mirnoj tekućini koja je to veća što su čestice krupnije.

25 g gline pomiješa se s 1 L destilirane vode u menzuru. Dodaje se antikoagulans natrij-heksametafosfat ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub> da bih se spriječila koagulacija. Čestice tla padaju u suspenziji i talože se na dnu. Prije nego što padnu na dno prođu pored težišta areometra koje predstavlja «vrata» pri prolasku pored kojih se registrira promjena gustoće suspenzije, što se očitava na vratu areometra u određenim vremenskim razmacima. Areometar se očitava nakon 15 s, 30 s, 1 min, 2 min, 5 min, 15 min, 45 min, 2h, 5 h i 24 h od početka sedimentiranja. Veza vremena, promjera i mase čestica u suspenziji dobije se na sljedeći način:

$$v = \frac{\rho_s - \rho_w}{18 \cdot \eta} \cdot D^2 \quad (6)$$

$$D_t = \sqrt{\frac{18 \cdot \eta}{\rho_s - \rho_w}} \cdot \sqrt{\frac{H}{t}} \quad (7)$$

gdje je :

$V$  = brzina padanja čestica

$D_t$  = promjer istaloženih čestica nakon vremena  $t$

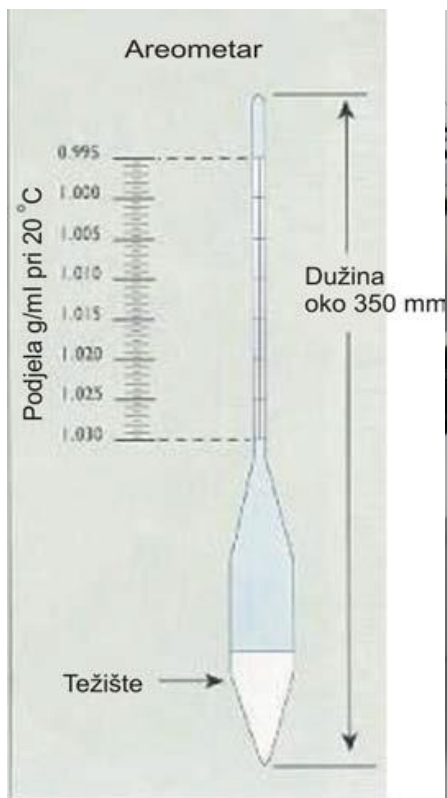
$\eta$  = viskoznost vode na određenoj temperaturi

$H$  = visina padanja zrna

$t$  = vrijeme

$\rho_s$  = gustoća čestica

$\rho_w$  = gustoća vode



*Slika 21* : Areometar



*Slika 22* : Postupak areometriranja

### 3.3.2. Određivanje kemijskog sastava uzorka gline

#### 3.3.2.1. Klasična kemijska analiza gline

##### ➤ *Određivanje gubitka sušenjem*

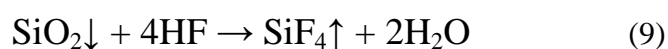
Gubitak sušenjem određivan je sušenjem uzorka na 105 °C do konstantne mase. Nakon sat vremena sušenja i hlađenja, iz razlike mase uzorka prije i poslije sušenja izračunat je i izražen u postocima gubitak sušenjem.

##### ➤ *Određivanje SiO<sub>2</sub>*

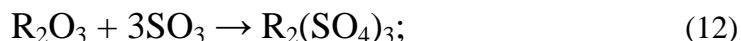
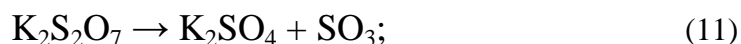
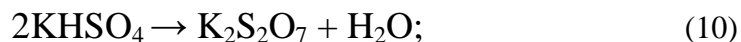
Odvaži se 1,0000 g uzorka gline koji je prethodno 1 sat sušena na 105°C, pomiješa se u čaši sa 2,0 g amonijevog klorida. U čašu se oprezno doda 10 ml koncentrirane HCl, pokrije se satnim stakalcem i zagrijava na pješčanoj kupelji do 30 minuta. Nakon toga dolije se 50 ml vruće vode. Tijekom zagrijavanja dolazi do polimerizacije i nastanka silicijske kiseline (H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>). Sadržaj u čaši dobro se promiješa i digerira na pješčanoj kupelji 1 sat. Talog, koji sadrži silicijsku kiselinu i smjesu metalnih oksida, odjeli se filtriranjem preko bijele vrpce, dobro ispiri vrućom vodom zakiseljenom sa nekoliko kapi koncentrirane HCl, i na kraju vrućom destiliranom vodom. Filtrat se hvata u odmjernu tikvicu od 500 ml. Filter papir s talogom stavi se u prethodno žareni i vagani platinasti lončić. Postupno se filter papir suši, spaljuje na što nižoj temperaturi i nakon toga žari na 900 °C do konstantne mase, pri čemu se silicijska kiselina razlaže prema reakciji:



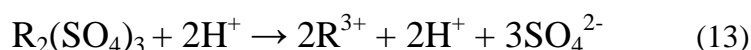
Talog koji sadrži SiO<sub>2</sub> i smjesu metalnih oksida (R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se ohladi, spremi u eksikator i nakon 10 minuta važe. Rezultat analize predstavlja količinu nečistog SiO<sub>2</sub>. Nakon određivanja nečistog SiO<sub>2</sub> u ohlađeni i izvagani lončić oprezno se doda 1ml destilirane vode, 4 kapi koncentrirane H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 5ml HF. Uparava se i isplinjava na pješčanoj kupelji do pojave bijelih SO<sub>3</sub> para, ohladi, doda 1 ml HF i ponovo isplinjava do suha:



Lončić se zatim žari izravno s plemenikom na 900 °C, ohladi u eksikatoru i važe. Nastali gubitak na masi odgovara čistom SiO<sub>2</sub>. Ostatak se sastoji iz malih količina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Taj ostatak se raščini sa 1 g KHSO<sub>4</sub>:



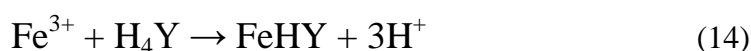
Nakon toga, talina se otopi u malo HCl (1 : 10):



te se doda prvom filtratu u odmjernu tikvicu od 500 ml. Tikvica se nadopuni destiliranom vodom do oznake, iz koje se uzimaju alikvotne odmjere za daljnja određivanja.

#### ➤ *Određivanje Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

Otpipetira se 100 ml alikvota u Erlenmayer tikvicu, doda otopina NH<sub>3</sub> (1:1) do pH = 2, zatim 10-15 ml pufer otopine (pH=5) i malo sulfosalicilne kiseline. Nakon 0,5 do 1 minute otopina postaje crveno-ljubičasto obojena. Titrira se s otopinom kompleksona III, c(K III) = 0.01 mol/l do žutog obojenja otopine:



#### ➤ *Određivanje Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

Nakon određivanja Fe<sup>3+</sup> doda se 1 ml PAN-indikatora, 2 kapi otopine bakar kompleksonata i zagrije do vrenja. Otopina se oboji crveno do ljubičasto. Vruća otopina se titrira s otopinom kompleksona III, c( K III ) = 0.01 mol/l do prijelaza u čisto žuto obojenje. Pri kraju titracije titrira se polako uz uvijek ponovno zagrijavanje dok se crvena boja više na vraća:



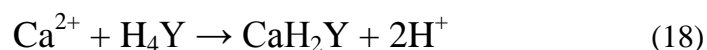
➤ *Određivanje CaO i MgO*

Otpipetira se 50 ml alikvota u Erlenmayer tikvicu, doda se 5 ml trietanolamina i dobro promiješa. Neutralizira se s otopinom NH<sub>3</sub>, w(NH<sub>3</sub>) = 10%, doda pufer otopina pH = 10 i indikator eriokrom-crno T. Otopina se titrira s otopinom kompleksona III, c( K III ) = 0.01 mol/l do prelaska boje iz vinski crvene u plavu:



➤ *Određivanje CaO*

Otpipetira se 50 ml alikvota u Erlenmayer tikvicu, doda se 5 ml trietanolamina i dobro promiješa. Zaluži se oprezno s otopinom NaOH, w( NaOH ) = 30% do pH = 12 i titrira s otopinom Kompleksona III, c( K III ) = 0.01 mol/l uz indikator kalkonkarboksilnu kiselinu do prelaska boje iz ružicaste u plavu:

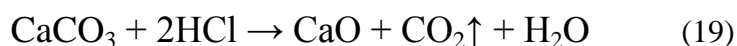


➤ *Određivanje K<sub>2</sub>O i Na<sub>2</sub>O*

0,5 g uzorka sušenog 1 sat na 105 °C, pomiješa se u čaši sa 50 ml otopine HCl (1:1). Čaša se pokrije satnim stakalcem i digerira na pješčanoj kupelji 1 sat. Talog se odjeljuje filtriranjem preko bijele vrpce, dobro ispire vrućom vodom zakiseljenom sa nekoliko kapi koncentrirane HCl, i na kraju vrućom destiliranom vodom. Filtrat se hvata u odmjernu tikvicu od 100 ml. U filtratu se atomskom apsorpcijskom spektrofotometrijom odredi koncentracija natrija i kalija.

➤ *Kvantitativno volumetrijsko određivanje karbonata*

Kvantitativno određivanje sadržaja CaCO<sub>3</sub> određeno je pomoću kalcimetra, koji omogućuje mjerenje volumena, ili težine oslobođenoga CO<sub>2</sub>.



Prvo se mora provesti preliminarno ispitivanje (kvalitativno određivanje) na satnom stakalcu. Mala količina prosijane gline (čestice manje od 0,250 mm) stavi se u kontakt s solnom kiselinom (1:3), te se procijeni intenzitet reakcije. Masa gline potrebna za analizu očita se iz *tablice 2*.

Odvaže se potrebna masa gline, prebaci u reakcijsku posudu te doda 20 mL deionizirane vode. Plastična posudica sa 7 mL solne kiseline (1:3) također se stavi u spomenutu reakcijsku posudu. Treba pripaziti da prilikom stavljanja plastične posudice (kao i prije povezivanja reakcijske posude s kalcimetrom) ne dođe do kontakta između solne kiseline i uzorka. Reakcijsku posudu prije povezivanja s kalcimetrom treba lagano zagrijati rukama. Nakon povezivanja s kalcimetrom i izjednačavanja razina zaporne tekućine, laganim mućkanjem reakcijske posude uzorak tla se prelije solnom kiselinom.

U trenutku izlijevanja solne kiseline po izvaganom uzorku gline, nastupa reakcija pri kojoj oslobođeni CO<sub>2</sub> povećava razinu zaporne tekućine u lijevoj cijevi za onoliko koliko je istisnuto zaporne tekućine iz desne cijevi. Sadržaj reakcijske posude treba lagano mućkati toliko dugo dok se ne primijeti da razina u cijevima ne varira (ali ne duže od 1 h). Kad se razina zapornih tekućina ustali, treba izjednačiti razine u obje cijevi te očitati istisnuti volumen zaporne tekućine u graduiranoj bireti. Očitani volumen odgovara oslobođenom volumenu CO<sub>2</sub>. Maseni udio CaCO<sub>3</sub> u ispitivanom uzorku tla izračunava se prema izrazu:

$$w(\text{CaCO}_3) = V(\text{CO}_2) \cdot \gamma(\text{CO}_2) \cdot 2,28 / 10 \cdot m_{(\text{uzorka gline})} \quad (20)$$

$$\gamma(\text{CO}_2) = M(\text{CO}_2) / V(\text{CO}_2) \quad (21)$$

2,28 je faktor koji odgovara omjeru molnih masa CaCO<sub>3</sub> i CO<sub>2</sub>.

**Tablica 2** : Određivanje mase uzorka gline za kvantitativno određivanje karbonata na bazi intenziteta reakcije

Intenzitet reakcije	Sadržaj karbonata g/kg	Masa uzorka za analizu g
Nema reakcije, ili je reakcija vrlo slaba	< 20	10,0
Slaba i kratkotrajna reakcija	20-80	5,0
Jaka i dugotrajna reakcija	80-160	2,5
Vrlo jaka i dugotrajna reakcija	> 160	< 1



*Slika 23* : Aparatura za određivanje CO<sub>2</sub> – kalcimetar

### 3.3.3. Određivanje mineraloškog sastava gline

Određivanje mineraloškog sastava gline, proveo je Keller HCW Ibbenbüren-Laggenbeck Keramik-Labor, Njemačka, a rezultati su prikazani u *tablici 5*, str. 63.

### 3.4. Predobrada kanalizacijskog mulja, pijesaka i granita

Mulj je prikupljen s uređaja za pročišćavanje otpadne vode (UPOV) grada Vinkovaca. Kao dodatak glini koristio se dehidriran (obrađen kationskim polimerom) i stabiliziran (odležao je na deponiji 6 mjeseci). Prije umiješavanja s ostalim komponentama u kompozitni materijal, mulj je sušen u električnoj peći (univerzalni sušionik) na 300 °C 20 sati, a potom drobljen u prah i prosijan kroz sito (veličina očica sita 1,0 mm).

Analize dehidriranog kanalizacijskog mulja praćene su kroz razdoblje od deset godina. Sve kemijske analize mulja izvršio je Zavod za javno zdravstvo dr. Andrija Štampar, Laboratorij



za tlo i otpad, Zagreb, u skladu s normama koje propisuje Hrvatska akreditacijska agencija (HAA).

Pijesak koji je košten u smjesi pri izradi kompozitnog materijala, dobavljen je iz obližnje luke Vukovar i prije miješanja je prosijan kroz sito veličine očica 1,0 mm.

Otpadni komadi granita „Crna impala“, prikupljeni su s gradskog groblja Vinkovci. Granit je prije homogenizacije s glinom zdrobljen i prosijan kroz sito veličine očica 1,0 mm. Fizičko mehanička svojstva granita odredio je Institut građevinarstva Hrvatske, Zavod za prometnice, Zagreb.

### **3.4.1. Kvalitativni mineraloški sastav pijeska, granita i sušenog mulja**

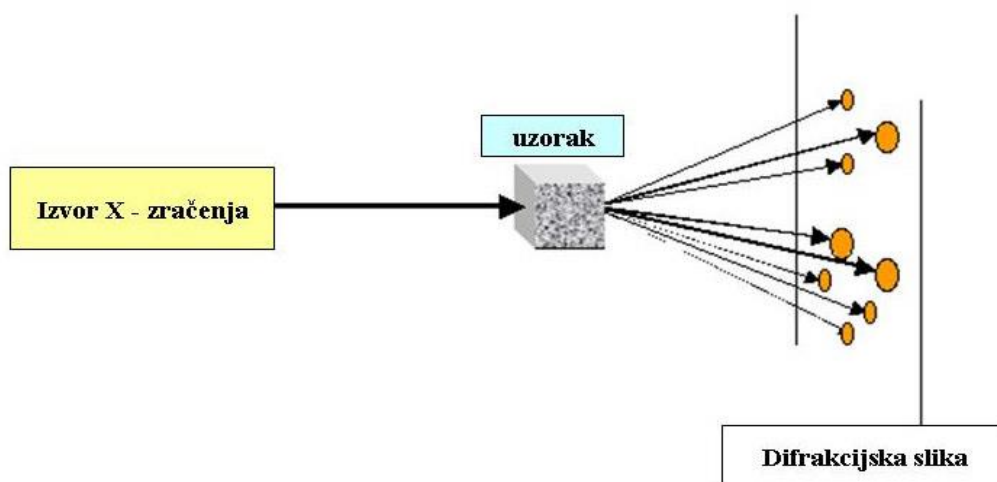
Minerološka karakterizacija provedena je rendgenskom difrakcijom praškastog uzorka pijeska, granita i mulja, na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb. Rendgensko zračenje (X-Ray) je visokoenergetsko i visokofrekventivno elektromagnetsko zračenje, prema kojem se kristalični uzorci ponašaju kao optička rešetka. Na uzorcima dolazi do rasipanja ili difrakcije rendgenskog zračenja (*slika 24*). Amplituda reflektirane zrake se interferencijom povećava ili smanjuje zavisno o faznom pomaku.

Difrakcija rendgenskog zračenja zapravo je posljedica međudjelovanja rendgenskih zraka i elektrona atoma. Rendgenska zraka predaje svoju energiju elektronima, a atom zatim zrači rendgensko zračenje iste valne duljine (koherentno zračenje) u svim smjerovima. Intenzitet raspršenog rendgenskog zračenja opada s kutom otklona od primarnog snopa, a amplituda mu je proporcionalna broju elektrona u elektronskom omotaču, tj. atomskom broju. Difraktogram smjese kristaličnih tvari pokazuje difrakcijske maksimume svih prisutnih tvari, dok je intenzitet maksimuma ovisan o udjelu u smjesi.

Kvalitativna mineraloška analiza uzoraka pijeska, granita i mulja određena je rendgenskom difrakcijskom analizom praškastog uzorka - XRD. Uzorci su prije mjerenja usitnjavani 4 sata u kugličnom mlinu. Snop rendgenskog zračenja usmjerava se na uzorak koji se u nosaču okreće oko svoje osi, čime je omogućena potpuna karakterizacija svake kristalne plohe. Dolazi do difrakcije zračenja uz stvaranje niza difrakcijskih maksimuma.

Snimanje difraktograma provedeno je na uređaju difraktometar Shimadzu-6000 (*slika 25*), s okomitim goniometrom i proporcionalnim brojačem (*slika 26*). Brzina snimanja je  $2^\circ \text{ min}^{-1}$  i

korakom od  $0,02^\circ$  (vrijeme integracije 0,6 s), uz primjenu Cu  $K\alpha$  zračenja. Radni uvjeti rendgenske cijevi su: napon 40,0 kV i jakost struje 30,0 mA.



*Slika 24* : Difrakcija rendgenskog zračenja



*Slika 25* : Uređaj Shimadzu XRD-6000, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb



*Slika 26* : Detalj rendgenske cijevi i okomitog goimetra

### **3.5. POSTUPAK RUČNE IZRADE KOMPOZITE OPEKE**

Prema načinjenom eksperimentalnom dizajnu, (prikazano u poglavlju *Rezultati*) navedene komponente (glina, mulj, pijesak, granit i voda) izmiješane su u 2 serije. Postotak gline se kretao od 60-80 % u obje serije. Prvu seriju uzoraka, činila je glina, mulj i pijesak, a drugu glina, mulj i granit. Smjesi svakog uzorka je dodana optimalna količina vode i 0,1 ml rabljenog motornog ulja. Iskorišteno motorno ulje dobavljeno je iz spremnika za otpad Vinkovačkog vodovoda i kanalizacije. Pripremljene su smjese s 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, i 40 % mulja do 100% u dvije navedene serije. Komponente su dobro homogenizirane i ručno utisnute u kalup dimenzija 100 x 47 x 8,8 mm (slika 27). Svaka izrađena pločica je pomoću vrhova pomičnog mjerila urezana dijagonalno, što je kasnije vrlo bitno kod analize ukupnog linearnog skupljanja. Formiranim pločicama izvagana je masa, a potom su sušene na zraku 1 dan, a potom u pećnici na 105°C (postepenim rastom temperature svakih 15 minuta za 10 °C) do konstantne mase. Zapisana je masa nakon sušenja svakog uzorka. Svaka proizvedena pločica (136 uzoraka) s određenim udjelom mulja, prema eksperimentalnom dizajnu, pečena je na temperaturi od 900, 1000 i 1050 °C.



*Slika 27* : Kalup za izradu kompozitnih opeka



*Slika 28* : Keramička peć BC-1200/260 u kojoj su pečene opeke

Pečenje je izvršeno u električnoj peći postepeno u koracima kroz četiri faze (slika 28). Svakih sat vremena porast temperature za 100 °C do 450 °C i ta se temperatura zadržava 30 minuta. Potom temperatura raste svakih sat vremena za 100 °C do 900 °C. Tu se zadržava 3,0 sata. Do

1000 °C raste za sat vremena i tu se zadržava 3,0 sata. Isto tako za sat postiže 1050 °C i zadržava 2,5 sata. Peta faza obuhvaća proces hlađenja koja traje postepeno unutar 24 sata. Proizvedene opeke prošle su niz testova uključujući ukupno linearno skupljanje, upijanje vode, čvrstoću na savijanje i test izluživanja (leaching test).

### 3.5.1. Određivanje ukupnog linearnog skupljanja kompozitnih uzoraka

Ukupno linearno skupljanje kompozitnog materijala određeno je mjerenjem dužine pločice u mm (dijagonalno) pomoću digitalnog pomičnog mjerila. Mjeri se dužina dijagonale vlažne i ispečene pločice, prema formuli :

$$S_{uk} (\%) = ( I_1 - I_2 ) / I_1 \cdot 100 \quad (22)$$

gdje je :

$S_{uk}$  ; ukupno skupljanje

$I_1$  ; dužina dijagonale vlažnog uzorka u mm

$I_2$  ; dužina dijagonale pečenog uzorka u mm

Ukupno linearno skupljanje kompozitnog materijala s različitim udjelima gline, mulja, pijeska i granita prikazani u dijelu *Rezultati* ovoga rada.

### 3.5.2. Određivanje adsorpcije vode kopozitnih uzoraka

Upijanje, adsorpcija, vode određena je (prema normi HRN EN 772-21:2011) uranjanjem svih uzoraka u hladnu vodu tijekom 24 sata. Nakon toga se svaki uzorak lagano obriše tj. ukloni višak vlage i svaki uzorak se važe. Pema formuli :

$$U_v (\%) = W2 - W1 / W1 \quad (23)$$

izračuna se upijanje vode. Zatim se uzorci potapaju u kipuću vodu i kuhaju 4 sata, (prema normi HRN EN 772-7:2003) te se hlade na sobnu temperaturu i ponovo važu. Upijanje kuhanjem predstavlja potpuno zasićenje i količinu adsorbirane vode, a izračunava se prema formuli :

$$U_z (\%) = W3 - W1 / W1 \quad (24)$$

gdje je :

$W1$  ; masa pečenog uzorka

$W2$  ; masa nakon 24 satnog upijanja

$W3$  ; masa uzoraka nakon kuhanja

### 3.5.3. Određivanje čvrstoće na savijanje

Za određivanje čvrstoće na savijanje odabrana je metoda opterećenja u četiri točke. Ova metoda je odabrana zato jer daje reprezentativne rezultate za krhke materijale, što je posebice vidljivo iz prikaza iznosa momenta savijanja koji je u srednjem dijelu uzorka (cijelom duljinom  $L_2$ ) konstantan, te iznosi  $M = \frac{1}{2} P \cdot L_1$  (slika 29 i 30). Odabrana je geometrija u kojoj je razmak između oslonaca 8 cm, a razmak između točaka u kojima djeluje sila  $P$  jednaka je 4 cm. Stoga je moment savijanja jednak:

$$M \text{ (Nm )} = \frac{1}{2} \cdot P \cdot 0,02 \text{ m} = 0.01 \cdot P \quad (25)$$

Moment otpora presjeka pločice iznosi:

$$W = I / e = ( bh^3 / 12 ) / (h/2) = bh^2 / 6 \quad (26)$$

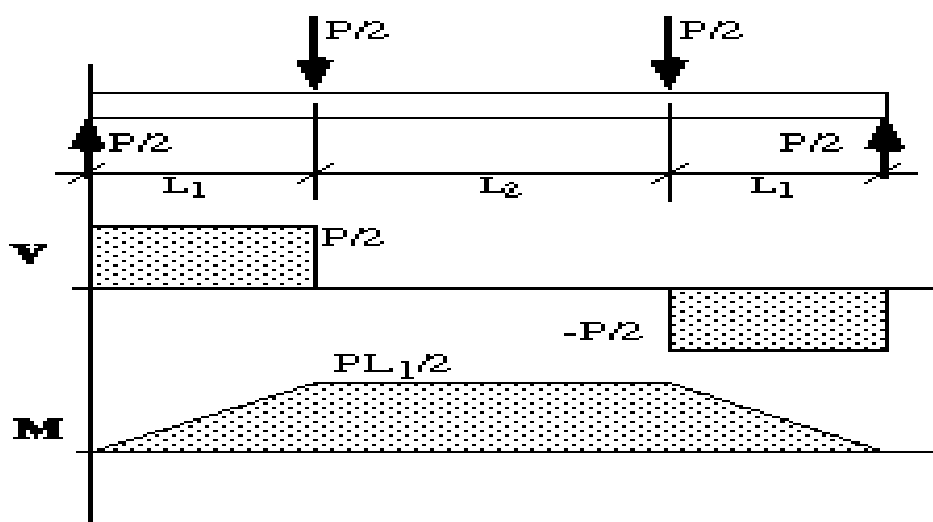
gdje je:

$b$ ; širina pločice (m)

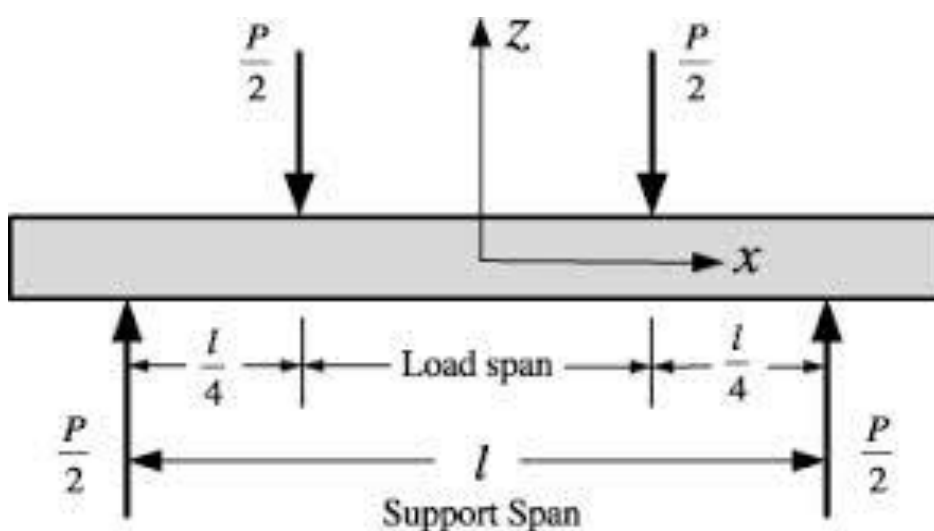
$h$ ; visina pločice (m)

Naprezanje kod loma iznosi:

$$\sigma \text{ (N/m}^2\text{)} = M / W \quad (27)$$



Slika 29 : Shematski prikaz određivanja savojne čvrstoće u četiri točke



Slika 30 : Shematski prikaz raspona opterećenja i oslonca

### 3.5.4. Test izluživanja - „leaching test“

Test izluživanja izvodi se prema EPA Test Method 1311 Toxicity Characteristic Leaching Procedure. Kompozitni uzorci su prilikom određivanja savojne čvrstoće razbijeni i svaki je

uzorak usitnjen i prosijan do veličine 1mm, te je svaki uzorak obrađen prema EPA Test Method 1311, kako slijedi.

#### ➤ Preliminarno ispitivanje

Prvo je provedeno preliminarno ispitivanje da se sazna koju otopinu za kontakt treba pripremiti. Postupak slijedi tako da se u 50 mL Mili Q vode doda 5g nasumično odabranog uzorka kompozitnog materijala u Erlenmeyer tikvicu i miješa na magnetskoj miješalici 5 minuta. Potom se ispita pH otopine. Ph je bio veći od 5, te se dodaje 3,5 mL 1M HCl i zagrijava na 50 °C i održava na toj temperaturi 10 minuta. Nakon potpunog hlađenja, Ph otopine je bio 4,96, te se pristupilo pripremi *otopine za kontakt ( ekstrakciju )1*, kako navodi EPA Test Method 1311.

#### ➤ Otopina za kontakt (ekstrakciju) 1

U odmjernu tikvicu od 1000 mL dodaje se 5,7 mL ledene octene kiseline u 500 mL Mili Q vode. Zatim se toj otopini doda 64,3 mL 1 M NaOH i razrijeđuje Mili Q vodom na volumen od 1000 mL. Provjeri se pH, koji bi trebao biti 4,93 +/- 0,05, što znači da je otopina ispravno pripremljena.

#### ➤ Stavljanje u kontakt

U kontakt se stavi 1 gram uzorka na 20 mL otopine za kontakt (ekstrakciju). Mućkanje se izvodi u plastičnim bočicama od 50 mL. Kontaktiranje se provodilo na magnetskoj mješalici na 30 okretaja u minuti, pri sobnoj temperaturi u trajanju od 18 sati.

Uzorci su potom filtrirani preko filter papira 0,45 µm, te konzervirani s HNO<sub>3</sub> ( 1:100 v/v ) i spremljeni u hladnjak na 4 °C. Koncentracija teških metala određena je pomoću ICP-MS metode.

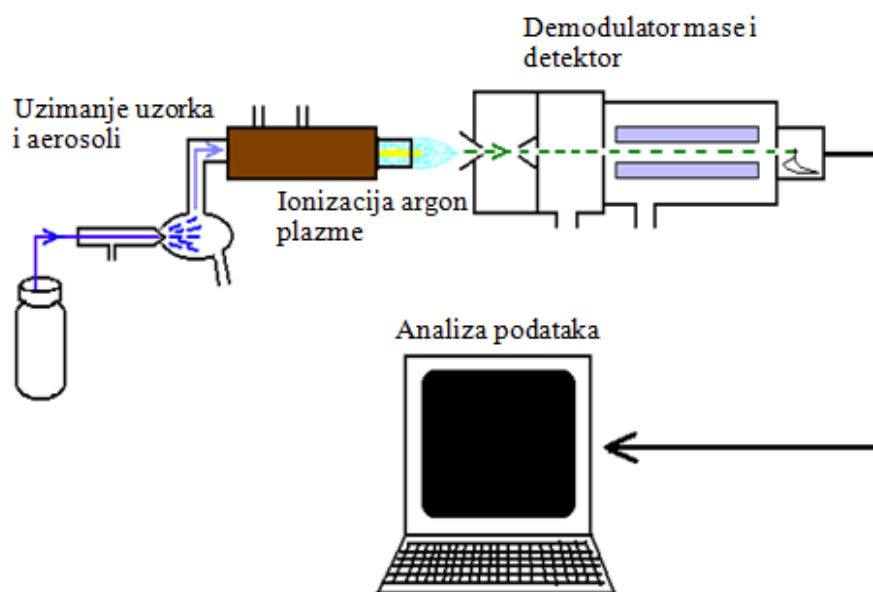
### **3.5.4.1. Određivanje koncentracije teških metala ICP-MS metodom**

Induktivno spregnuta plazma - masene spektrometrije (ICP-MS), je nesumnjivo najbrže rastuća tehnika mikroelemenata dostupana danas. Od svoje komercijalizacije 1983. godine, 3500 do 4000 ICP-MS sustava su instalirani u svijetu, obuhvaća raznoliku paletu područja primjene, uključujući okoliš, geokemiju, poluvodiče, kliničku, kemiju i metalurgiju. ICP-MS



ima jasne prednosti u svojim mnogim karakteristikama kao što su: brzina analize, granica detekcije i sposobnost određivanja izotopa.

Metoda se temelji na induktivno spregnutoj plazmi (ICP - Inductively Coupled Plasma) pomoću koje dolazi do procesa proizvodnje iona, te spektrometrije masa (MS-Mass Spectrometry), pomoću koje se detektiraju i identificiraju ioni. ICP-MS je fleksibilna tehnika koja nudi brojne prednosti u odnosu na tradicionalne tehnike za analizu elemenata, uključujući i induktivno spregnutu plazmu - atomske emisijske spektroskopije (ICP-AES) i atomske apsorpcijske spektroskopije (AAS). Za razliku od atomske apsorpcijske spektroskopije, koja može mjeriti samo jedan element u isto vrijeme, ICP-MS ima sposobnost skeniranja cijelog analitičkog spektra od litija do urana istovremeno. To omogućuje brzu obradu uzorka. Jedan od većih nedostataka ICP-MS sustava je njegova cijena, obično je duplo skuplji od ICP-OES sustava i zahtijeva vrlo stručnu osobu za rad na uređaju.



*Slika 31* : Shematski prikaz ICP-MS

ICP MS 7700, Agilent Technologies (*slika 32*), koji je upotrijebljen za mjerenje koncentracije teških metala je kvadrupolarni, koji za stvaranje plazme koristi plin argon, protoka 15 L / min. Uzorci nakon postupka izluživanja razrijeđeni su 100 puta, te je otpipetirano 0,5 ml uzorka i

dodano 5 ml  $\text{HNO}_3$  te razrijeđeno do 50 ml. Postupak kalibracije proveden je na temelju specifikacijskih limita, a koncentracije elementa izračunavaju se u samoj standardnoj otopini. Dakle, za izradu baždarnog pravca potrebno je pripremiti (slijepa proba), te standardne otopine na barem tri levela, na način da u prvoj standardnoj otopini imamo koncentraciju elementa koji želimo analizirati u iznosu od 30 % specifikacijskog limita, u drugoj standardnoj otopini 100 % specifikacijskog limita, te u trećoj 200 % specifikacijskog limita. Mjerenjem otopina nakon provedenog postupka kalibracije, instrument treba očitati unaprijed zadane (izračunate (30 % spec, 100 % spec, 200 % spec)) koncentracijske vrijednosti, te dobijemo regresijski pravac s korelacijskim koeficijentom (R) koji mora zadovoljavati uvijet  $R > 0,995$ .



*Slika 32* : Spektrometar ICP-MS

## 4. REZULTATI

### 4.1. KARAKTERIZACIJA UZORKA GLINE

#### 4.1.1. Granulometrijska analiza gline i kemijski sastav uzorka gline

Rezultati raspodjele veličine čestica gline prikazani su u *tablici 3*. Udjeli pojedinih oksida u uzorcima gline, dobiveni su klasičnom kemijskom analizom a rezultati su prikazani u *tablici 4*.

**Tablica 3** : Granulometrijska raspodjela čestica gline

Veličina čestica ; mm	Maseni udio čestica; %
< 0,063	85,50
< 0,052	16,79
< 0,036	13,62
< 0,023	9,08
< 0,013	4,54
< 0,009	3,02
< 0,007	7,57
< 0,002	4,53

**Tablica 4** : Kemijski sastav uzorka gline dobiven klasičnom kemijskom analizom

Oksidne komponente	Maseni udio u uzorku gline w; %
SiO <sub>2</sub>	64,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,80
CaO	1,55
MgO	1,67
K <sub>2</sub> O	2,43
Na <sub>2</sub> O	1,11
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,50
Corg.	0,072
Canorg.	0,105
Cl <sup>-</sup>	0,0007

#### 4.1.2. Mineraloška analiza gline

Mineraloška analiza sastava uzoraka gline provedena je u Keramik-Labor Keller HCW Ibbenbüren-Laggenbeck u Njemačkoj, a maseni udjeli mineralnih komponenti prikazani su u *tablici 5*.

**Tablica 5** : Mineraloški sastav gline

Mineralne komponente	Maseni udio u uzorku gline w; %
Kvarc	24
Montmorilonit	15
Ilit	11
Feldspat	8
Kaolinit	5,5
Dolomit	2,5
Kalcit	1,5
Muskovit	3,0

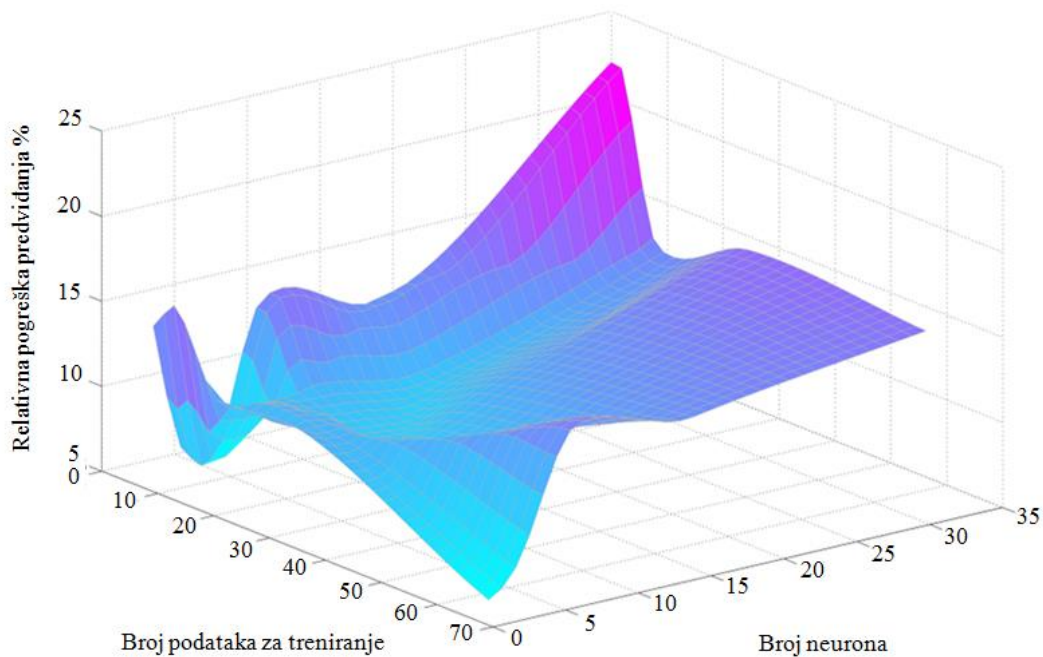
#### 4.1.3. Rezultati optimizacije kapaciteta sorpcije gline primjenom umjetne neuronske mreže

**Tablica 6** : Masa adsorbiranog kobalta

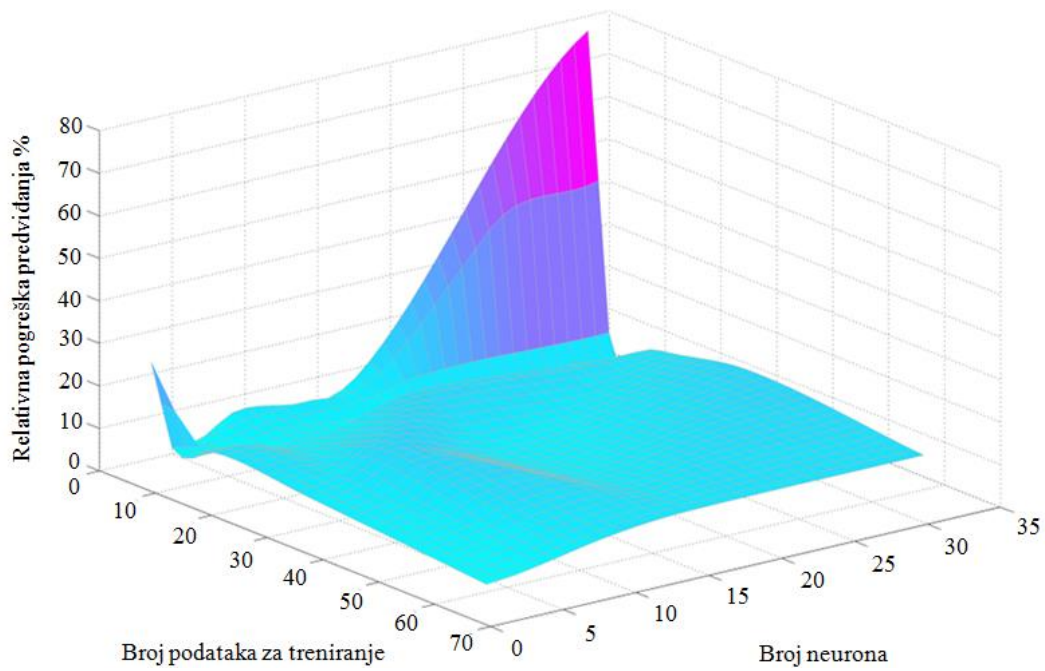
Parametar	Optimalni tretman	Bez tretmana
$P_{us}/W$	120	0
$t_{us}/\text{min}$	5	0
$P_{MW}/W$	60	0
$t_{MW}/\text{min}$	5	0
$m_s/\text{mg g}^{-1}$	3,90	3,31

U *tablici 6.* su prikazani rezultati mase adsorbiranog kobalta za optimalni tretman pomoću funkcije s više objektivnih kriterija koja je navedena u poglavlju *Metodika 3.1.5.* Također, u nastavku su prikazani trodimenzionalni grafovi primjenom dvije neuronske mreže, mreža s unaprijednom spregom (feed-forward, FF) i kaskadno unaprijedna mreža (cascade-forward, CF). Upotrijebljeno je pet različitih algoritama za obuku i to RI (inkrementalni trening s učenjem funkcije slučajnim redoslijedom, *slika 33 a)* i *33 b)*), RP (elastičan algoritam povratnog prostiranja, *slika 34 a)* i *34 b)*), OSS (one-step sekantni algoritam povratnog prostiranja, *slika 35 a)* i *35 b)*), LM (Levenberg-Marquardt algoritam prostiranja, *slika 36 a)* i *36 b)*) i BR (Bayesian algoritam reguliranja s povratnim prostiranjem, *slika 37 a)* i *37 b)*).

a)

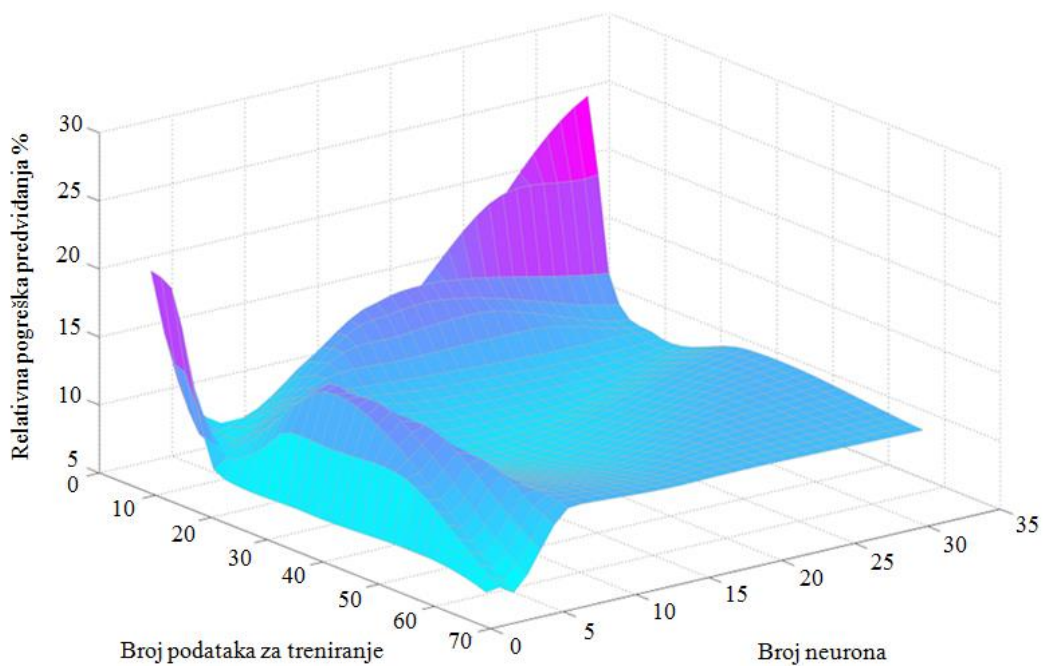


b)

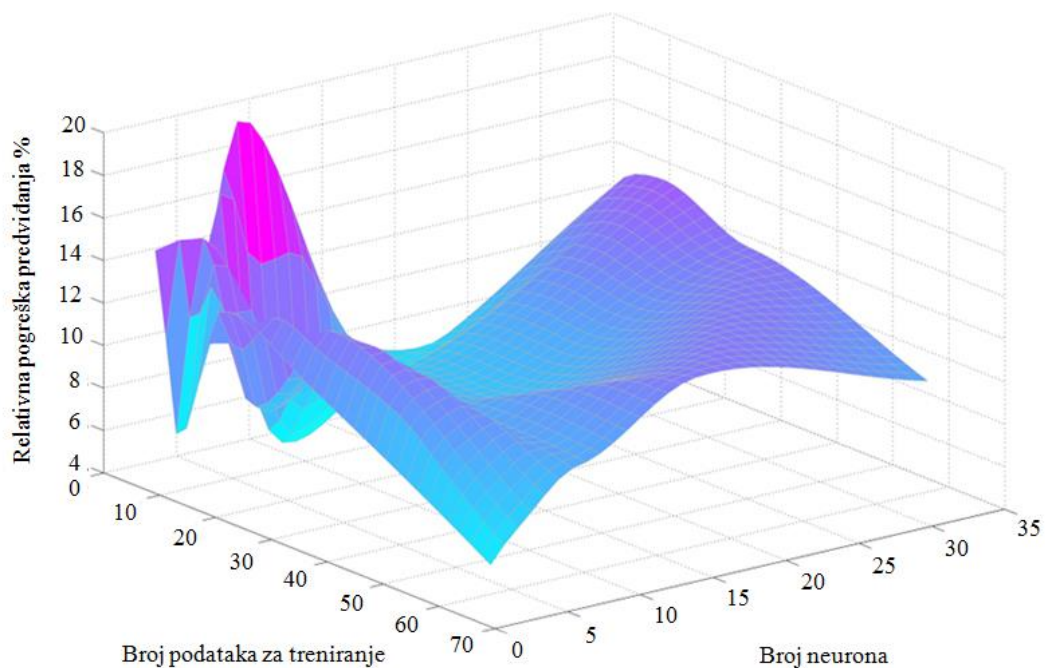


*Slika 33:* Razvoj umjetne neuronske mreže aktivacijom modela pomoću nasumično inkrementalnog algoritma učenja, a) FF mrežom, b) CF mrežom.

a)

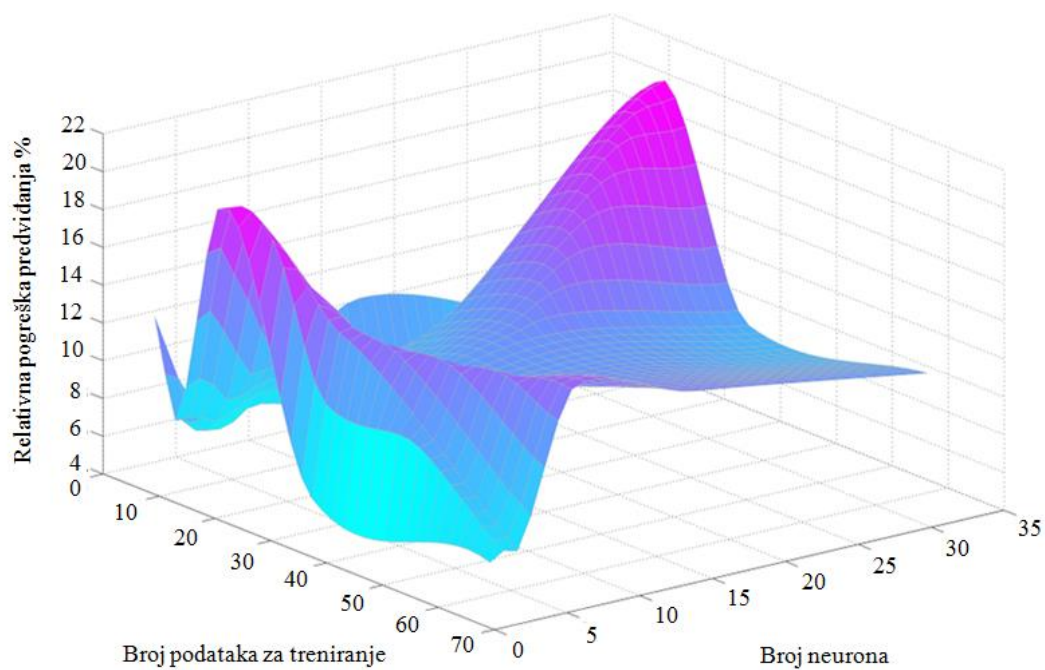


b)



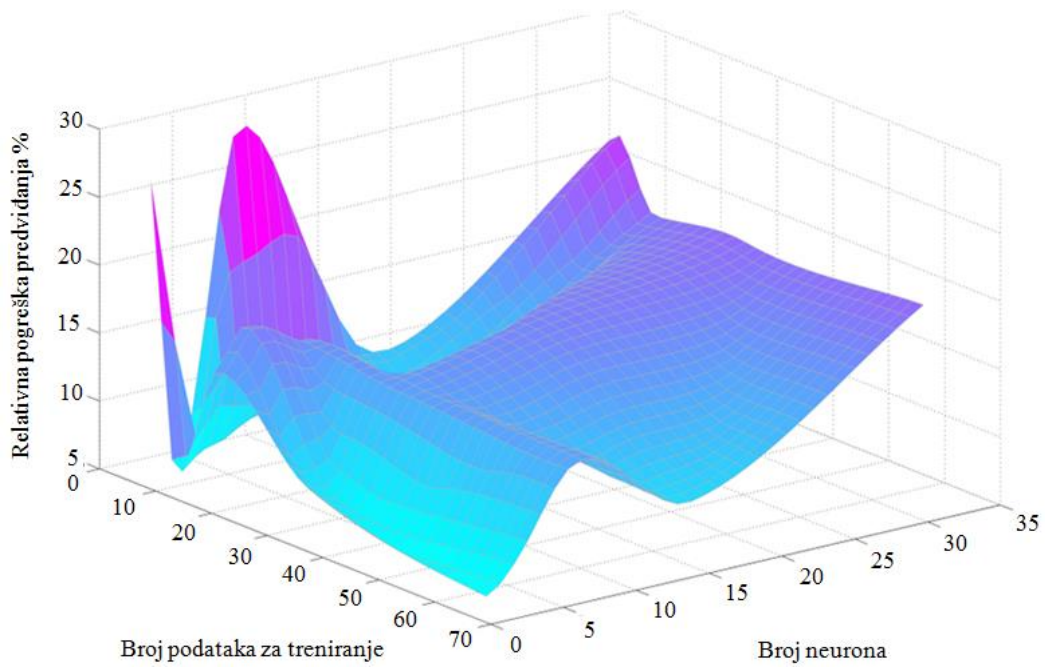
*Slika 34:* Razvoj umjetne neuronske mreže aktivacije modela pomoću elastičnog algoritma s povratnim prostiranjem, a) FF mrežom, b) CF mrežom.

a)



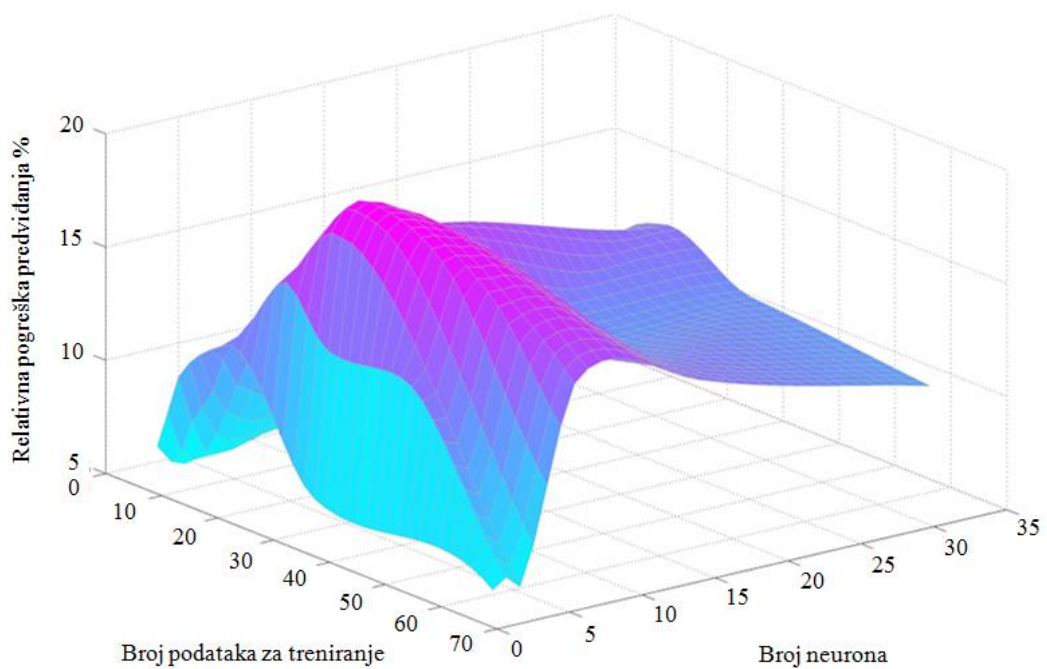


b)

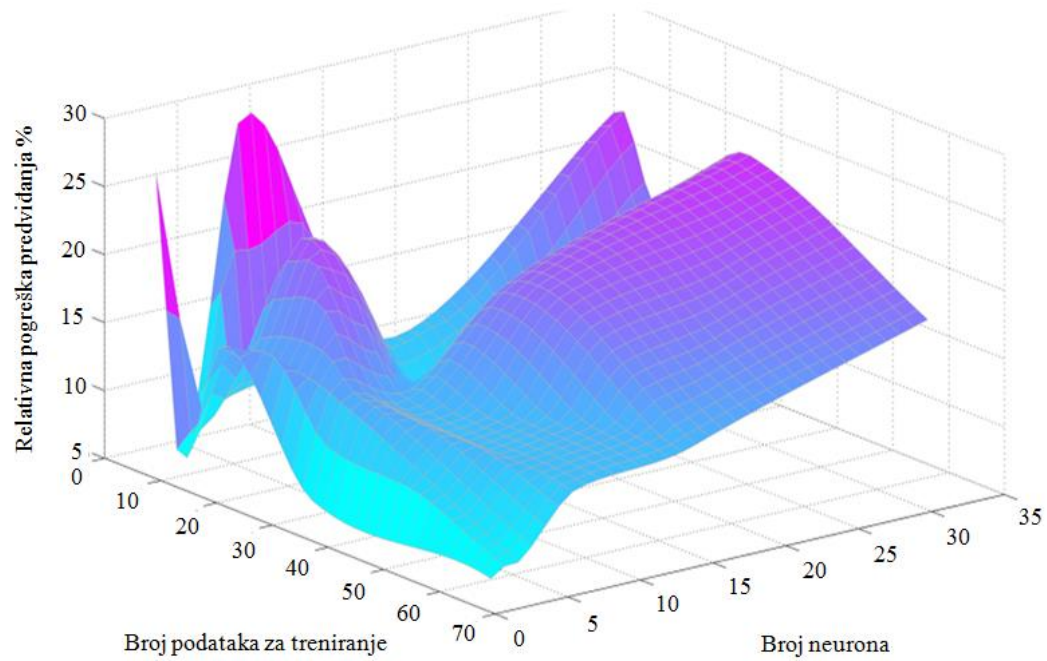


*Slika 35:* Razvoj umjetne neuronske mreže aktivacije modela pomoću one-step sekantnog algoritma povratnog prostiranja, a) FF mrežom, b) CF mrežom.

a)

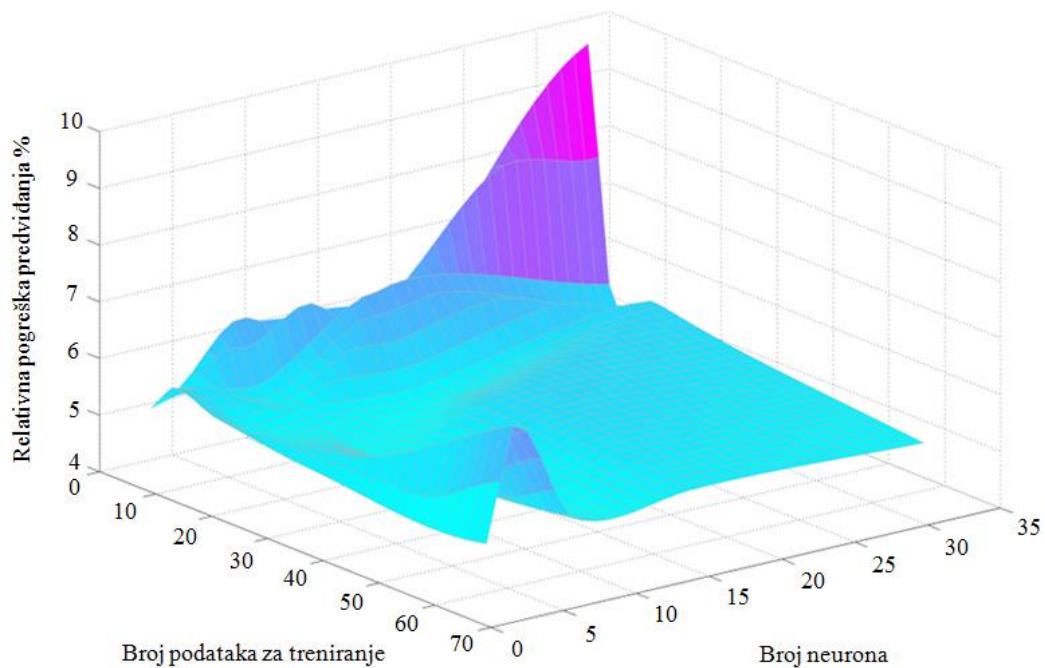


b)

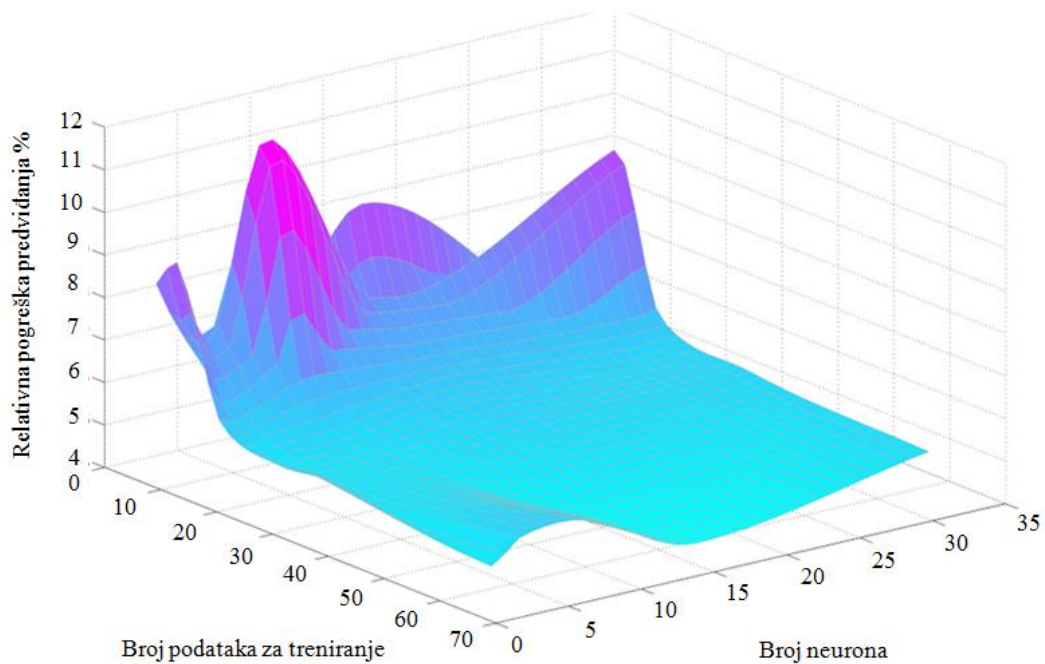


**Slika 36:** Razvoj umjetne neuronske mreže aktivacije modela pomoću Levenberg-Marquardt povratnog prostiranja, a) FF mrežom, b) CF mrežom.

a)



b)

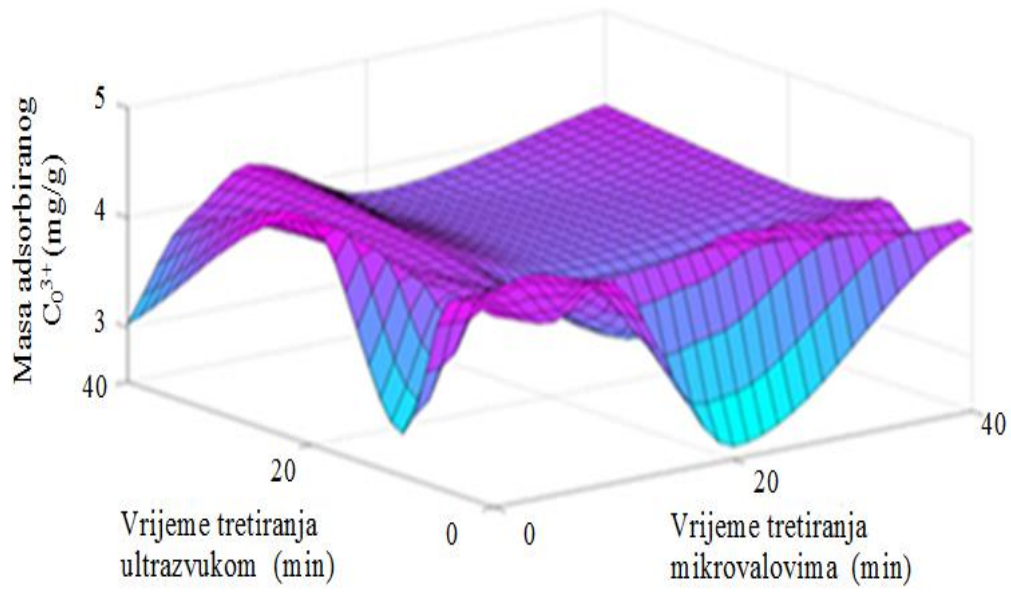


*Slika 37:* Razvoj umjetne neuronske mreže aktivacije modela pomoću Bayesian algoritma s povratnim prostiranjem.

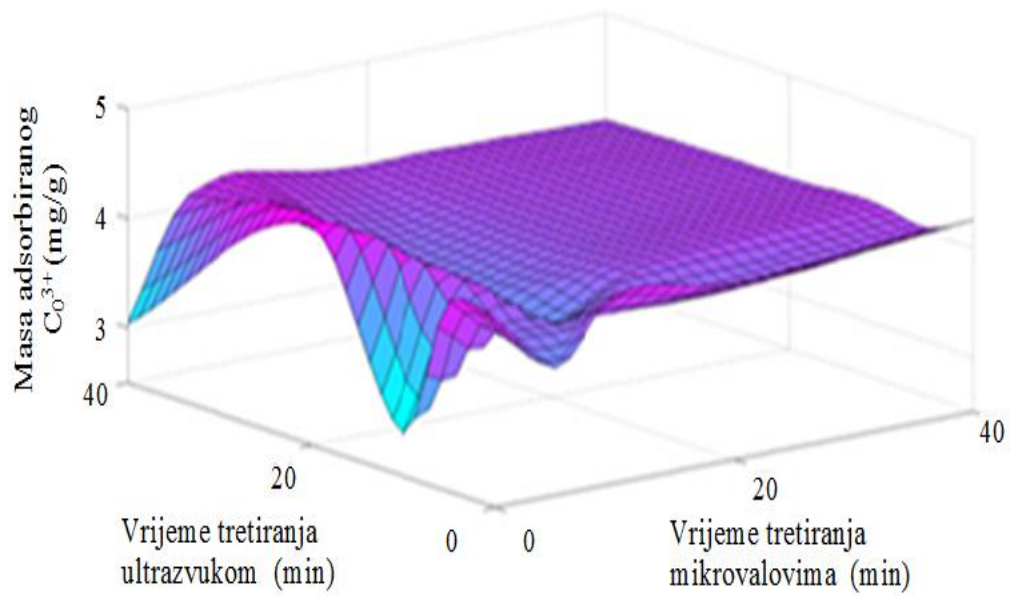
#### 4.1.4. Utjecaj ultrazvučnog i mikrovalnog zračenja na ionsko izmjenjivačka svojstva gline

Prema navedenom eksperimentalnom dizajnu tretirano je 166 uzoraka gline ultrazvukom i mikrovalovima, navedenim snagama u različitim vremenima, (opisano u poglavlju *Metodika* 3.2.1.) kako bi se ustanovila kolika je sposobnost gline ilovače u razmijeni iona. U tu svrhu upotrebljena je Co-heksamini metoda. Rezultati ovisnosti mase adsorbiranog kobalta o vremenu tretiranja mikrovalovima i ultrazvukom pri različitim snagama prikazano je *slikama* 38, 39 i 40.

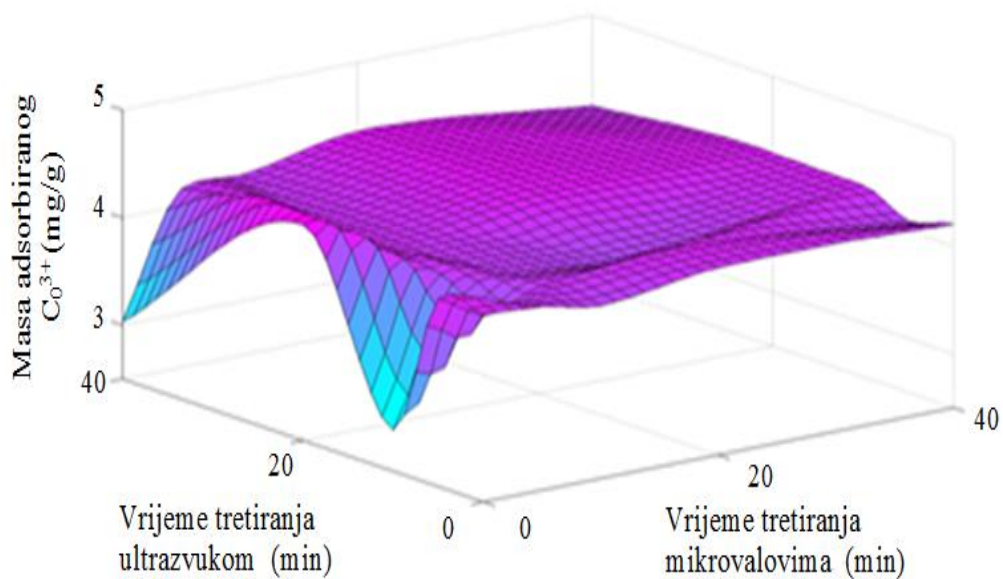
a)



b)

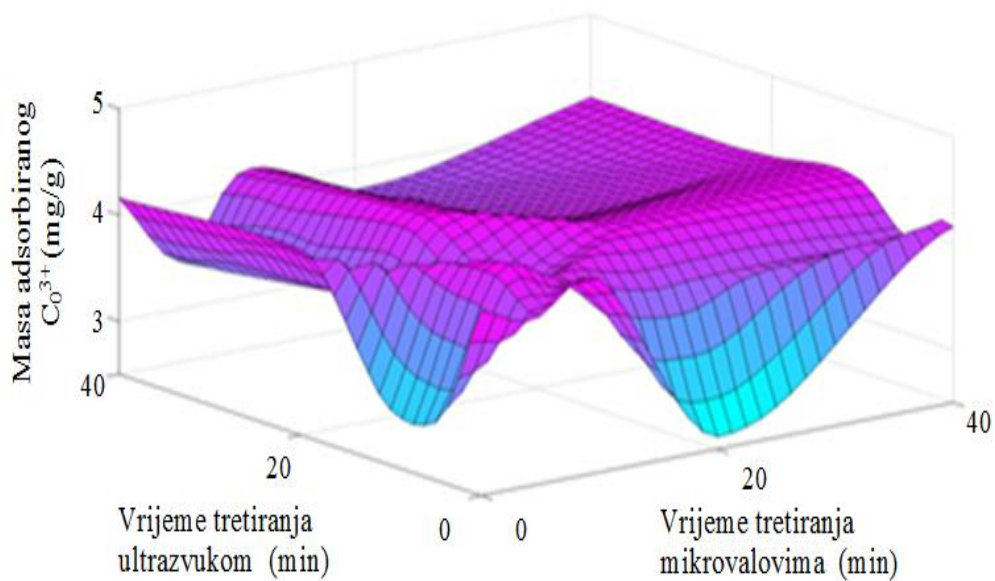


c)



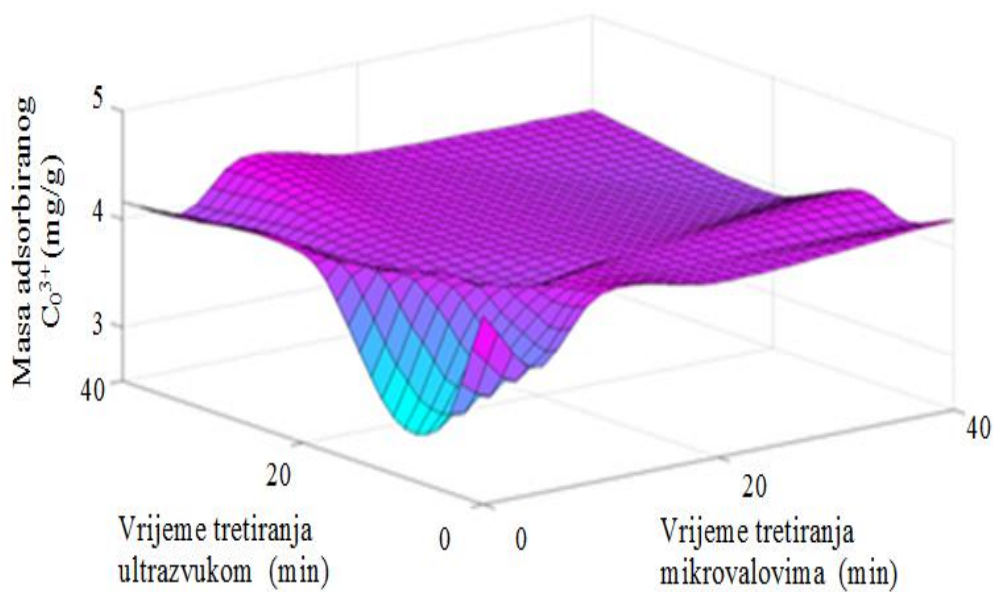
**Slika 38:** Ovisnost mase adsorbiranog kobalta o vremenu obrade gline pri snazi ultrazvuka 240 W, te snazi mikrovalova a) 150 W, b) 300 W, c) 600 W.

a)

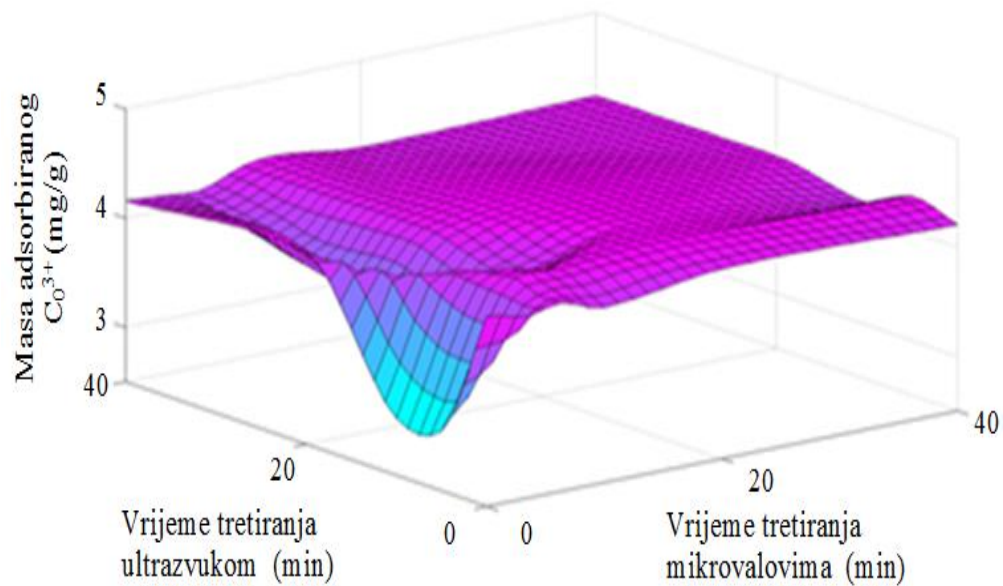




b)

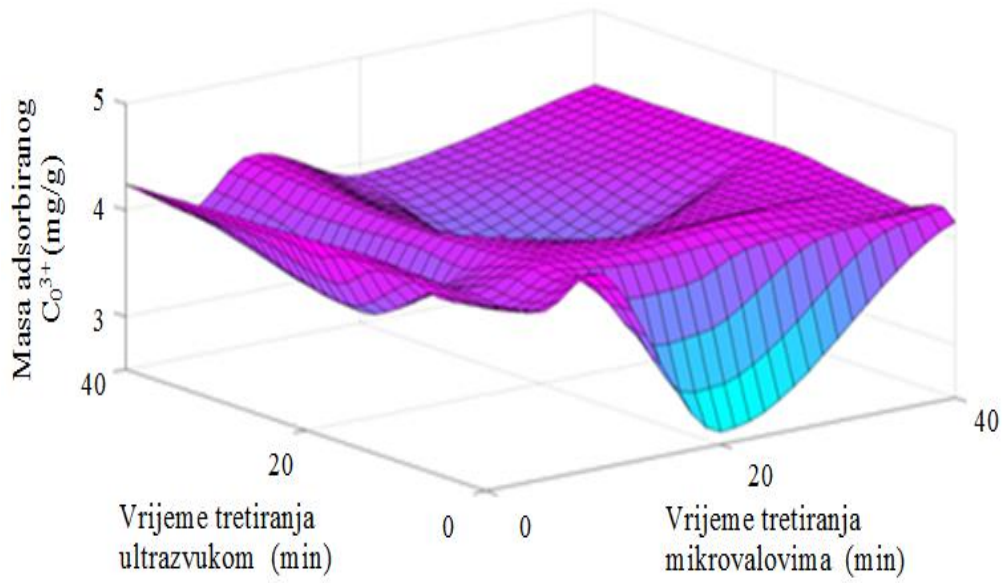


c)

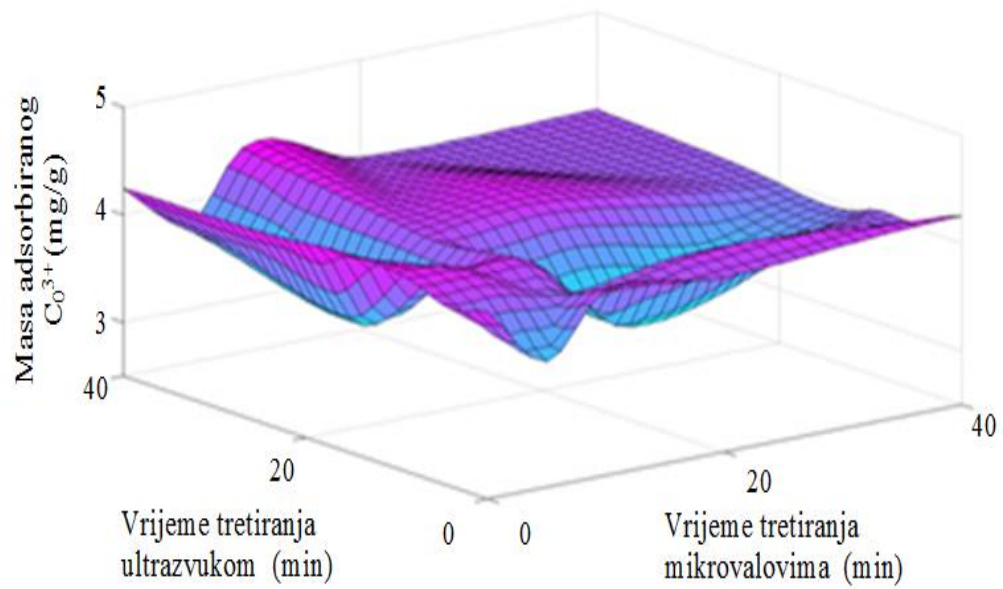


**Slika 39:** Ovisnost mase adsorbiranog kobalta o vremenu obrade gline pri snazi ultrazvuka 600 W, te snazi mikrovalova a) 150 W, b) 300 W i c) 600 W.

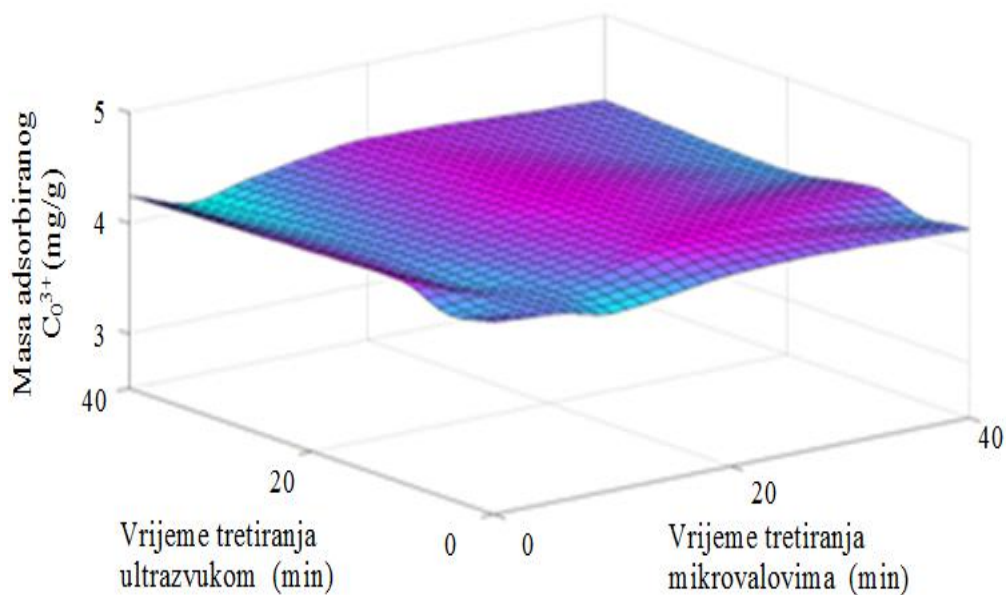
a)



b)



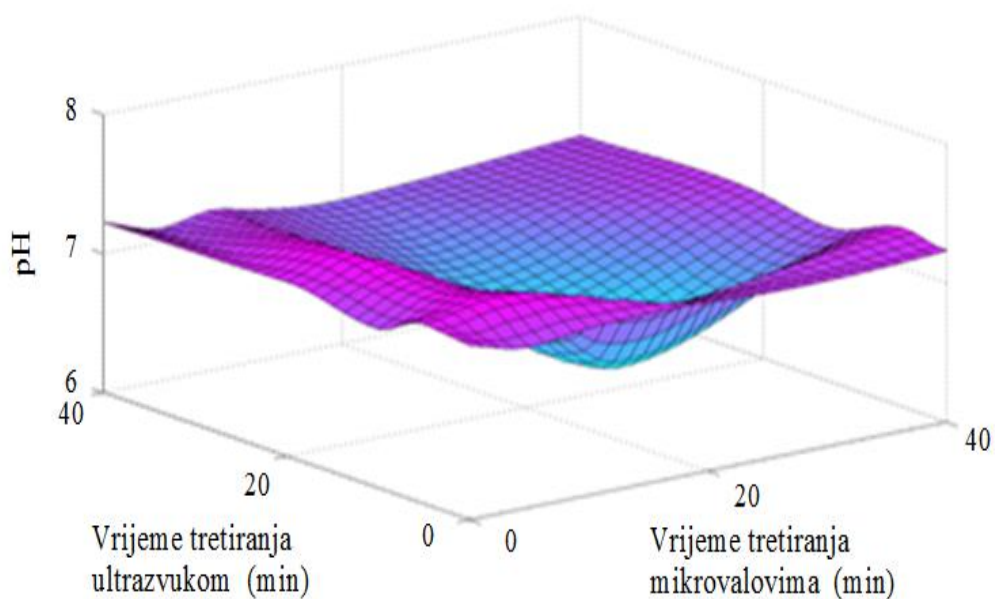
c)



**Slika 40:** Ovisnost mase adsorbiranog kobalta o vremenu obrade gline pri snazi ultrazvuka 1200 W, te snazi mikrovalova a) 150 W, b) 300 W, c) 600 W.

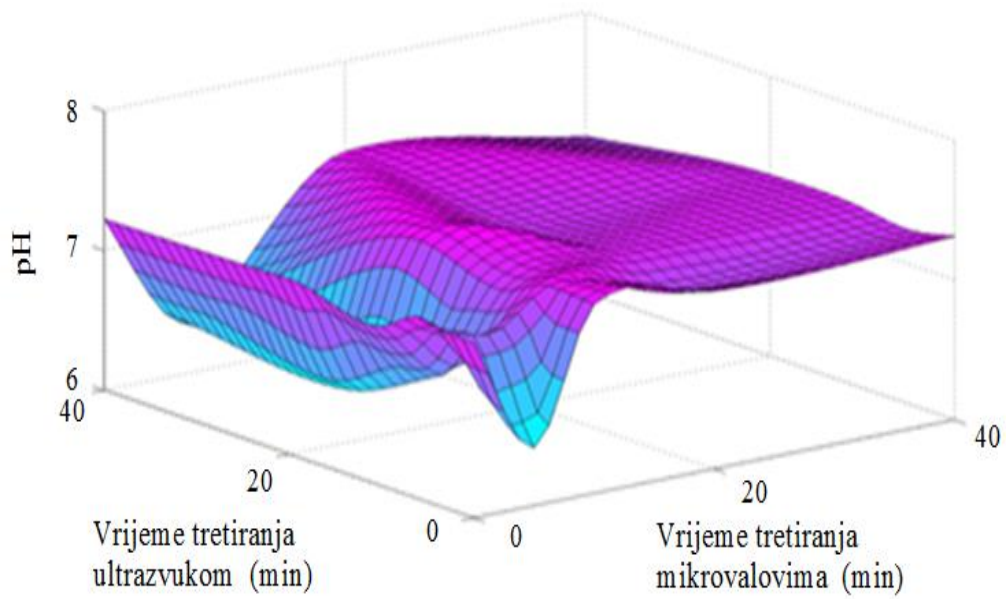
#### 4.1.5. Utjecaj pH otopine o masi adsorbiranog kobalta

a)

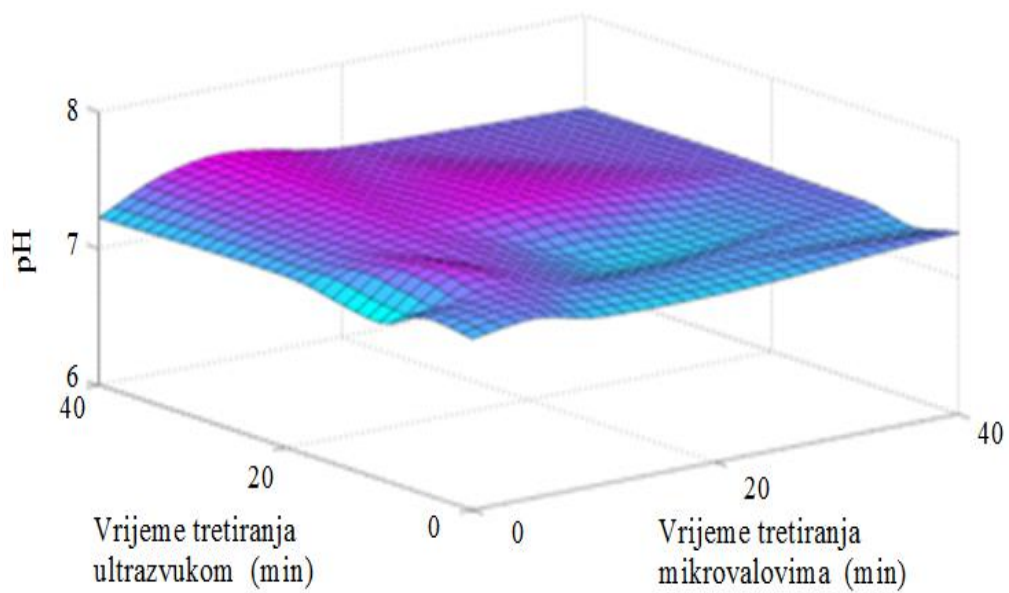




b)

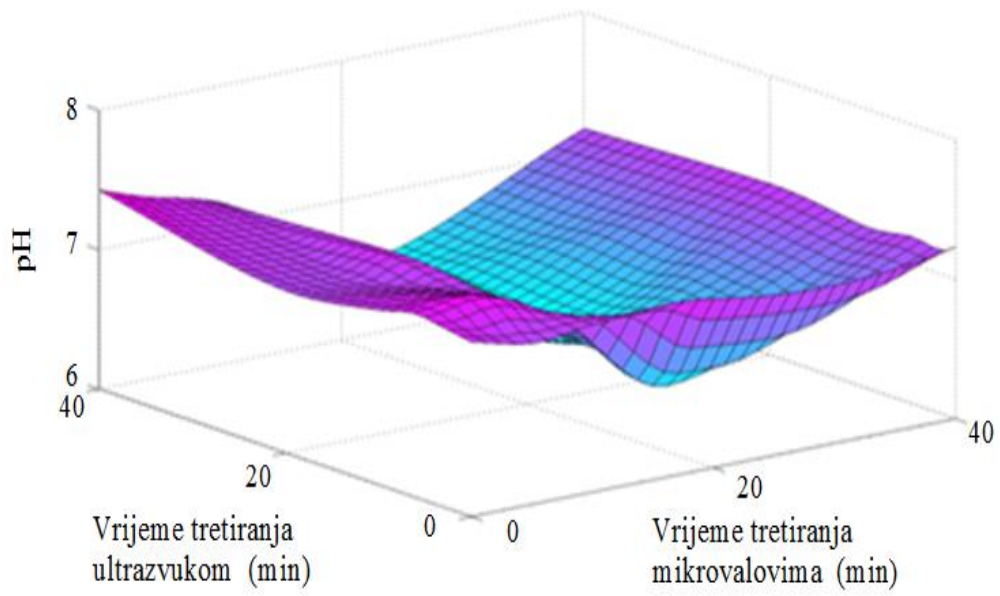


c)

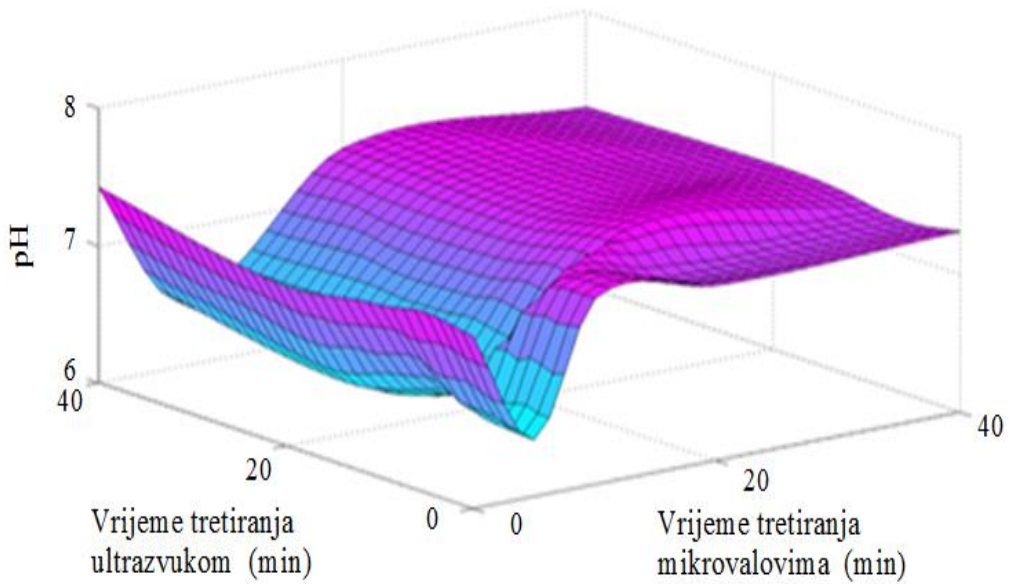


**Slika 41:** Ovisnost pH vrijednosti o vremenu obrade gline pri snazi ultrazvuka 240 W te snazi mikrovalova a) 150 W, b) 300 W, c) 600 W.

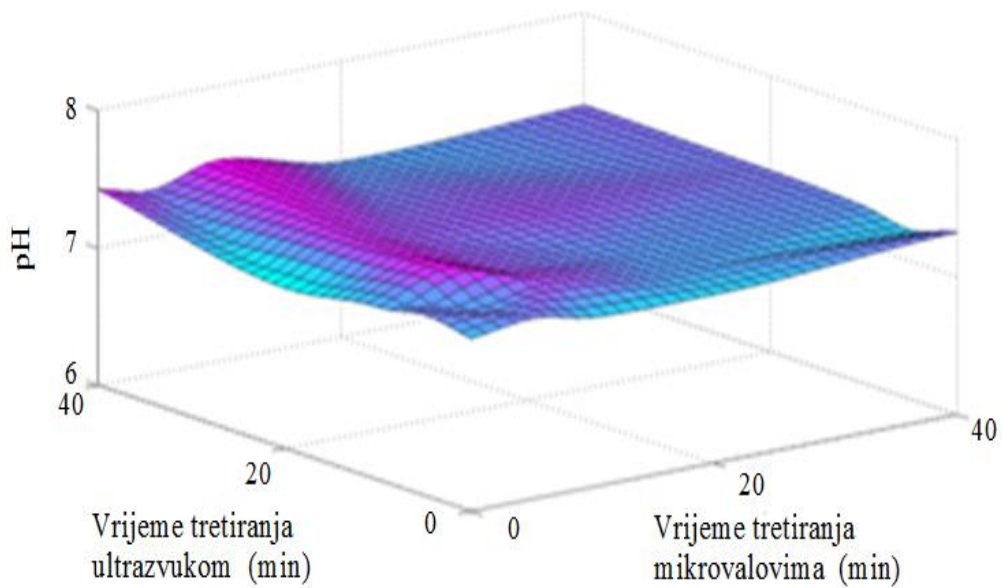
a)



b)

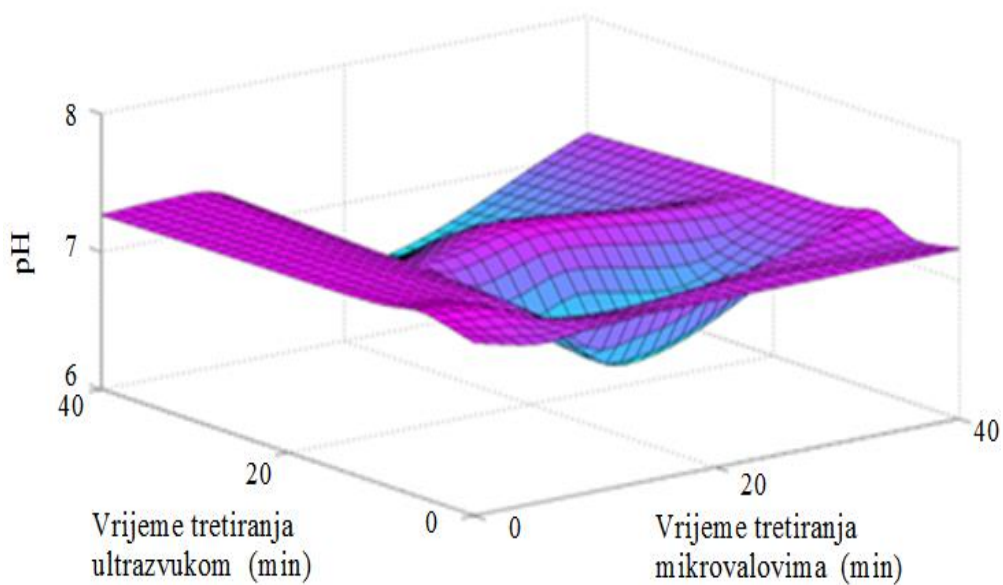


c)

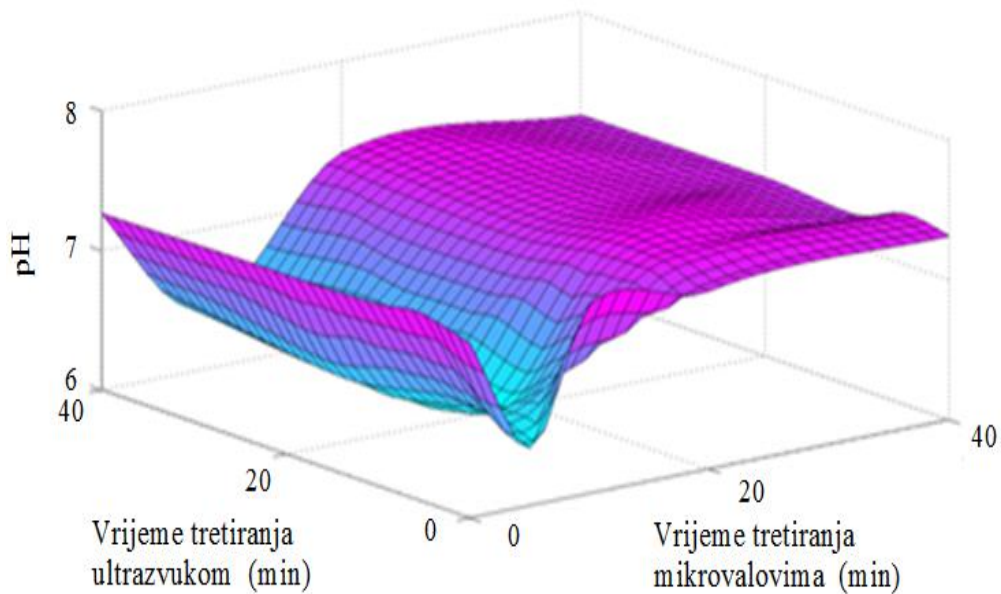


**Slika 42:** Ovisnost pH vrijednosti o vremenu obrade gline pri snazi ultrazvuka 600 W te snazi mikrovalova a) 150 W, b) 300 W, c) 600 W.

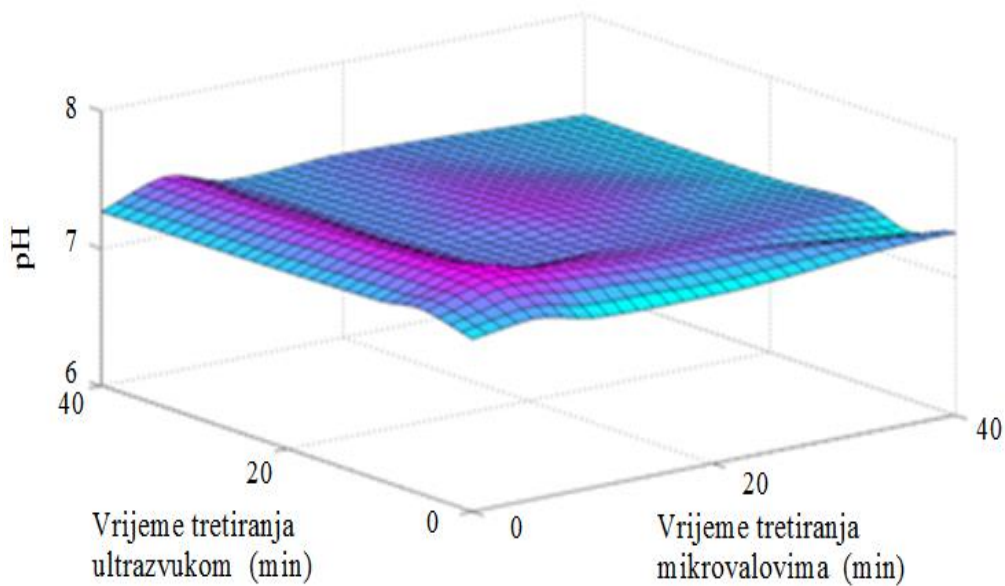
a)



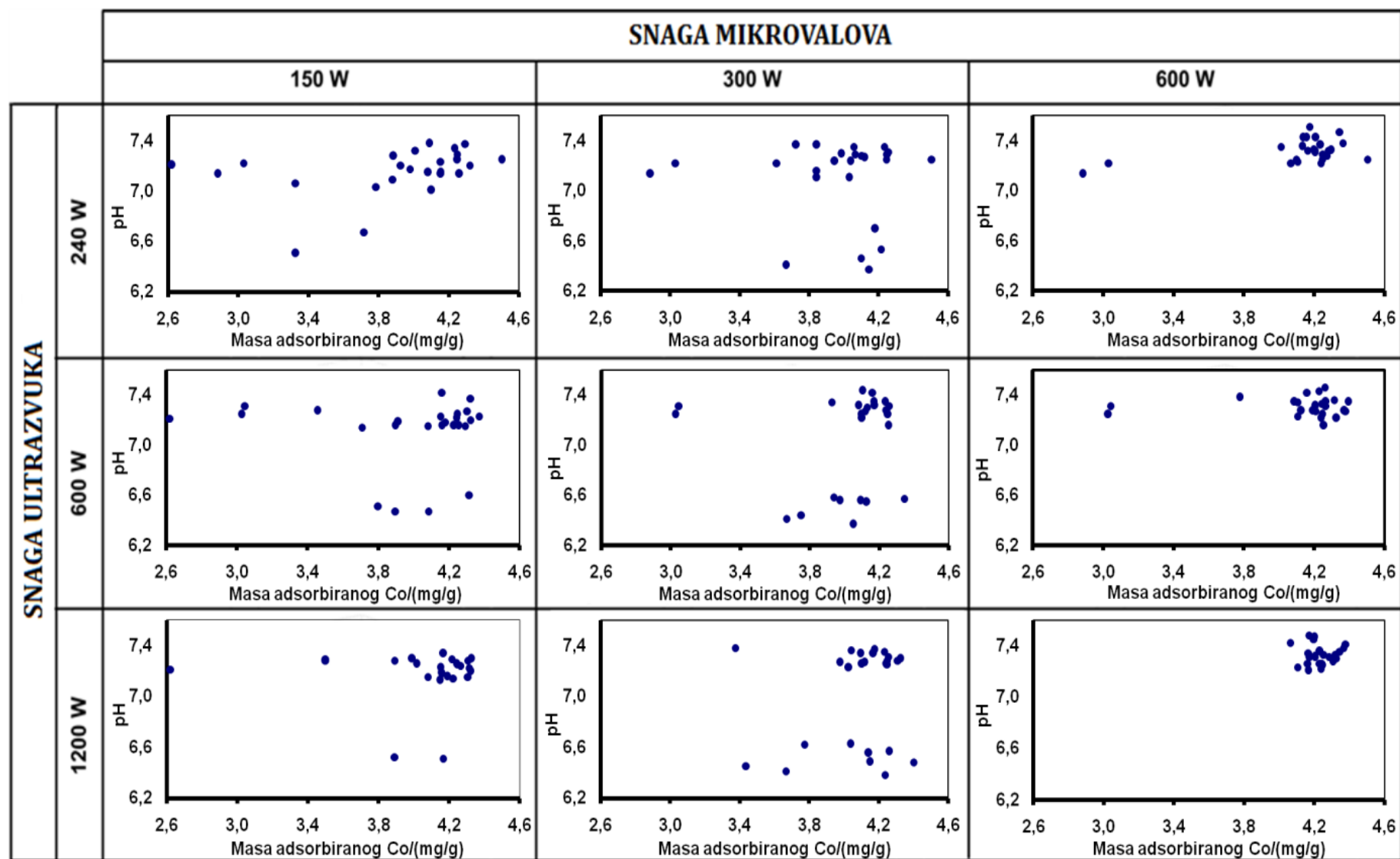
b)



c)



**Slika 43:** Ovisnost pH vrijednosti o vremenu obrade gline pri snazi ultrazvuka 1200 W te snazi mikrovalova a) 150 W, b) 300 W, c) 600 W.



Slika 44: Prikaz ovisnosti pH otopine o masi adsorbiranog kobalta

## 4.2. KARAKTERIZACIJA DEHIDRIRANOG MULJA

### 4.2.1. Kemijska analiza dehidriranog mulja

Kemijska analiza sirovog stabiliziranog mulja (*tablica 8*) i prisutnost oksida u toplinski obrađenom mulju na 300 °C (*tablica 7*) ispitana je u akreditiranom Laboratoriju za tlo i otpad, Zavoda za javno zdravstvo „dr. Andrija Štampar“ Zagreb, Hrvatska. *Slike 45 do 50* prikazuju fizičke promjene dehidriranog mulja djelovanjem temperatura od 300, 500, 700, 900 i 1050 °C.

**Tablica 7:** Prisutnost oksida u uzorku mulja sušenog na 300°C

Komponenta	Maseni udio u uzorku w; %
SiO <sub>2</sub>	42,27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,50
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,96
CaO	2,80
MgO	1,20
K <sub>2</sub> O	0,960

**Tablica 8:** Prisutnost teških metala i opasnih organskih spojeva u dehidriranom mulju

Naziv analize	Metoda	Mjerna jedinica	Rezultat	MDK
pH	HRN EN 12176:2005		7,8	
Suha tvar	HRN EN 12176:2005	%	20	
Ukupni dušik	HRN ISO 1871:1999 modificirana	% mase s.t.	5,60	
Ukupni fosfor (P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	HRN EN 14672:2008	% mase s.t.	0,50	
Ukupni organski ugljik TOC	HRN EN 13137:2005	% mase s.t.	16,1	
Cr	HRN EN 13657:2008	mg kg <sup>-1</sup> s.t.	22,4	500
Cu	HRN EN 13657:2008	mg kg <sup>-1</sup> s.t.	58,7	600
Zn	HRN EN 13657:2008	mg kg <sup>-1</sup> s.t.	420	2000
Ni	HRN EN 13657:2008	mg kg <sup>-1</sup> s.t.	25	80
Pb	HRN EN 13657:2008	mg kg <sup>-1</sup> s.t.	31	500
Cd	HRN EN 13657:2008	mg kg <sup>-1</sup> s.t.	0,40	5
Hg	HRN EN 13657:2008	mg kg <sup>-1</sup> s.t.	0,42	5
Sadržaj polikloriranih dibenzodioksina /dibenzofurana (PCDD/PCDF)	EPA 8280	ngTCDDekvival. kg <sup>-1</sup> s.t.	< 100	100





*Slika 45:* Prikaz sirovog dehidriranog mulja ( tzv. kolača )



*Slika 46:* Prikaz dehidriranog mulja izloženog temperaturi od 300°C





*Slika 47:* Prikaz dehidriranog mulja izloženog temperaturi od 500 °C



*Slika 48:* Prikaz dehidriranog mulja izloženog temperaturi od 700 °C



*Slika 49:* Prikaz dehidriranog mulja izloženog temperaturi od 900 °C

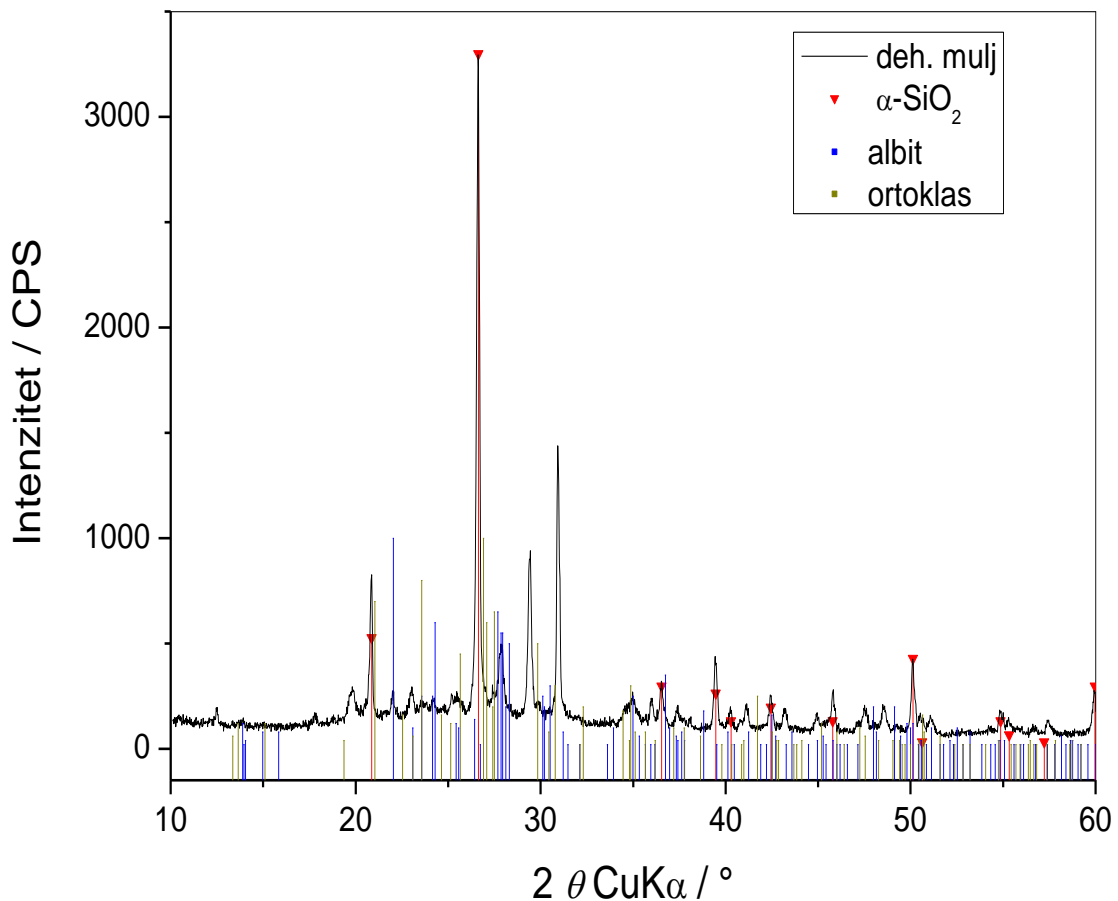


*Slika 50:* Prikaz dehidriranog mulja izloženog temperaturi od 1050°C

#### 4.2.2. Kvalitativni mineraloški sastav sušenog dehidriranog mulja

Kvalitativni mineraloški sastav uzoraka dehidriranog i sušenog kanalizacionog mulja (300 °C) određen je analizom spepara dobivenih difrakcijskom analizom praškastih uzoraka. Mjerenja su provedena na difraktometru Shimadzu-6000 (Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Zagreb, Hrvatska), a uvjeti mjerenja bili su sljedeći:

- brzina snimanja: 2° /min
- napon renevske cijevi: 40,0 kV
- jakost struje: 30,0 mA
- vrijeme integracije 0,6 s



*Slika 51:* Difrakcijski spektar sušenog kanalizacionog mulja na 300 °C

### 4.3. KARAKTERIZACIJA GRANITA

#### 4.3.1. Fizikalno- mehanička svojstva granita

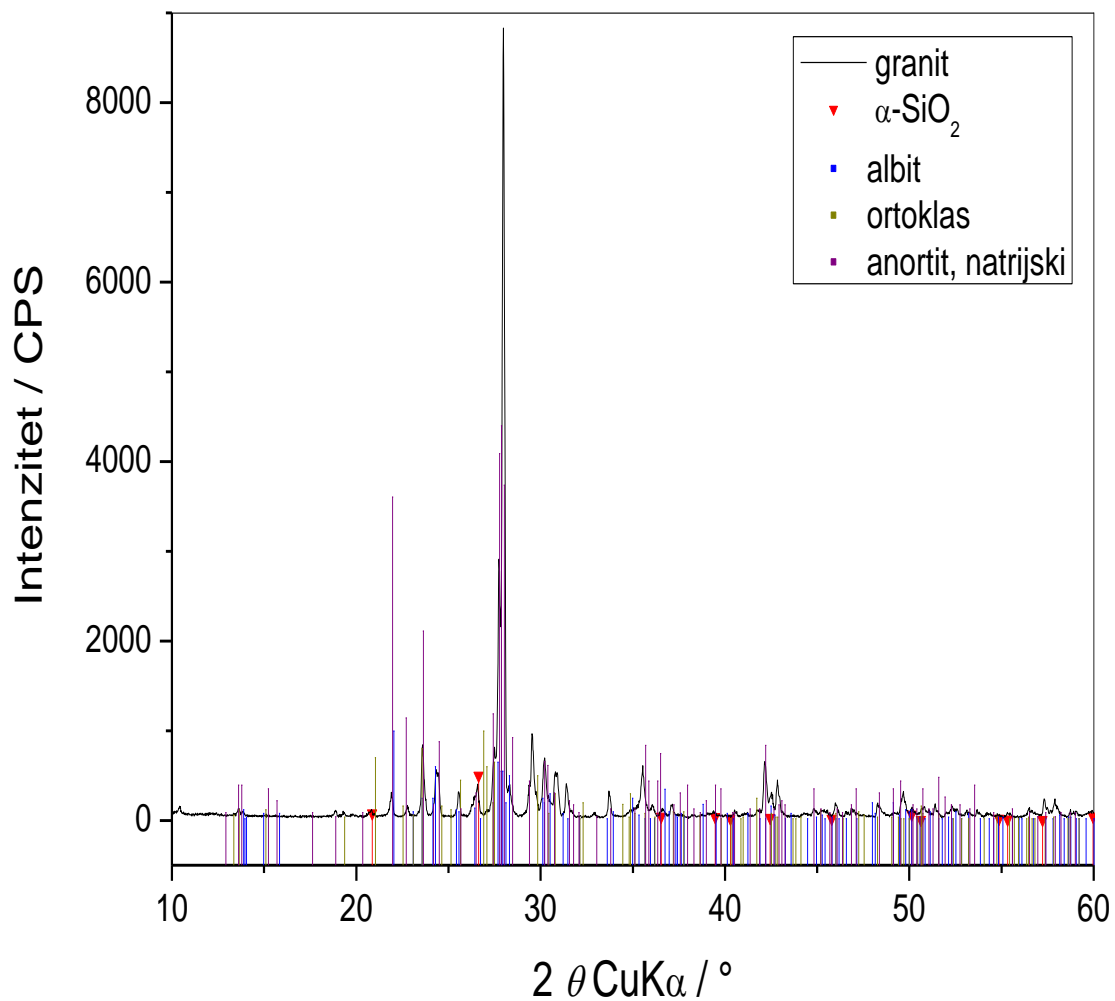
Karakteristična svojstva granita crna Impala upotrijebljen u ovom radu prikazani su u *tablici 9*.

**Tablica 9** : Fizičko-mehanička svojstva granita crna Impala

Parametar	Uzorak granita
Čvrstoća na tlak [MN/ m <sup>2</sup> ]	237,7
Otpornost na habanje cm <sup>3</sup> / 50 cm <sup>2</sup>	8,4
Upijanje vode mas %	0,09
Gustoća t /m <sup>3</sup>	2,965
Prostorna masa t /m <sup>3</sup>	2,949
Stupanj gustoće	0,995
Poroznost vol %	0,5
Tvrdoća po Mohsu	3

### 4.3.2. Kvalitativni mineraloški sastav uzoraka granita

Kvalitativni mineraloški sastav uzoraka granita crna Impala, određen je analizom spekara dobivenih difrakcijskom analizom praškastih uzoraka (XRD). Mjerenja su provedena na difraktometru Shimadzu XRD-6000, uz primjenu  $\text{CuK}\alpha$  zračenja. Difrakcijski spektar uzorka granita prikazan je na *slici 64*.



*Slika 52:* Difrakcijski spektar uzorka granita

#### 4.4. EKSPERIMENTALNI DIZAJN ZA IZRADU OPEKE

Varijacije masenog udjela gline, kanalizacijskog mulja, pijeska i granita prikazani su eksperimentalnim dizajnom u *tablicama 10 i 11*. Radi lakšeg snalaženja uzorci su podijeljeni u dvije serije, stoga će se u nastavku rada i prikaza rezultata koristiti termini prva i druga serija. Prvu seriju čine uzorci sastava glina, kanalizacijski mulj i pijesak, a drugu seriju glina, kanalizacijski mulj i granit. S svaki uzorak iz svake serije izložen je temperaturama od 900 °C, 1000 °C i 1050 °C.

Na *slici 53* prikazane su ispečene opeke prve i druge serije uzoraka prema navedenom eksperimentalnom dizajnu.



**Slika 53:** Prikaz ispečenih kompozitnih opeka serije I i II prema eksperimentalnom dizajnu.

**Tablica 10** : Eksperimentalni dizajn serije I; sastava: glina+mulj+pijesak

Oznaka uzorka	GLINA		MULJ		PIJESAK	
	%	grama	%	grama	%	grama
A <sub>1</sub>	60	60	40	40	0	0
A <sub>2</sub>	60	60	35	35	5	5
A <sub>3</sub>	60	60	30	30	10	10
A <sub>4</sub>	60	60	25	25	15	15
A <sub>5</sub>	60	60	20	20	20	20
A <sub>6</sub>	60	60	15	15	25	25
A <sub>7</sub>	60	60	10	10	30	30
A <sub>8</sub>	60	60	5	5	35	35
B <sub>1</sub>	70	70	30	30	0	0
B <sub>2</sub>	70	70	25	25	5	5
B <sub>3</sub>	70	70	20	20	10	10
B <sub>4</sub>	70	70	15	15	15	15
B <sub>5</sub>	70	70	10	10	20	20
B <sub>6</sub>	70	70	5	5	25	25
B <sub>7</sub>	70	70	0	0	30	30
C <sub>1</sub>	80	80	20	20	0	0
C <sub>2</sub>	80	80	15	15	5	5
C <sub>3</sub>	80	80	10	10	10	10
C <sub>4</sub>	80	80	5	5	15	15
C <sub>5</sub>	80	80	0	0	20	20



**Tablica 11** : Eksperimentalni dizajn serije II; sastava: glina+mulj+granit

	<b>GLINA</b>		<b>MULJ</b>		<b>GRANIT</b>	
Oznaka uzorka	%	grama	%	grama	%	grama
D <sub>1</sub>	60	60	40	40	0	0
D <sub>2</sub>	60	60	35	35	5	5
D <sub>3</sub>	60	60	30	30	10	10
D <sub>4</sub>	60	60	25	25	15	15
D <sub>5</sub>	60	60	20	20	20	20
D <sub>6</sub>	60	60	15	15	25	25
D <sub>7</sub>	60	60	10	10	30	30
D <sub>8</sub>	60	60	5	5	35	35
E <sub>1</sub>	70	70	30	30	0	0
E <sub>2</sub>	70	70	25	25	5	5
E <sub>3</sub>	70	70	20	20	10	10
E <sub>4</sub>	70	70	15	15	15	15
E <sub>5</sub>	70	70	10	10	20	20
E <sub>6</sub>	70	70	5	5	25	25
E <sub>7</sub>	70	70	0	0	30	30
F <sub>1</sub>	80	80	20	20	0	0
F <sub>2</sub>	80	80	15	15	5	5
F <sub>3</sub>	80	80	10	10	10	10
F <sub>4</sub>	80	80	5	5	15	15
F <sub>5</sub>	80	80	0	0	20	20



## 4.5. REZULTATI ISPITIVANJA SVOJSTAVA OPEKE

### 4.5.1. Ispitivanje kompozitne opeke serije I prema eksperimentalnom dizajnu

Rezultati prikazuju promjenu udjela gline, mulja i pijeska u ovisnosti o temperaturama sinteriranja. Ispitivani su sljedeći parametri: gustoća, ukupno linearno skupljanje, adsorpcija vode, čvrstoća na savijanje i ispiranje teških metala.

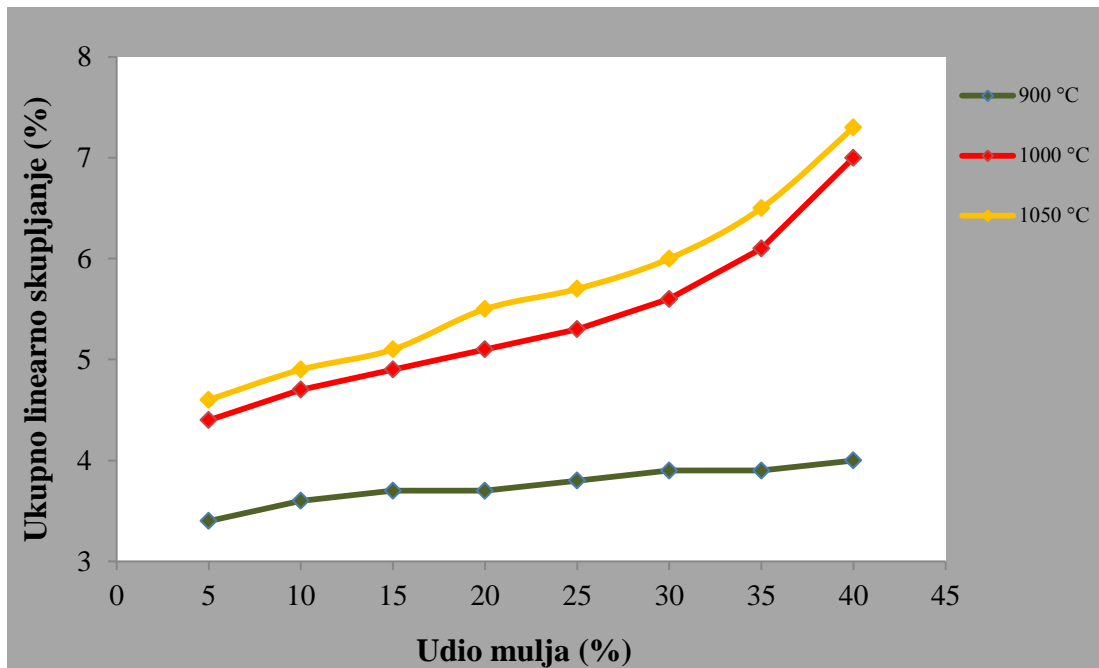
#### 4.5.1.1. Gustoća kompozitnih opeka

Gustoća opeka izračunata je iz mase ispečene kompozitne opeke i volumena, za svaki pojedini uzorak, a rezultati su prikazani u *tablici 12*.

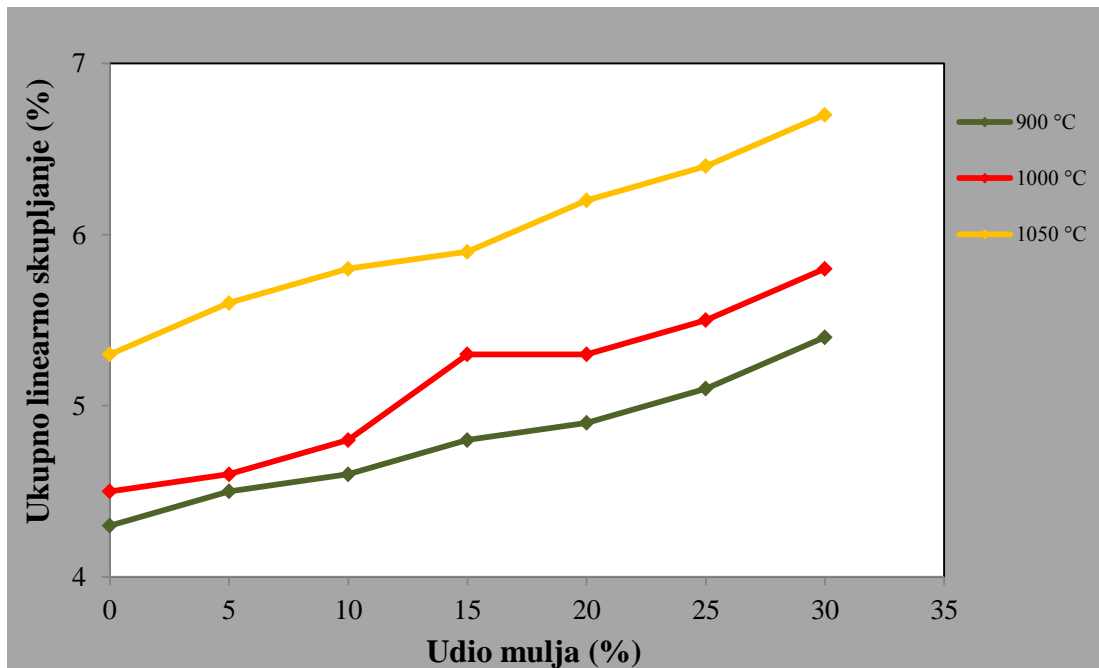
**Tablica 12** : Gustoća proizvedenih opeka serije I. - glina, mulj i pijesak

Udio gline (%)	Udio mulja (%)	Gustoća (g/cm <sup>3</sup> )		
		900 °C	1000 °C	1050 °C
60%	40	1,2230	1,3300	1,2750
	35	1,2830	1,3800	1,3010
	30	1,2990	1,4100	1,4420
	25	1,3900	1,4430	1,4510
	20	1,5020	1,5400	1,4910
	15	1,5660	1,5900	1,5898
	10	1,6700	1,7600	1,6770
	5	1,8050	1,8670	1,7770
70%	30	1,3950	1,3738	1,4260
	25	1,4660	1,4841	1,4741
	20	1,5210	1,5440	1,5690
	15	1,6140	1,6180	1,6751
	10	1,6670	1,6961	1,7012
	5	1,7790	1,7811	1,7861
	0	1,8730	1,8997	1,9180
80%	20	1,5141	1,5460	1,5491
	15	1,6101	1,6161	1,6340
	10	2,0870	1,7172	1,7362
	5	1,7330	1,7440	1,7969
	0	1,8681	1,9060	1,9319

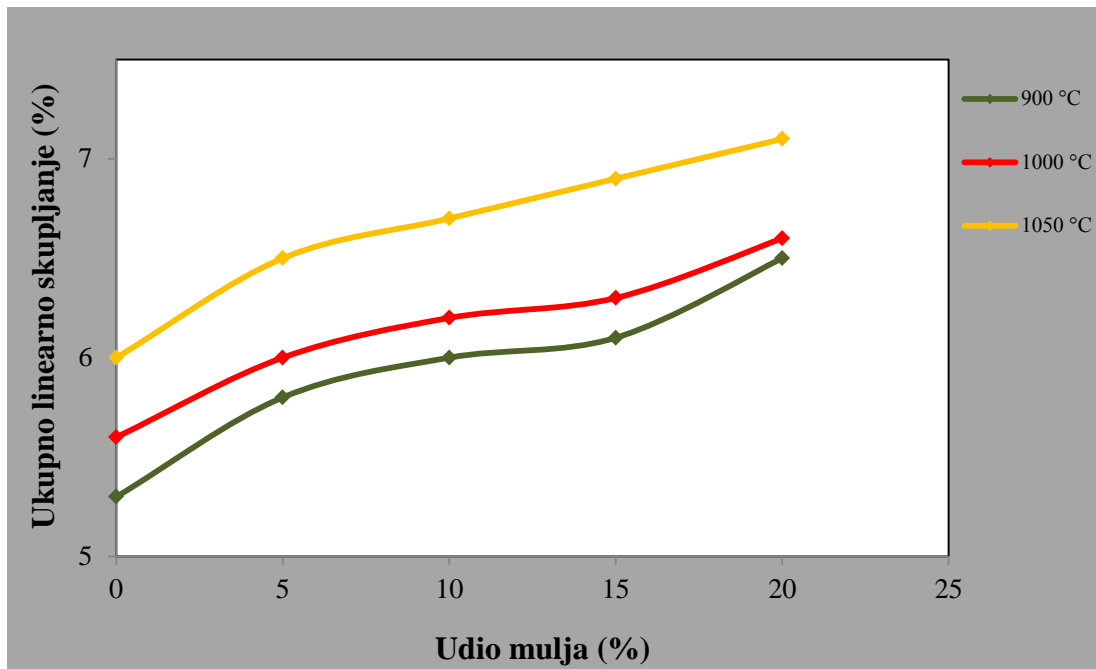
#### 4.5.1.2. Ispitivanje ukupnog linearnog skupljanja kompozitnih opeka



*Slika 54:* Grafički prikaz ukupnog linearnog skupljanja ovisno o različitim udjelima mulja, s 60% gline, pri temperaturama pečenja 900 °C, 1000 °C i 1050 °C.

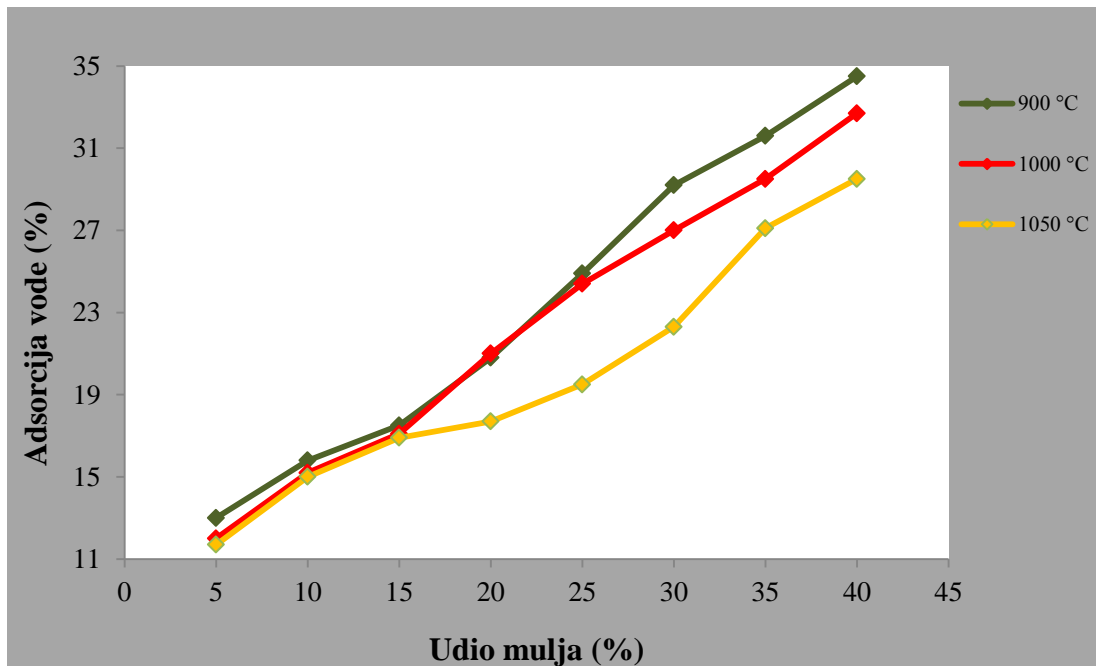


*Slika 55:* Grafički prikaz ukupnog linearnog skupljanja ovisno o različitim udjelima mulja, s 70% gline, pri temperaturama pečenja 900 °C, 1000 °C i 1050 °C.

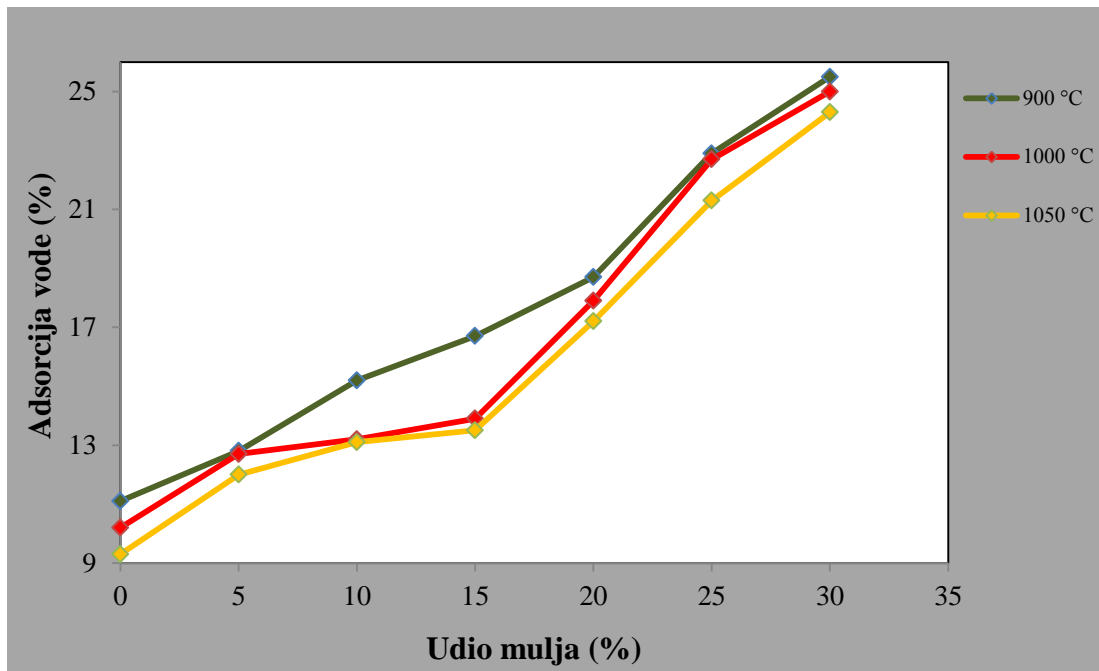


*Slika 56:* Grafički prikaz ukupnog linearnog skupljanja ovisno o različitim udjelima mulja, s 80% gline, pri temperaturama pečenja 900 °C, 1000 °C i 1050 °C.

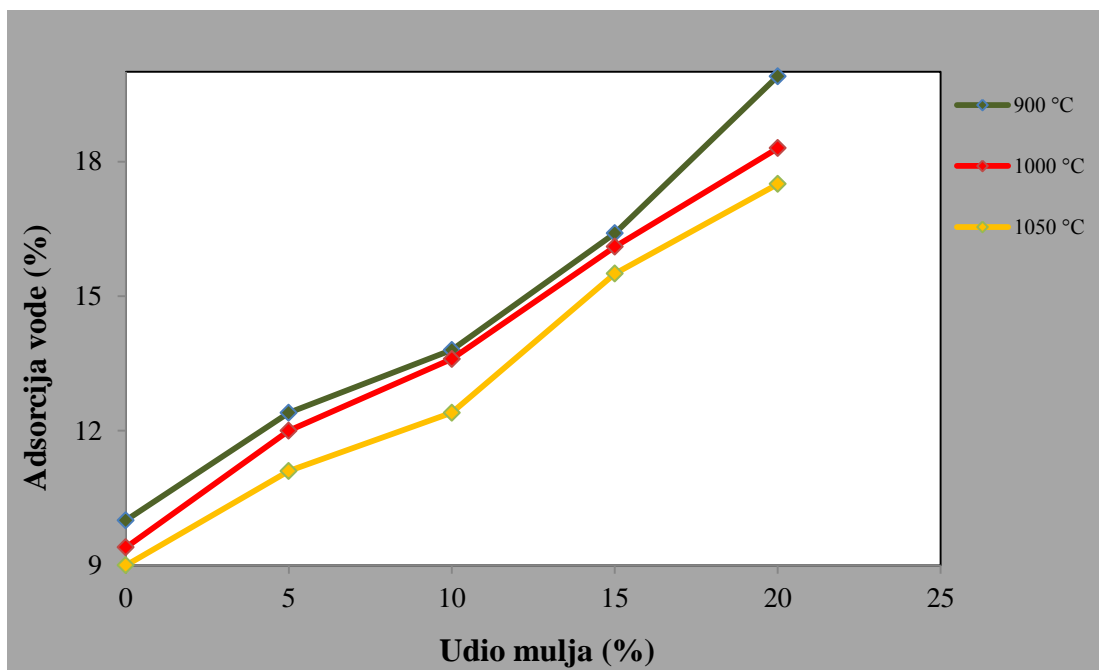
#### 4.5.1.3. Adsorpcijska svojstva kompozitnih opeka



*Slika 57:* Grafički prikaz ovisnost adsorpcije vode o različitim udjelima mulja, s 60% gline, pri temperaturama pečenja 900 °C, 1000 °C i 1050 °C.

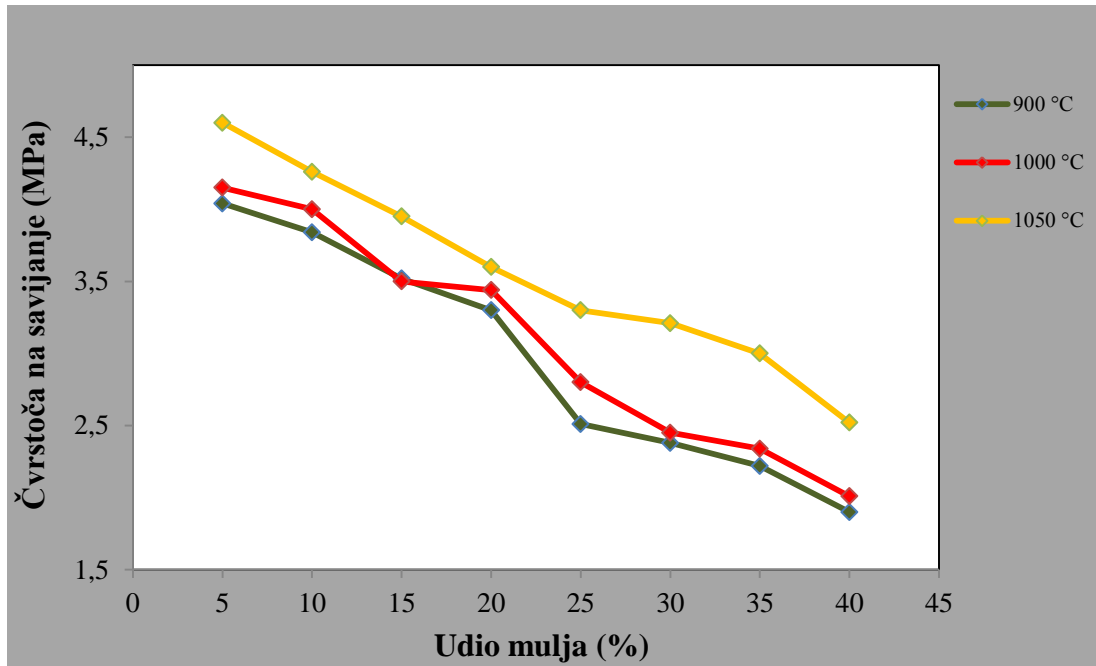


*Slika 58:* Grafički prikaz adsorpcije vode ovisno o različitim udjelima mulja, s 70% gline, pri temperaturama pečenja 900 °C, 1000 °C i 1050 °C.

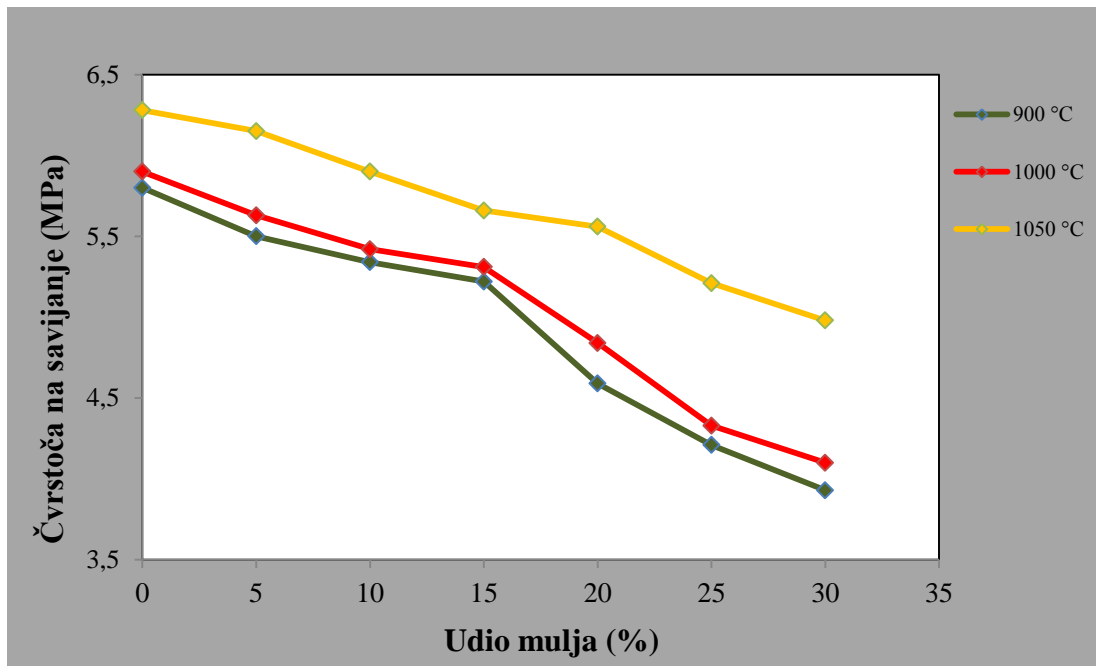


*Slika 59:* Grafički prikaz adsorpcije vode ovisno o različitim udjelima mulja, s 80% gline, pri temperaturama pečenja 900 °C, 1000 °C i 1050 °C.

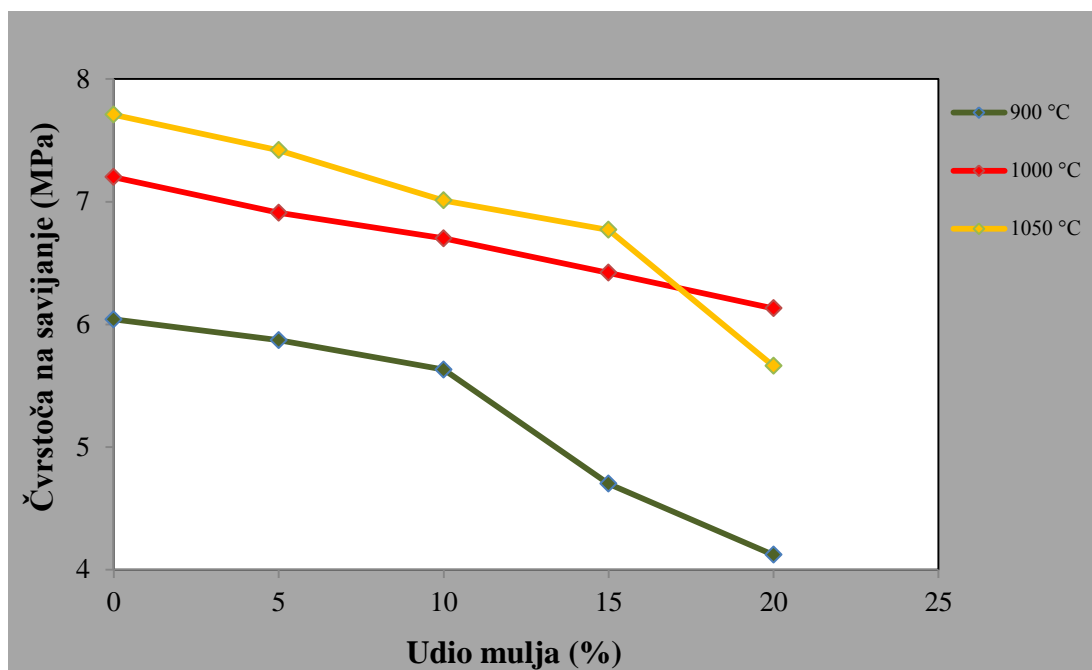
#### 4.5.1.4. Ispitivanje čvrstoće na savijanje kompozitnih opeka



*Slika 60:* Grafički prikaz savojne čvrstoće ovisno o različitim udjelima mulja, s 60% gline, pri temperaturama pečenja 900 °C, 1000 °C i 1050 °C.



*Slika 61:* Grafički prikaz savojne čvrstoće ovisno o različitim udjelima mulja, s 70% gline, pri temperaturama pečenja 900 °C, 1000 °C i 1050 °C.



*Slika 62:* Grafički prikaz savojne čvrstoće ovisno o različitim udjelima mulja, s 80% gline, pri temperaturama pečenja 900 °C, 1000 °C i 1050 °C.

#### 4.5.2. Ispitivanje kompozitnih opeka serije II prema eksperimentalnom dizajnu

Rezultati prikazuju promjenu udjela gline, mulja i granita u ovisnosti o temperaturama sinteriranja. Rezultati prikazuju promjenu u gustoći, ukupnom linearnom skupljanju, adsorpciji vode i čvrstoći na savijanje.

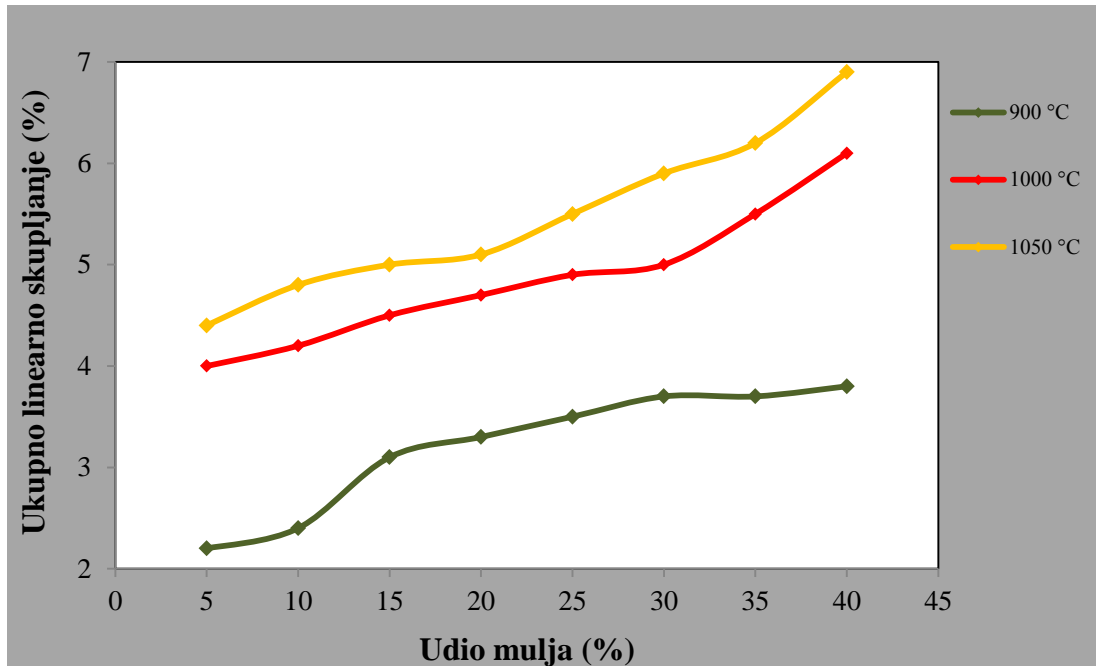
##### 4.5.2.1. Gustoća kompozitnih opeka serije II

Gustoća opeka izračunata je iz mase ispečene kompozitne opeke i volumena, za svaki pojedini uzorak, prema formuli  $\rho = m/V$ , a rezultati su prikazani u *tablici 13*.

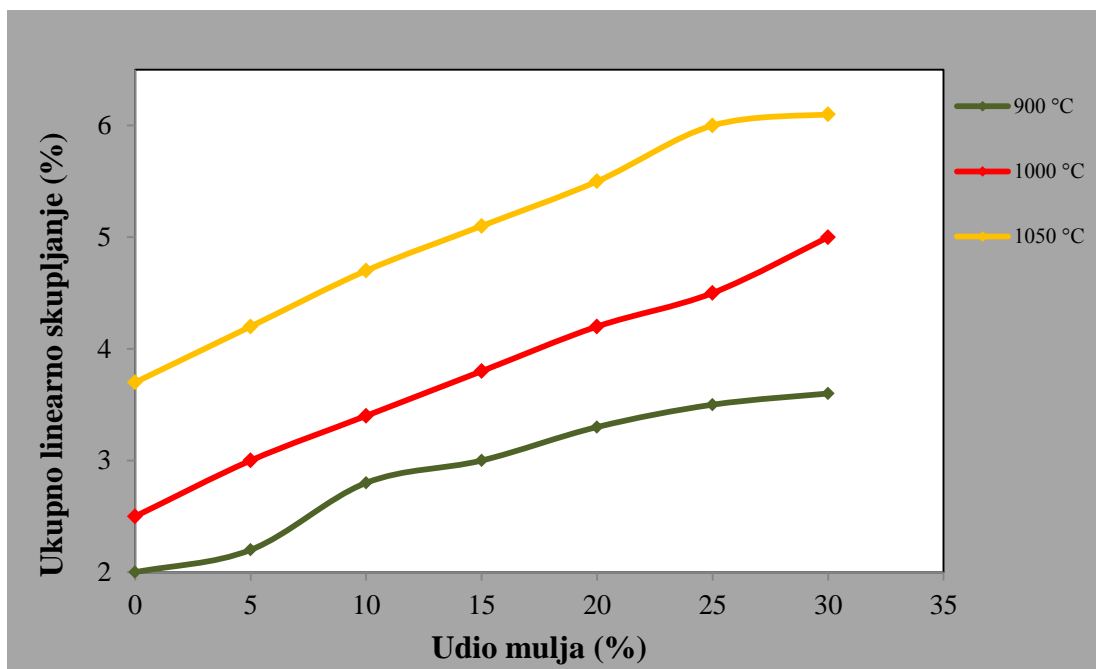
**Tablica 13:** Gustoća proizvedenih opeka serije II - glina, mulj i granit

Udio gline (%)	Udio mulja (%)	Gustoća (g/cm <sup>3</sup> )		
		900 °C	1000 °C	1050 °C
<b>60%</b>	40	1,3883	1,3738	1,3044
	35	1,4083	1,3771	1,3622
	30	1,4300	1,4054	1,4363
	25	1,4533	1,4783	1,4884
	20	1,5842	1,5902	1,6025
	15	1,6250	1,6000	1,6441
	10	1,7643	1,7442	1,7552
	5	1,8692	1,8875	1,8730
<b>70%</b>	30	1,4880	1,4228	1,5112
	25	1,5661	1,5160	1,5452
	20	1,6332	1,5941	1,6104
	15	1,7354	1,6361	1,6893
	10	1,8131	1,7393	1,7514
	5	1,9474	1,8422	1,8263
	0	2,0064	1,9567	1,9665
<b>80%</b>	20	1,5034	1,5542	1,5550
	15	1,6071	1,6342	1,6592
	10	1,6870	1,7388	1,7691
	5	1,7903	1,8413	1,8516
	0	2,0000	1,9225	1,9467

#### 4.5.2.2. Ispitivanje ukupnog linearnog skupljanja kompozitnih opeka

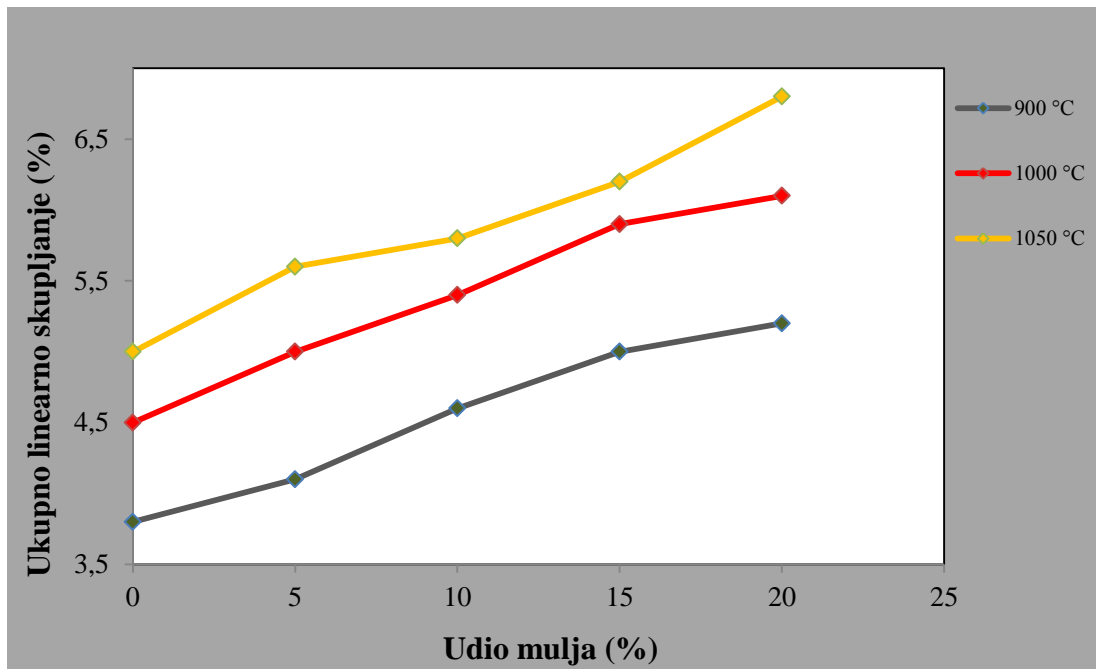


*Slika 63:* Grafički prikaz ukupnog linearnog skupljanja ovisno o različitim udjelima mulja, s 60% gline, pri temperaturama pečenja 900 °C, 1000 °C i 1050 °C.



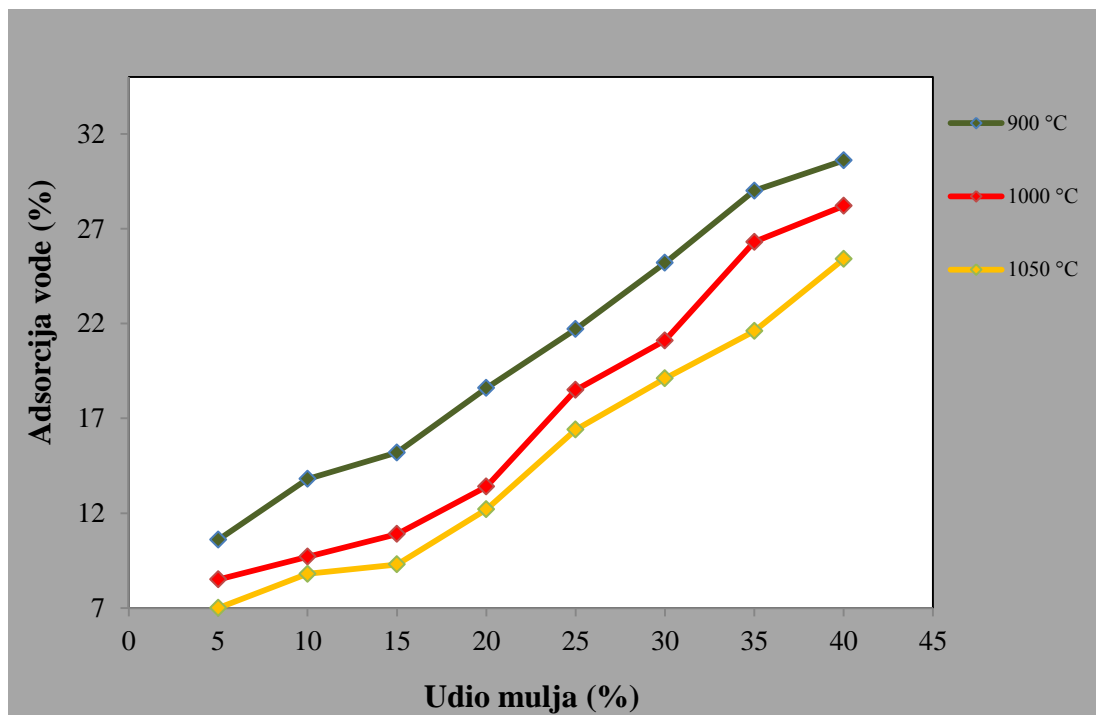
*Slika 64:* Grafički prikaz ukupnog linearnog skupljanja ovisno o različitim udjelima mulja, s 70% gline, pri temperaturama pečenja 900 °C, 1000 °C i 1050 °C.



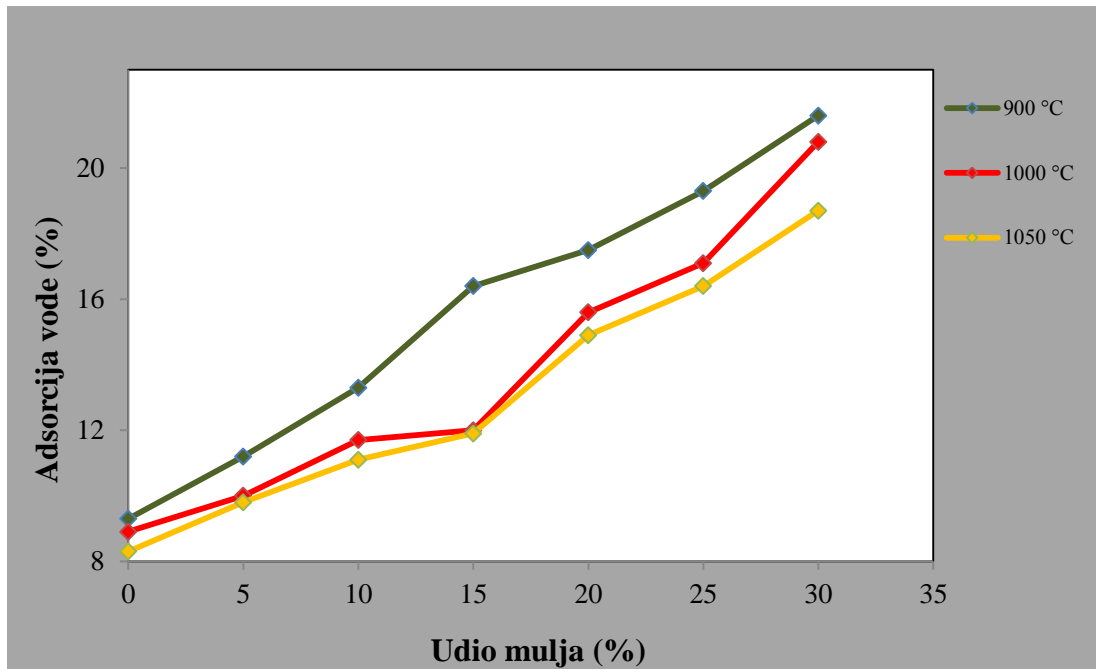


**Slika 65:** Grafički prikaz ukupnog linearnog skupljanja ovisno o različitim udjelima mulja, s 80% gline, pri temperaturama pečenja 900 °C, 1000 °C i 1050 °C.

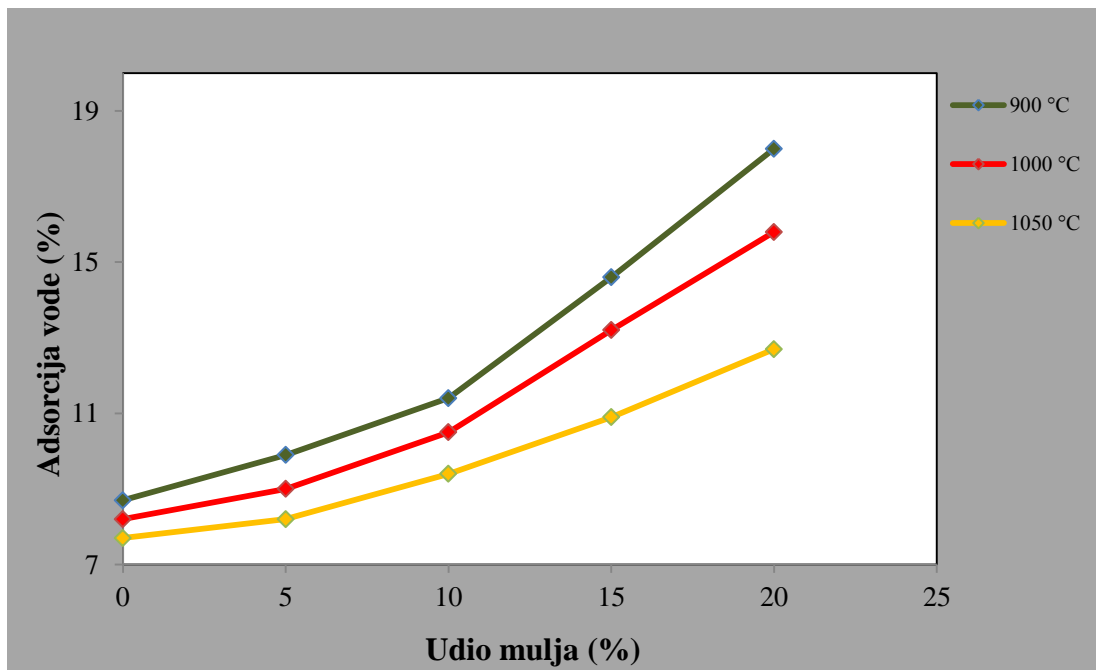
#### 4.5.2.3. Adsorpcija vode kompozitnih opeka



**Slika 66:** Grafički prikaz adsorpcije vode ovisno o različitim udjelima mulja, s 60% gline, pri temperaturama pečenja 900 °C, 1000 °C i 1050 °C.

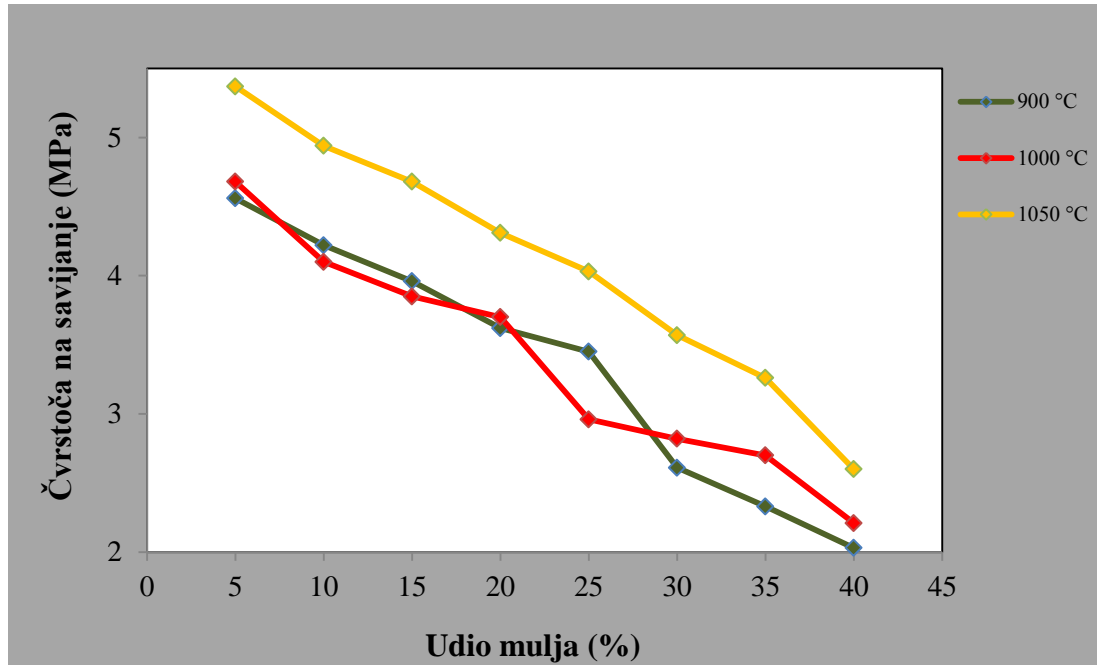


*Slika 67:* Grafički prikaz adsorpcije vode ovisno o različitim udjelima mulja, s 70% gline, pri temperaturama pečenja 900 °C, 1000 °C i 1050 °C.

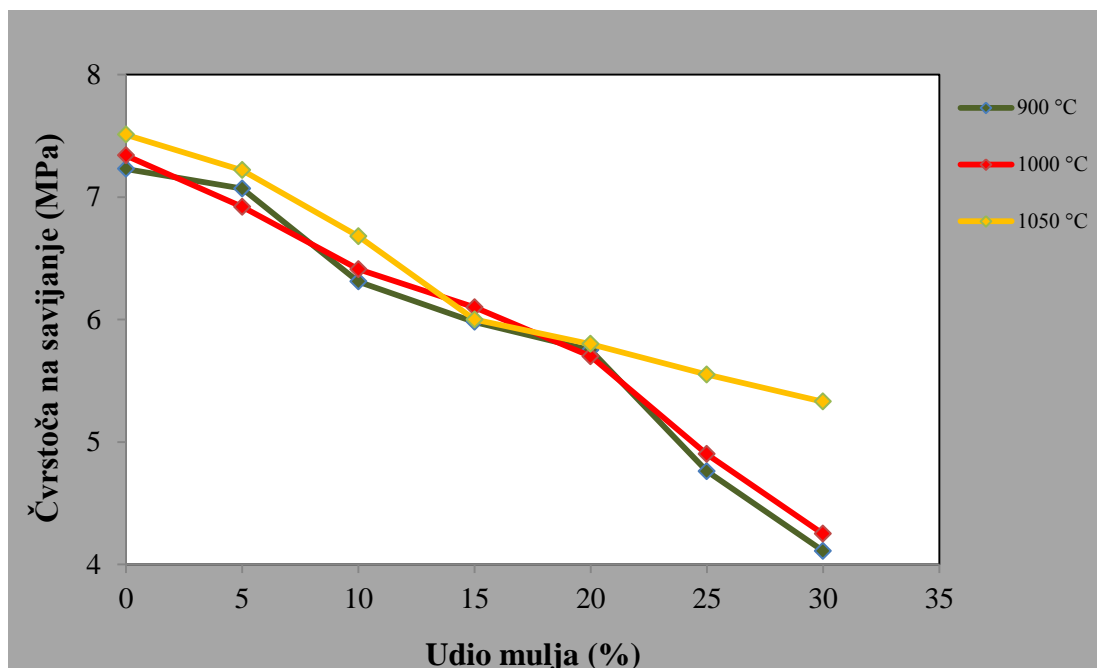


*Slika 68:* Grafički prikaz adsorpcije vode ovisno o različitim udjelima mulja, s 80% gline, pri temperaturama pečenja 900 °C, 1000 °C i 1050 °C

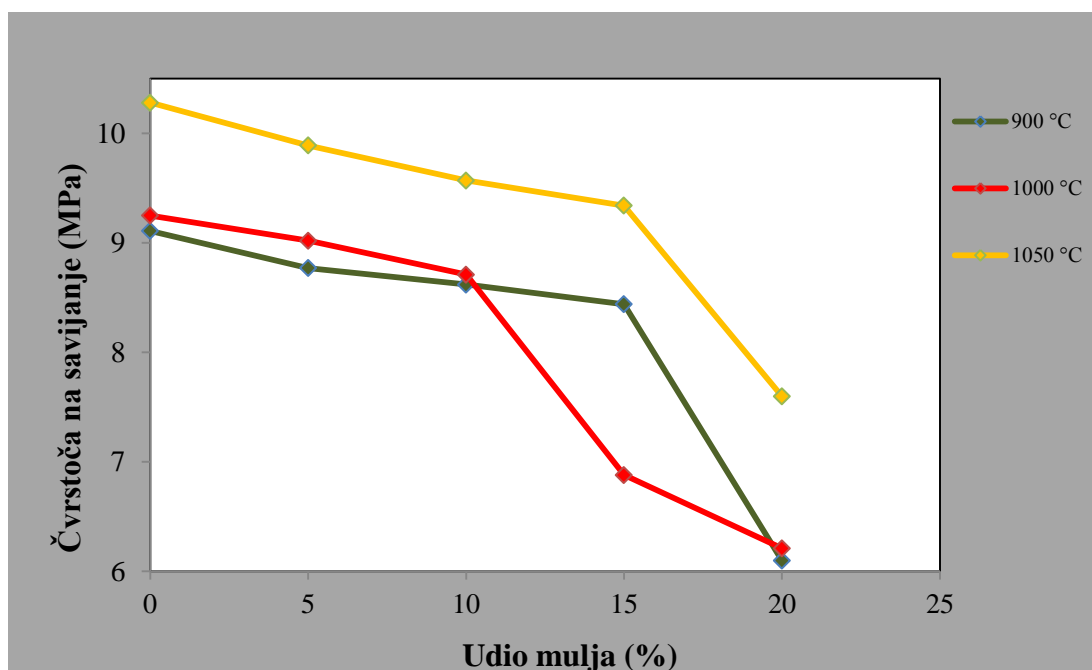
#### 4.5.2.4. Ispitivanje čvrstoće na savijanje kompozitnih opeka



Slika 69: Grafički prikaz savojne čvrstoće ovisno o različitim udjelima mulja, s 60% gline, pri temperaturama pečenja 900 °C, 1000 °C i 1050 °C.



Slika 70: Grafički prikaz savojne čvrstoće ovisno o različitim udjelima mulja, s 70% gline, pri temperaturama pečenja 900 °C, 1000 °C i 1050 °C.



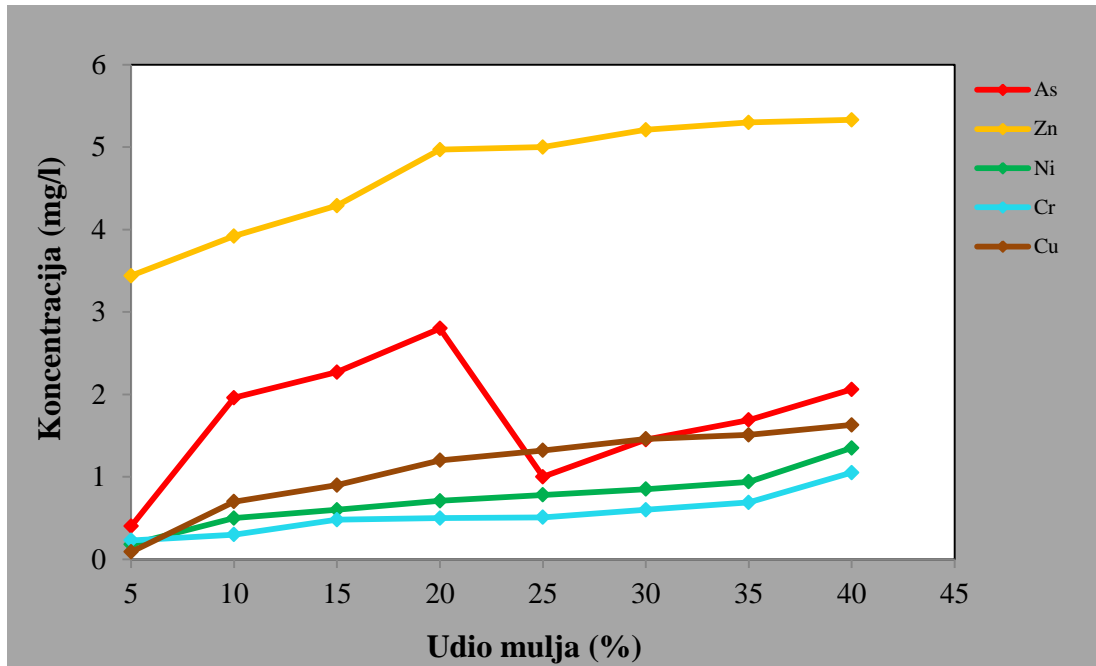
*Slika 71:* Grafički prikaz savojne čvrstoće ovisno o različitim udjelima mulja, s 80% gline, pri temperaturama pečenja 900 °C, 1000 °C i 1050 °C.

#### 4.5.3. Izluživanje teških metala

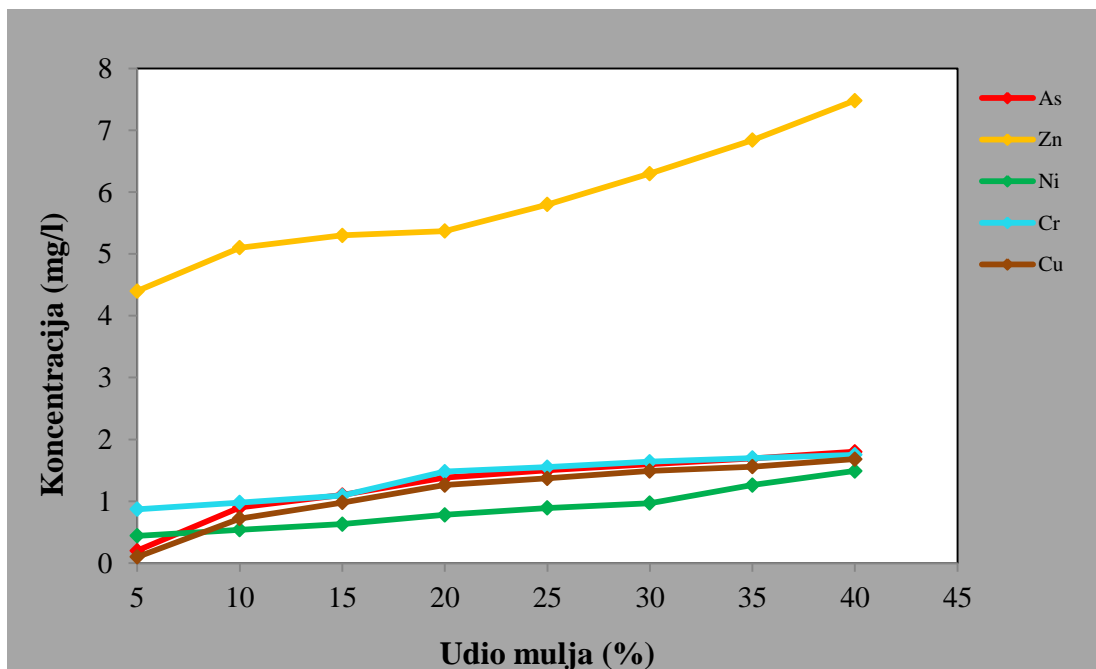
Na slikama 72 – 80 prikazani su rezultati prisutnosti As, Zn, Ni, Cr i Cu u ovisnosti o različitim udjelima gline, kanalizacijskog mulja i pijeska (serija I), pri temperaturama sinteriranja od 900 °C, 1000 °C i 1050 °C. Slike 81 do 89 prikazuju prisutnost As, Zn, Ni, Cr i Cu pri identičnim uvjetima za seriju II.

Teški metali Cd, Hg i Pb, koji nisu pokazali značajne promjene u koncentraciji pri identičnim uvjetima za seriju I. prikazani su u tablicama 14,15 i 16, a za seriju II u tablicama 17, 18 i 19.

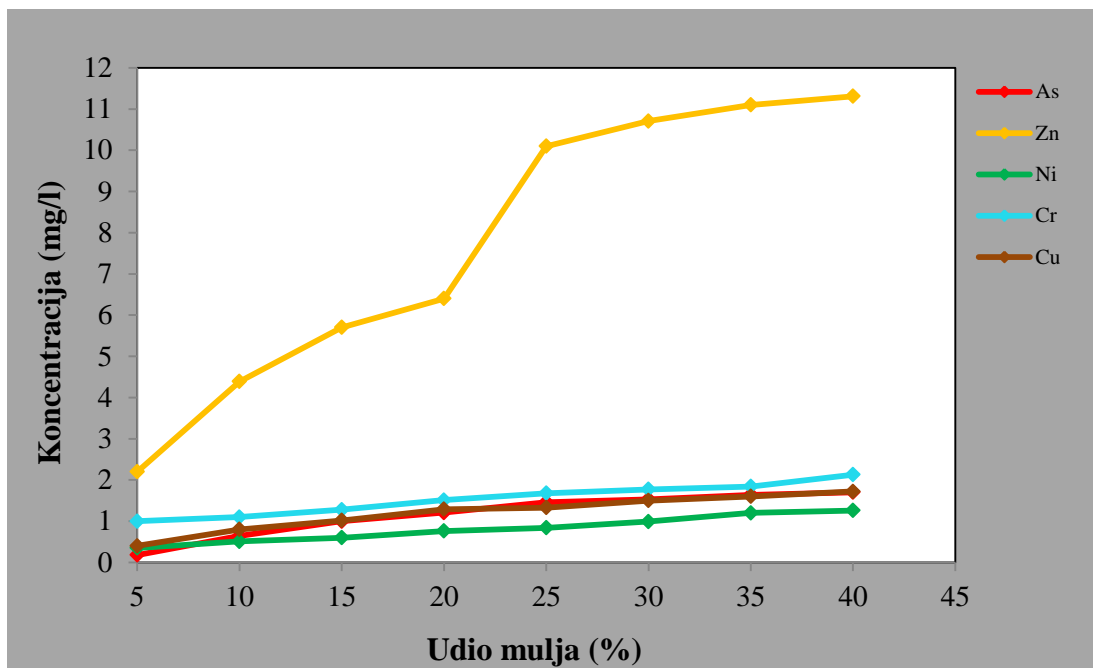
#### 4.5.3.1. Izluživanje teških metala serije I.



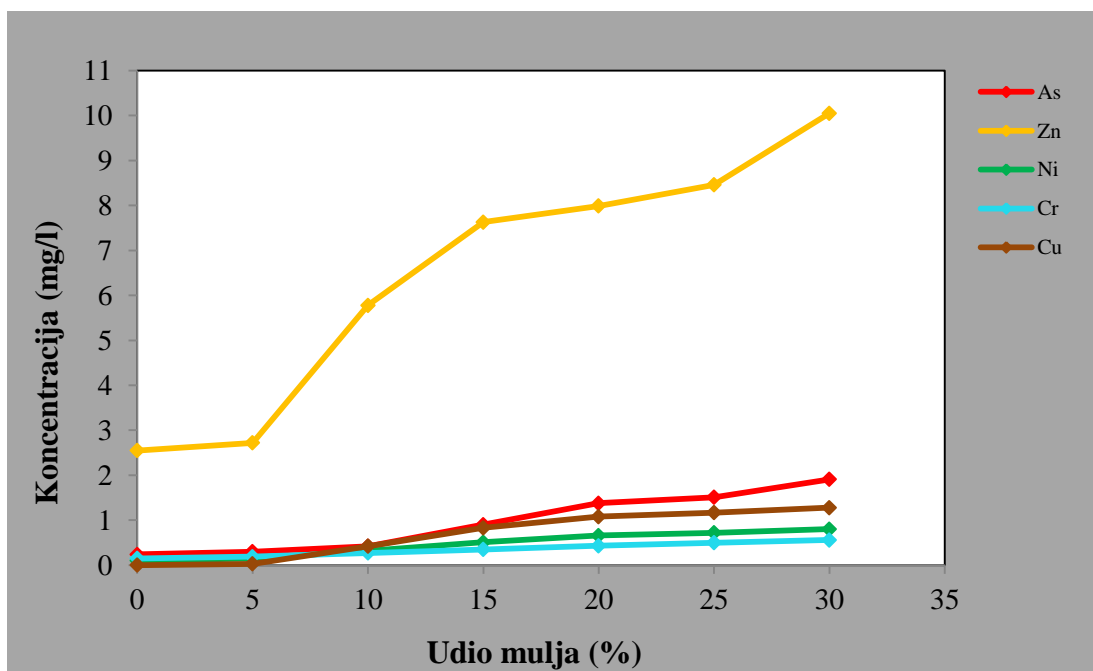
Slika 72: Grafički prikaz koncentracije metala ovisno o različitim udjelima mulja, s 60 % gline, pri temperaturama pečenja 900 °C.



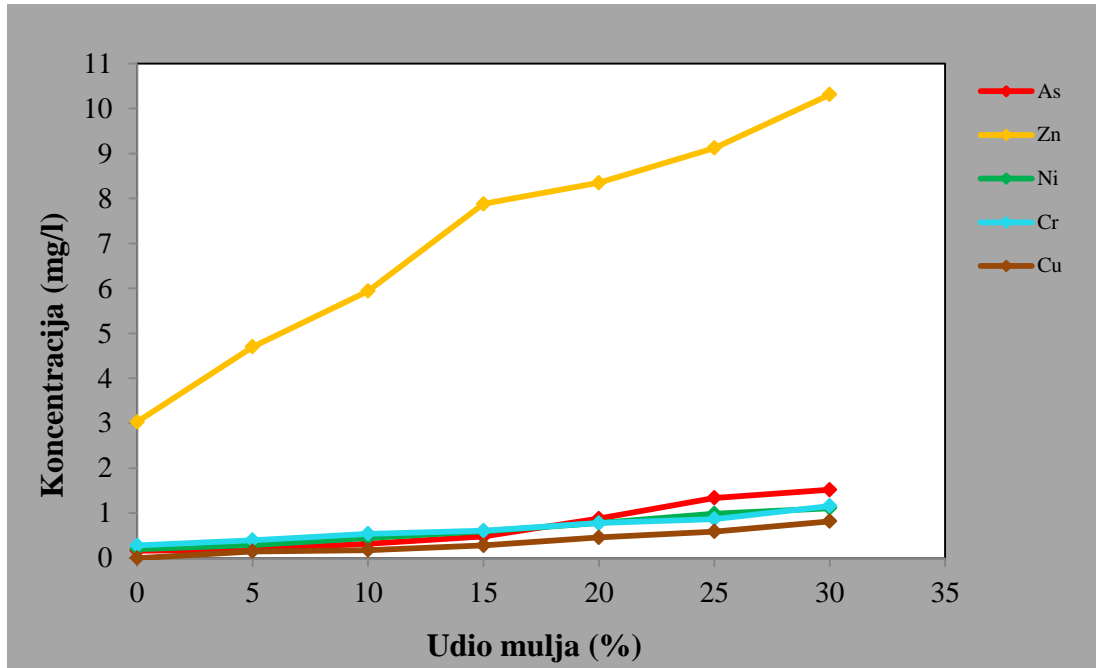
Slika 73: Grafički prikaz koncentracije metala ovisno o različitim udjelima mulja, s 60 % gline, pri temperaturama pečenja 1000 °C.



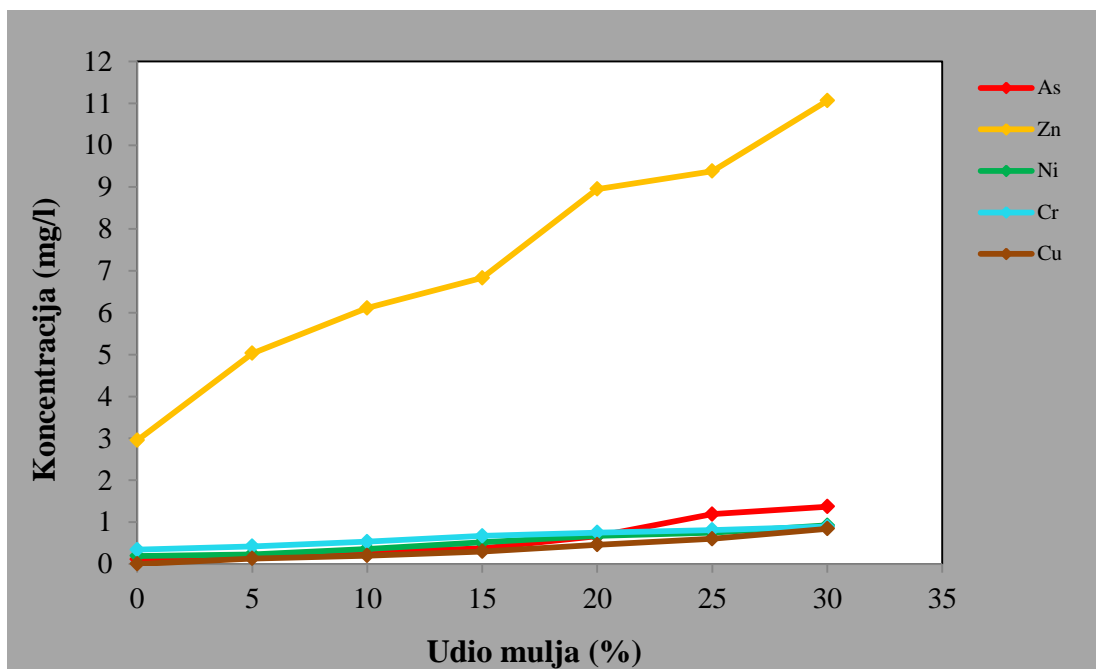
*Slika 74:* Grafički prikaz koncentracije metala ovisno o različitim udjelima mulja, s 60 % gline, pri temperaturama pečenja 1050 °C.



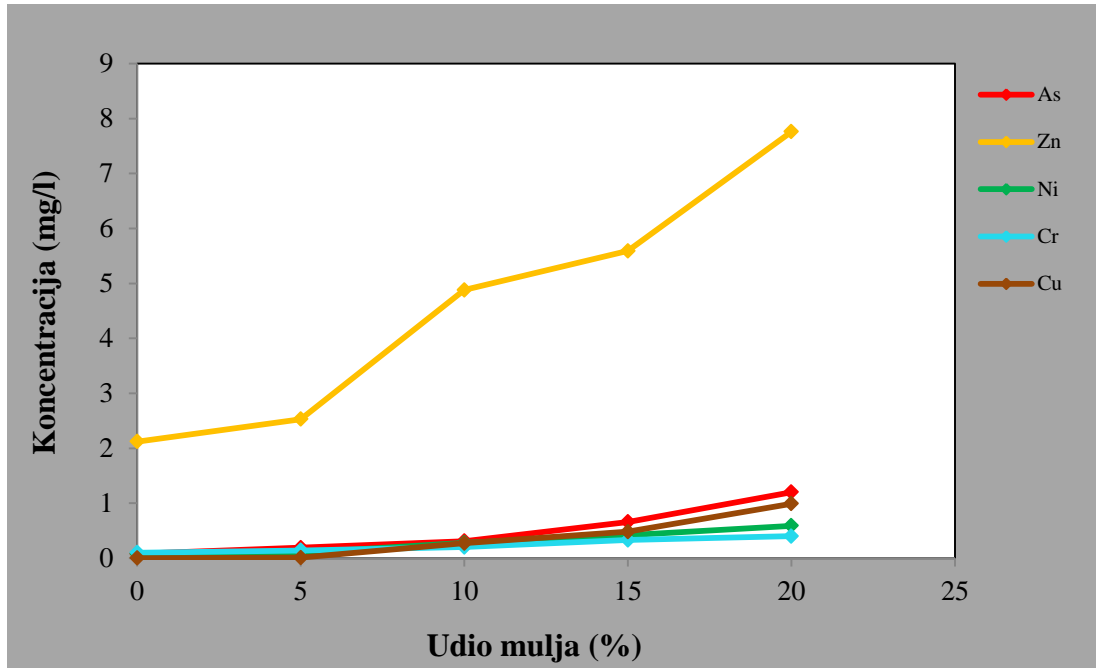
*Slika 75:* Grafički prikaz koncentracije metala ovisno o različitim udjelima mulja, s 70 % gline, pri temperaturama pečenja 900 °C.



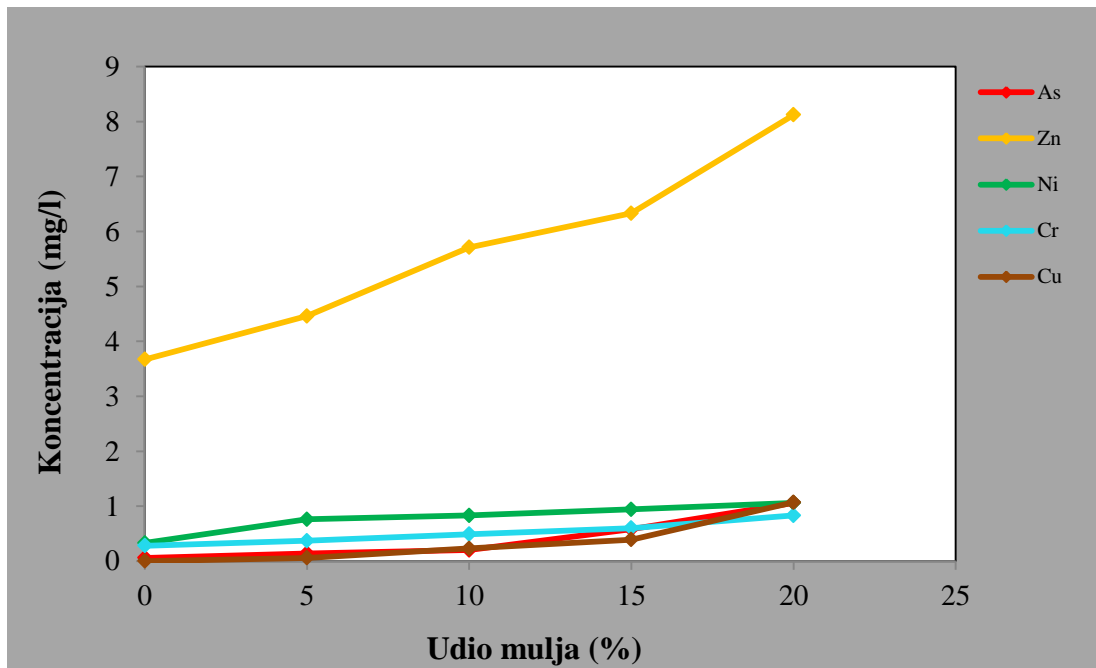
*Slika 76:* Grafički prikaz koncentracije metala ovisno o različitim udjelima mulja, s 70 % gline, pri temperaturama pečenja 1000 °C.



*Slika 77:* Grafički prikaz koncentracije metala ovisno o različitim udjelima mulja, s 70 % gline, pri temperaturama pečenja 1050 °C.

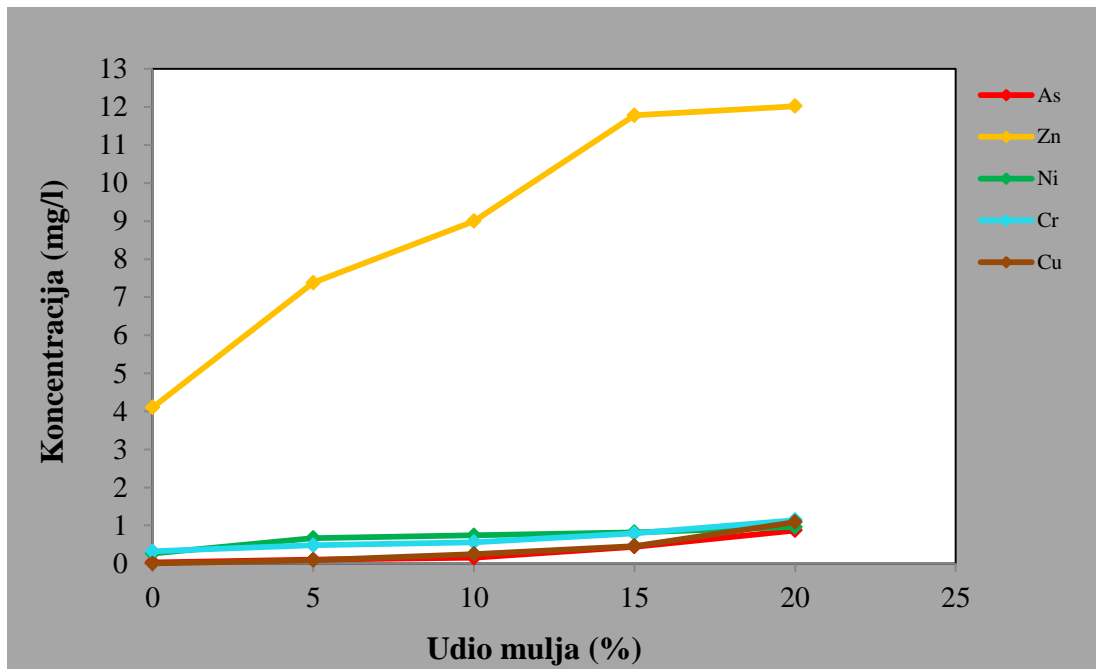


*Slika 78:* Grafički prikaz koncentracije metala ovisno o različitim udjelima mulja, s 80 % gline, pri temperaturama pečenja 900 °C.



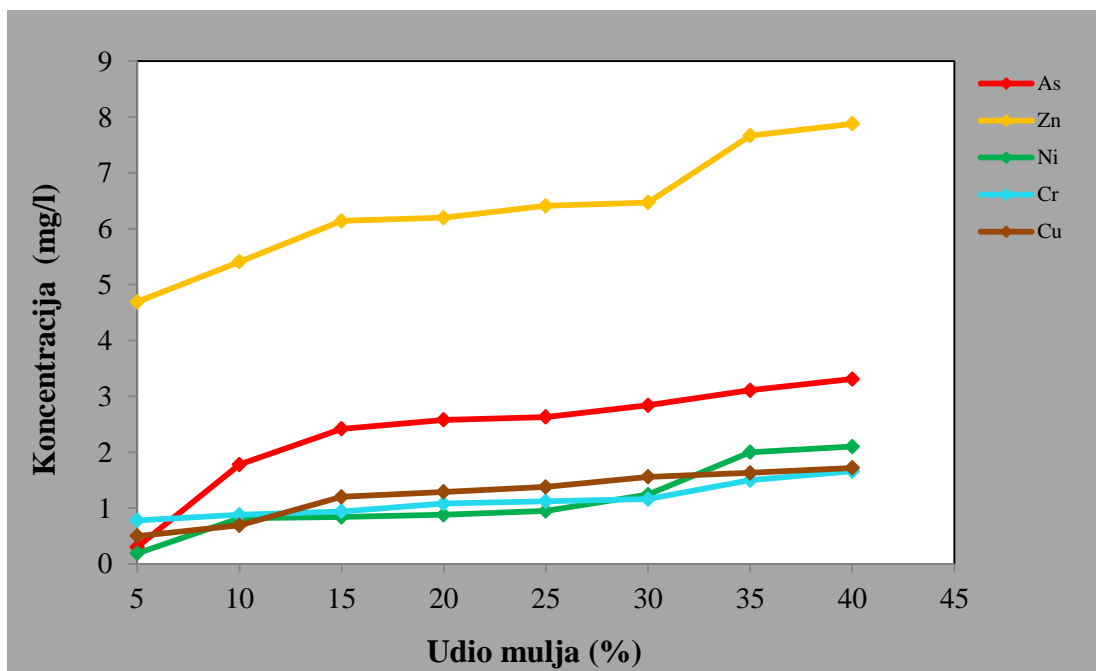
*Slika 79:* Grafički prikaz koncentracije metala ovisno o različitim udjelima mulja, s 80 % gline, pri temperaturama pečenja 1000 °C.



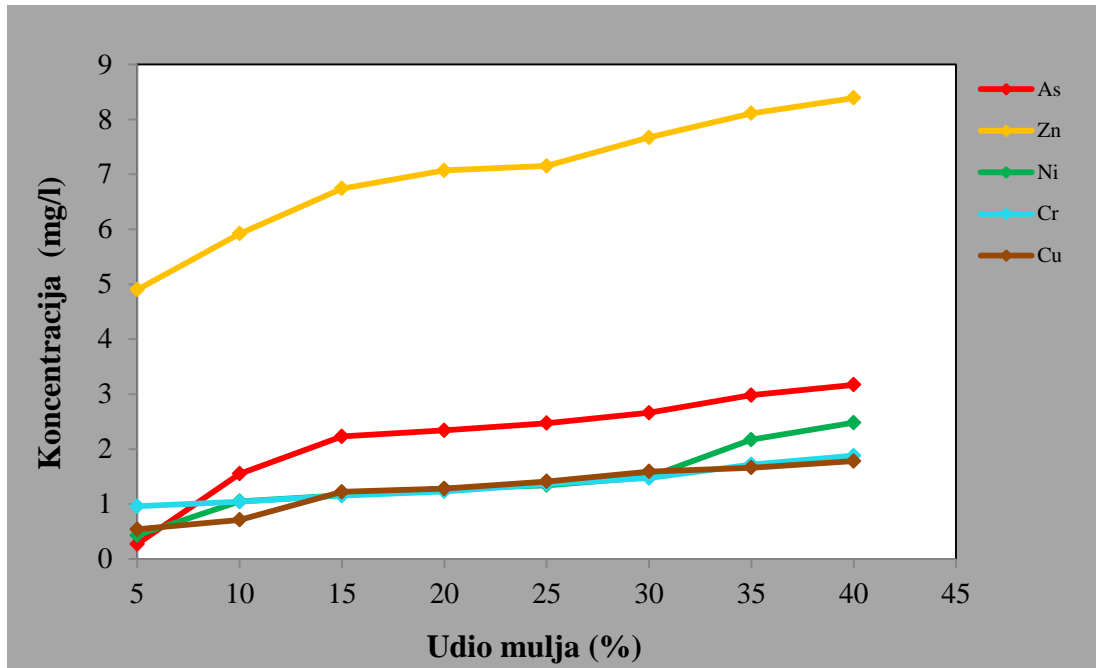


*Slika 80:* Grafički prikaz koncentracije metala ovisno o različitim udjelima mulja, s 80 % gline, pri temperaturama pečenja 1050 °C.

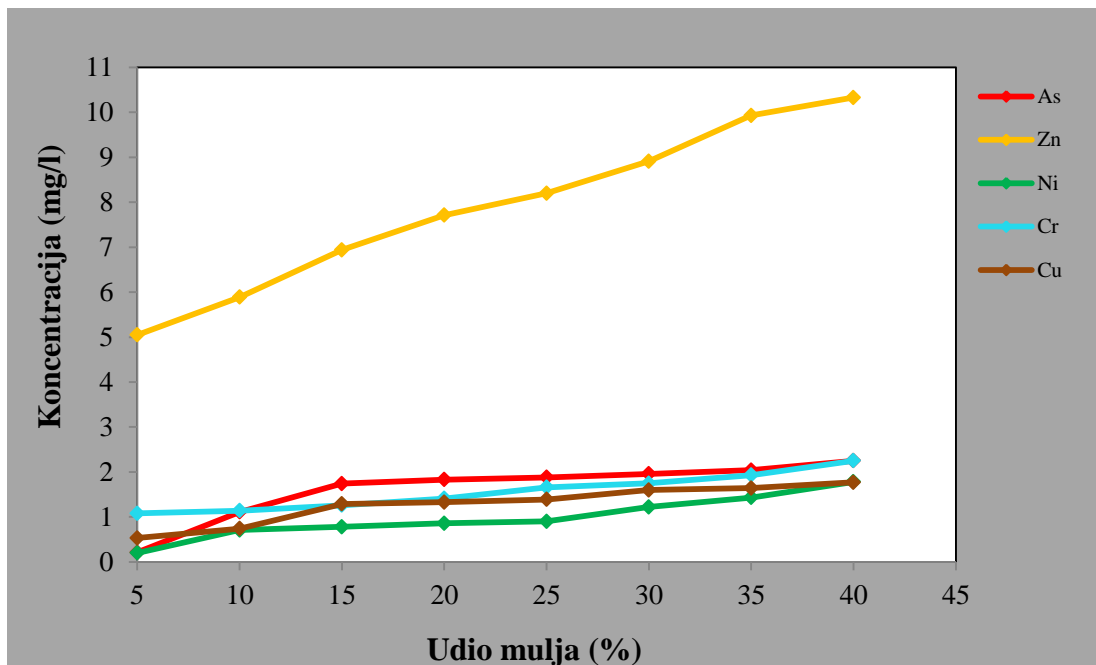
#### 4.5.3.2. Izluživanje teških metala serije II



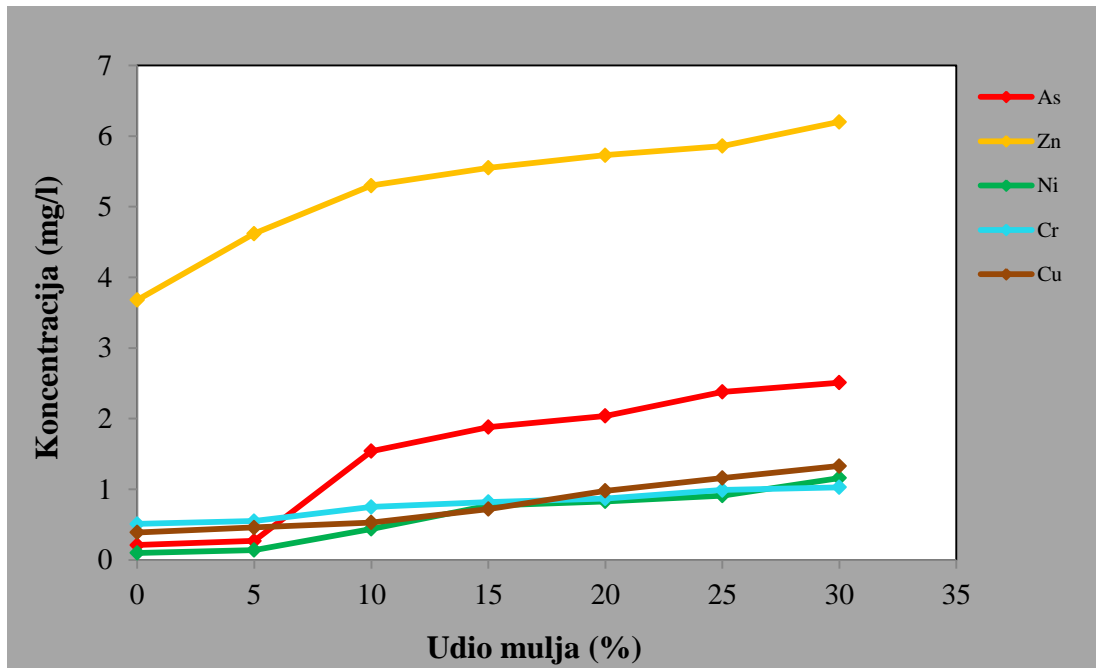
*Slika 81:* Grafički prikaz koncentracije metala ovisno o različitim udjelima mulja, s 60 % gline, pri temperaturama pečenja 900 °C.



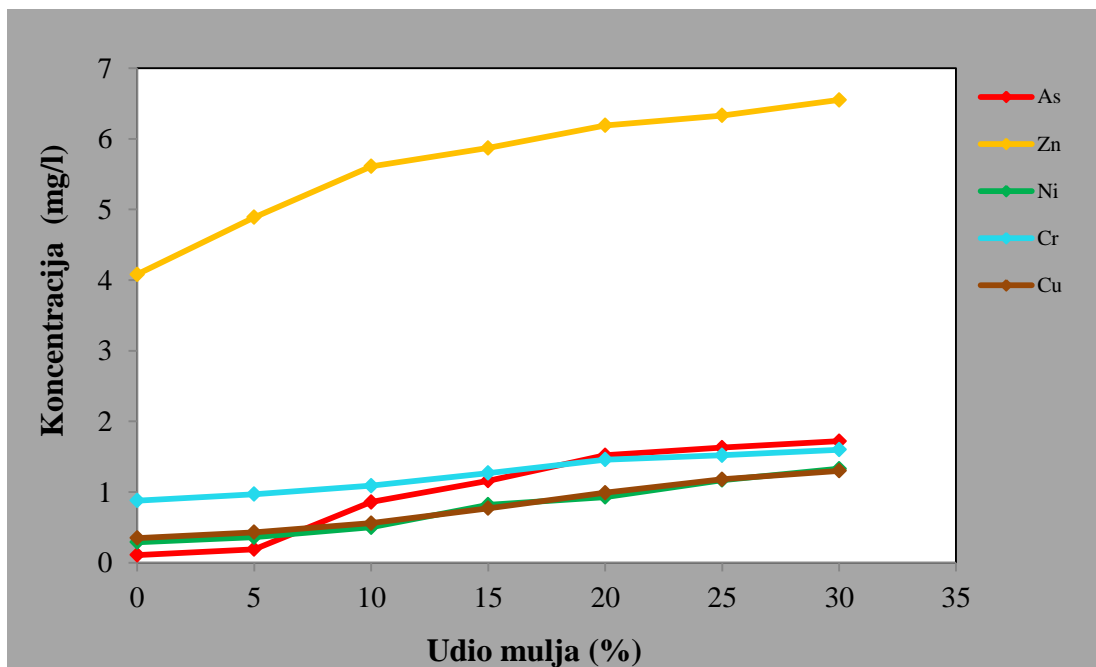
**Slika 82:** Grafički prikaz koncentracije metala ovisno o različitim udjelima mulja, s 60 % gline, pri temperaturama pečenja 1000 °C.



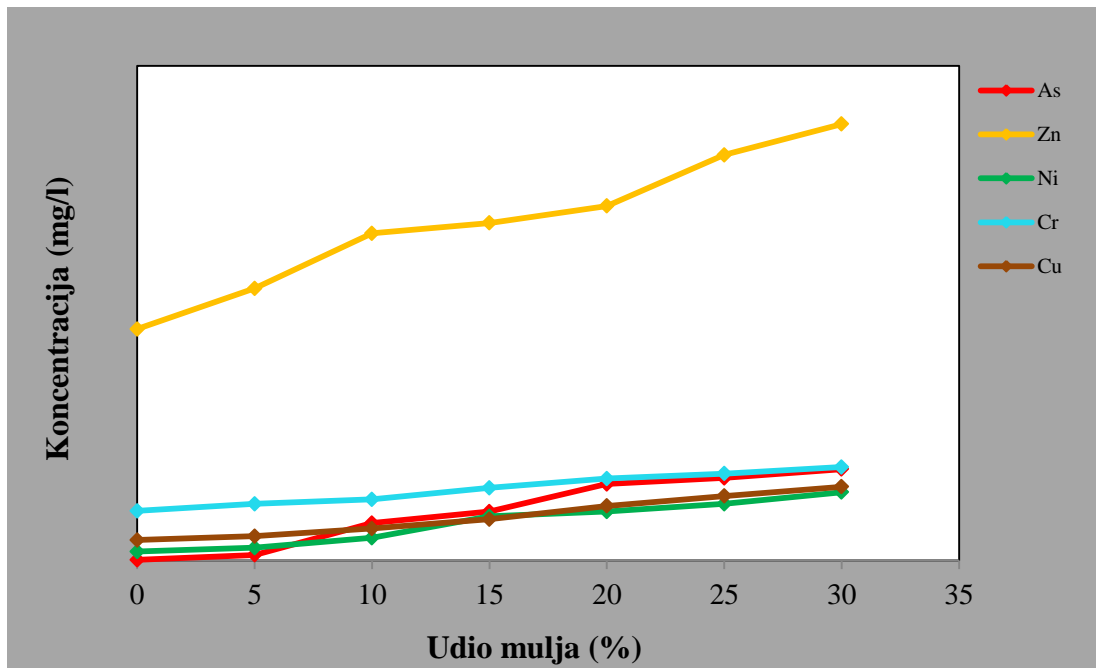
**Slika 83:** Grafički prikaz koncentracije metala ovisno o različitim udjelima mulja, s 60 % gline, pri temperaturama pečenja 1050 °C.



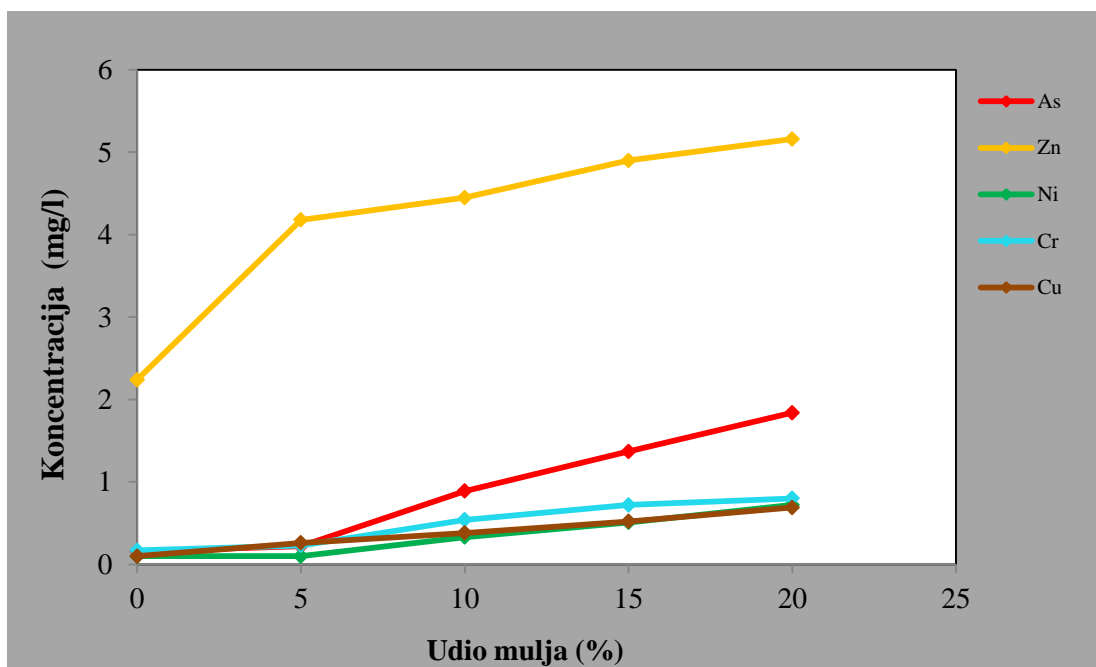
*Slika 84:* Grafički prikaz koncentracije metala ovisno o različitim udjelima mulja, s 70 % gline, pri temperaturama pečenja 900 °C.



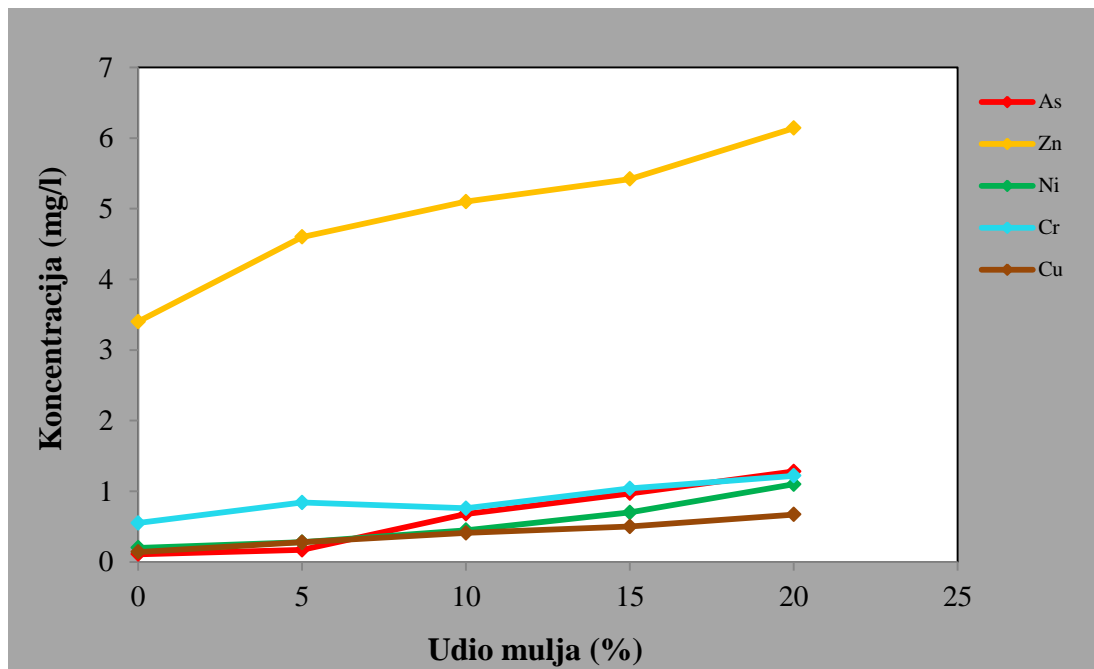
*Slika 85:* Grafički prikaz koncentracije metala ovisno o različitim udjelima mulja, s 70 % gline, pri temperaturama pečenja 1000 °C.



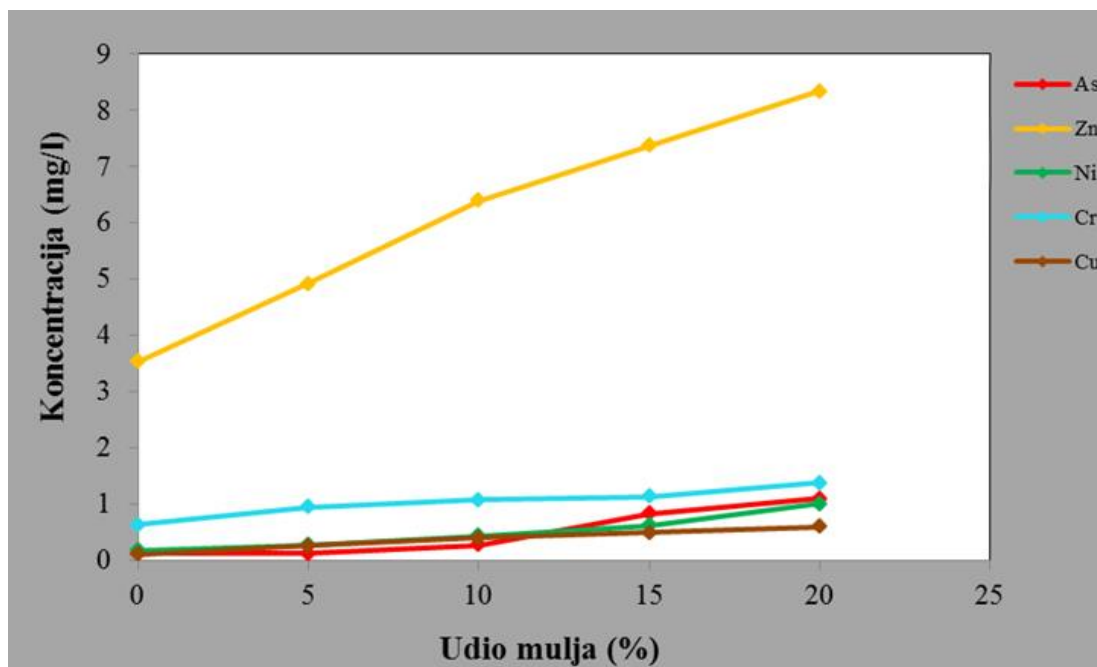
*Slika 86:* Grafički prikaz koncentracije metala ovisno o različitim udjelima mulja, s 70 % gline, pri temperaturama pečenja 1050 °C.



*Slika 87:* Grafički prikaz koncentracije metala ovisno o različitim udjelima mulja, s 80 % gline, pri temperaturama pečenja 900 °C.



*Slika 88:* Grafički prikaz koncentracije metala ovisno o različitim udjelima mulja, s 80 % gline, pri temperaturama pečenja 1000 °C.



*Slika 89:* Grafički prikaz koncentracije metala ovisno o različitim udjelima mulja, s 80 % gline, pri temperaturama pečenja 1050 °C.

**Tablica 14:** Izluživanje Cd, Hg i Pb - 60% gline, serije I

Temperatura sinteriranja (°C)	Udio mulja (%)	Koncentracija metala (mg/l)		
		Cd	Hg	Pb
900	5	0,01	0,00	0,00
	10	0,01	0,00	0,00
	15	0,01	0,00	0,00
	20	0,01	0,00	0,00
	25	0,02	0,00	0,00
	30	0,02	0,00	0,01
	35	0,02	0,00	0,02
	40	0,03	0,00	0,03
1000	5	0,00	0,00	0,00
	10	0,01	0,00	0,00
	15	0,02	0,00	0,00
	20	0,04	0,00	0,00
	25	0,07	0,00	0,00
	30	0,07	0,00	0,01
	35	0,07	0,00	0,01
	40	0,07	0,00	0,01
1050	5	0,00	0,00	0,01
	10	0,00	0,00	0,01
	15	0,01	0,00	0,01
	20	0,02	0,00	0,01
	25	0,02	0,00	0,01
	30	0,02	0,00	0,02
	35	0,02	0,00	0,02
	40	0,02	0,00	0,03

**Tablica 15:** Izluživanje Cd, Hg i Pb – 70 % gline, serije I

Temperatura sinteriranja (°C)	Udio mulja (%)	Koncentracija metala (mg/l)		
		Cd	Hg	Pb
900	0	0,00	0,00	0,00
	5	0,00	0,00	0,00
	10	0,00	0,00	0,00
	15	0,01	0,00	0,00
	20	0,01	0,00	0,00
	25	0,02	0,00	0,01
	30	0,03	0,00	0,01
	1000	0	0,01	0,00
5		0,01	0,00	0,00
10		0,02	0,00	0,00
15		0,02	0,00	0,00
20		0,03	0,00	0,00
25		0,03	0,00	0,00
30		0,09	0,00	0,00
1050		0	0,00	0,00
	5	0,00	0,00	0,00
	10	0,00	0,00	0,00
	15	0,01	0,00	0,01
	20	0,02	0,00	0,01
	25	0,03	0,00	0,02
	30	0,06	0,01	0,03

**Tablica 16:** Izluživanje Cd,Hg i Pb - 80% gline, serije I

Temperatura sinteriranja (°C)	Udio mulja (%)	Koncentracija metala (mg/l)		
		Cd	Hg	Pb
900 °C	0	0,04	0,00	0,00
	5	0,10	0,00	0,00
	10	0,10	0,00	0,00
	15	0,20	0,00	0,01
	20	0,20	0,00	0,01
1000 °C	0	0,01	0,00	0,00
	5	0,03	0,00	0,00
	10	0,03	0,00	0,00
	15	0,05	0,00	0,00
	20	0,07	0,00	0,00
1050 °C	0	0,00	0,00	0,00
	5	0,01	0,00	0,00
	10	0,01	0,00	0,02
	15	0,02	0,00	0,02
	20	0,03	0,00	0,03



**Tablica 17:** Izluživanje Cd, Hg i Pb - 60% gline, serije II

Temperatura sinteriranja (°C)	Udio mulja (%)	Koncentracija metala (mg/l)		
		Cd	Hg	Pb
900 °C	5	0,00	0,00	0,1
	10	0,10	0,00	0,1
	15	0,10	0,00	0,1
	20	0,02	0,00	0,11
	25	0,02	0,00	0,12
	30	0,03	0,00	0,14
	35	0,03	0,00	0,15
	40	0,04	0,00	0,17
	1000 °C	5	0,01	0,00
10		0,02	0,00	0
15		0,03	0,00	0
20		0,05	0,00	0
25		0,04	0,00	0
30		0,06	0,00	0
35		0,08	0,02	0
40		0,13	0,04	0
1050 °C		5	0,02	0,00
	10	0,02	0,00	0,01
	15	0,05	0,00	0,01
	20	0,05	0,00	0,01
	25	0,08	0,00	0,01
	30	0,10	0,00	0,06
	35	0,10	0,00	0,06
	40	0,13	0,00	0,07

**Tablica 18:** Izluživanje Cd, Hg i Pb - 70% gline, serije II

Temperatura sinteriranja (°C)	Udio mulja (%)	Koncentracija metala (mg/l)		
		Cd	Hg	Pb
900 °C	0	0,00	0,00	0,01
	5	0,1	0,00	0,02
	10	0,02	0,00	0,02
	15	0,02	0,00	0,03
	20	0,03	0,00	0,03
	25	0,03	0,00	0,04
	30	0,03	0,00	0,06
	1000 °C	0	0,01	0,00
5		0,02	0,00	0,00
10		0,02	0,00	0,00
15		0,03	0,00	0,00
20		0,03	0,00	0,00
25		0,04	0,00	0,00
30		0,11	0,00	0,01
1050 °C		0	0,02	0,00
	5	0,02	0,00	0,00
	10	0,03	0,00	0,01
	15	0,03	0,00	0,01
	20	0,04	0,00	0,01
	25	0,04	0,00	0,02
	30	0,05	0,00	0,05

**Tablica 19:** Izluživanje Cd, Hg i Pb - 80% gline, serije II

Temperatura sinteriranja (°C)	Udio mulja (%)	Koncentracija metala (mg/l)		
		Cd	Hg	Pb
900 °C	0	0,00	0,00	0,00
	5	0,00	0,00	0,00
	10	0,02	0,00	0,00
	15	0,04	0,00	0,01
	20	0,05	0,00	0,02
1000 °C	0	0,01	0,00	0,00
	5	0,02	0,00	0,00
	10	0,02	0,00	0,00
	15	0,04	0,00	0,00
	20	0,05	0,00	0,01
1050 °C	0	0,02	0,00	0,00
	5	0,02	0,00	0,00
	10	0,03	0,00	0,01
	15	0,03	0,00	0,01
	20	0,05	0,00	0,02

## 5. RASPRAVA

Konačna dispozicija mulja koji se kao proizvod stvara na uređajima za pročišćavanje otpadnih voda predstavlja veliki problem i to ne samo u Hrvatskoj već i diljem svijeta. Stoga za izbor najpovoljnijeg rješenja obrade mulja i njegove konačne dispozicije, potrebno je pridati veću važnost već u prvim fazama definiranja konceptijskog rješenja uređaja za pročišćavanje. Nema previše alternativa prema postojećoj hrvatskoj regulativi o načinima konačnog odlaganja mulja, pri čemu su istaknute mogućnosti njegove uporabe. Uređaja za pročišćavanje otpadnih voda je sve više, ali time i količina mulja. Slika o učinkovitosti javnog sustava odvodnje i cijeni pročišćavanja jediničnog volumena otpadne vode, ne temelji se samo na troškovima nastalim unutar kruga UPOV-a, već na ukupnim troškovima koje znatno povećavaju troškovi konačnog odlaganja muljeva.

Zbog svih predstavljenih činjenica, u ovom radu ispitana je mogućnost zbrinjavanja kanalizacijskog mulja u građevinske svrhe tj. u opekarski keramički proizvod. Samim tim, nastojalo se maknuti mulj s lokalnog odlagališta, te pridonijeti očuvanju okoliša u ekološkom, zdravstvenom i estetskom pogledu.

### 5.1. OSVRT NA FIZIKALNO–KEMIJSKU KARAKTERIZACIJU GLINE

#### 5.1.1. Granulometrijska analiza gline

Osnovne karakteristike čestica tla su granulometrijski i mineraloški sastav, gustoća oblik i boja. Nakon primarne obrade gline na mjestu iskopa (istočna Slavonija, Vinkovci, Hrvatska), koja se sastojala od odstranjivanja grubih nečistoća, te sušenja, uzorci gline su podvrgnuti granulometrijskoj analizi metodom areometriranja u laboratoriju „Dilj“ Vinkovci.

Kao što je prikazano u uvodnom dijelu (*slika 5*), tekstura gline ilovače čini 30 % gline, 50 % pijeska i 20 % praha, te se stoga klasificira kao pjeskovito glinenasta ilovača. Dominantna veličina zrna je ona čiji razred ima najveći postotak u ukupnoj masi uzorka.

Analizama (metoda aerometriranja) utvrđen je uski raspon veličina čestica. Odnosno, čestice veličine 0,063 mm nalaze se u masenom postotku od 85,50 %, a 4,53 % čestica je veličine 0,002 mm što je prikazano u *tablici 3*.

### 5.1.2. Kemijski sastav uzorka gline

Kvantitativni kemijski sastav ispitivanih uzoraka gline određen je klasičnom kemijskom analizom. Mjerenjem je utvrđen pH gline koji je iznosio 7,04. Rezultati su prikazani u *tablici 4*. Vidljivo je da dominantne oksidne komponente  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gline čini 79,40 % masenog udjela gline, dok ostali oksidi  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{MgO}$  participiraju s 11,01 %.

Mali udio, do 2 %,  $\text{CaO}$  i  $\text{MgO}$  u kemijskom sastavu (*tablica 4*) pokazuje kako se radi o nekarbonatnim glinama kakve su uglavnom prisutne na području Istočne slavonije. Prisutnost klorida utječe na pomicanje temperature topljenja prema višim vrijednostima, a vidimo iz *tablice 4* da su kloridi prisutni u postotku od 0,0007.

Kemijski sastav gline varira u postotku od 20 %. Variranje može biti prisutno zbog činjenice da isti oksid može biti prisutan u nekoliko mineralnih faza, što pokazuje suprotne utjecaje na konačni proizvod. Npr. aluminijev oksid kod kaolinita dovodi do povećane plastičnosti, dok npr. kod feldspata djeluje na smanjenje plastičnosti materijala i kao sredstvo za sniženje točke taljenja.

### 5.1.3. Mineraloški sastav gline

Vrlo je važno poznavati mineraloški sastav gline jer ima veliki utjecaj na ponašanje prilikom procesa sušenja i pečenja, a posebice na svojstvo skupljanja i mehaničku otpornost.

Mineraloška analiza gline (*tablica 5*) pokazuje kao glavne mineralne komponente kvarc (24 %), montmorilonit (15 %), i ilit (11 %). Male količine feldspata (8 %), kaolinita (5 %), dolomita (2,5 %), smatraju se nečistoćama, budući da neki od njih pokazuju negativni učinak na krajnji proizvod.<sup>5,9</sup> Karakteristika sustava ovakvog sastava je velika osjetljivost na sušenje, kao i pojava tekuće faze (taline) na nižim temperaturama pečenja.

Vidimo da je mineralna komponenta kvarca prisutna u najvećem postotku, a dokazano je da kvarc uzrokuje smanjenje plastičnosti. Plastičnost gline ilovače kreće se od 1,5 do 1,8.<sup>21</sup> Nadalje, studije pokazuju da prisutnost kaolinita uzrokuje visoku apsorpciju vode s smanjenom kristaličnošću, što određuje veće vrijednosti skupljanja prilikom sušenja i pečenja. Drugim riječima, visoke vrijednosti skupljanja govore o prisutnosti pukotina i implicitno do smanjenja mehaničkog otpora.

Jedno od bitnih svojstava glinenih minerala ilita i montmorilonita, koji su prisutni u korištenoj glini, je slabo zadržavanje vezane vode u okviru svoje strukturne rešetke, koja se već gubi na 150-200 °C.<sup>9</sup> Međutim, prisutna mineralna komponenta ilit (11 %), dovodi do poboljšanja reoloških svojstava, povoljno utječe na plastičnost, kapacitet izmjene, skupljanje sušenjem i pečenjem, te mehanička svojstva. Također, montmoriloniti imaju katalitička svojstva prema određenim organskim tvarima, dok drugi minerali glina ne pokazuju to svojstvo. Struktura montmorilonita je sačuvana do 900 °C. Kvarc, kao glavna mineraloška komponenta zagrijavanjem između 900 °C i 1000 °C prelazi u beta kvarc. Faza beta kvarca nestaje kako se razvija kristobalit, obično oko 1000 °C i razvija se vrlo brzo.<sup>62</sup> Prisutnost hematita u uzorcima pruža crvenu boju opeke prilikom pečenja. Kaolinit je stabilan ispod 400 °C međutim, pri višim temperaturama dolazi do dehidroksilacije kaolinita.

#### **5.1.4. Djelovanje ultrazvučnog i mikrovalnog zračenja na ionsko izmjenjivačka svojstva gline**

Kako je glina po svojoj prirodi ionski izmjenjivač, pretpostavlja se da je upravo izmjena iona glavni mehanizam adsorpcije metala na glini. Rezultati su prikazani trodimenzionalnim grafovima, gdje se vidi ovisnost mase adsorbiranog  $\text{Co}^{3+}$  izraženog relativno po masi gline (*slike 38-40*), odnosno pH vrijednosti otopine (*slike 41-43*) o vremenu obrade i snazi ultrazvučne kupelji i mikrovalne peći.

Na *slici 38a*), može se opaziti pet lokalnih ekstrema zanimljivih za razmatranje: tri minimuma i dva maksimuma. Minimumi se pojavljuju na točkama (0, 10), (0, 40) i (20, 0), a maksimumi na (0, 20) i (10, 40). Na temelju samo te slike nije moguće zaključiti zbog čega dolazi do pojave ovih ekstrema, već bi za to bila potrebna detaljna strukturna analiza. No ipak, vidi se da ultrazvučno i mikrovalno zračenje utječu na navedene ekstreme. (0, 40), je ekstrem koji odgovara isključivo jednoj eksperimentalnoj vrijednosti ostvarenoj pri tretmanu uzorka isključivo ultrazvukom snage 240 W. Slično je i s maksimumom (20, 0), koji je dobiven analizom samo jednog uzorka isključivo mikrovalovima snage 150 W. Kako se ove točke ne ponavljaju u zamjetnom intenzitetu na ostalim grafovima, a sva mjerenja su rađena jednokratno, logičnije je ove ekstreme promatrati kao moguće greške nego kao pravilnosti uvjetovane tretmanom uzorka gline.

Dodatna potvrda takvog razmatranja leži u činjenici da na dijagramima ovisnosti pH o tretmanu uzoraka (*slika 41a*) nisu vidljivi ekstremi u tom području. Povećanjem snage ultrazvučnog zračenja (*slika 38 a) do 40 a*) dolazi do smanjenja minimuma (0, 10), odnosno raste masa adsorbiranog kobalta po masi gline. Također dolazi do smanjenja mase adsorbiranog kobalta na maksimumu (0, 20). To rezultira ujednačavanjem vrijednosti navedenog minimuma i maksimuma. Povećanje snage mikrovalnog zračenja dovodi do laganog smanjenja maksimuma (10, 40) (*slika 38 a), b) i c*). Povećanje vremena obrade mikrovalovima pridonosi pak laganom porastu adsorbiranog kobalta koji teži određenoj vrijednosti, nažalost ipak nižoj od maksimalne vrijednosti adsorpcije ostvarene tretmanom gline. Ta tendencijska vrijednost adsorpcije postiže se puno prije kada se glina obradi na najvećim vrijednostima snage mikrovalne peći, što se jasno vidi na *slici 40 c*), gdje je površina odziva gotovo potpuno izravnana ploha. Zbog toga je potrebno izbjegavati pretjerano tretiranje mikrovalovima. Sami rezultati govore u prilog da bi bilo najbolje da se glina tretira mikrovalovima najviše do 10 minuta, jer je primjerice količina adsorbiranog kobalta veća pri netretiranom uzorku, nego u bilo kojem od uzoraka koji su tretirani samo mikrovalovima, osim kod uzorka koji je 10 minuta tretiran mikrovalovima.

Najveće količine adsorbiranog kobalta po masi gline postignute su pri sljedećim dvama uvjetima: 20 minuta obrade pri snazi ultrazvučne kupelji 240 W (masa adsorbiranog kobalta je 4,5043 g), a bez tretmana mikrovalovima, te 10 minuta obrade pri snazi mikrovalne 300 W uz 40 minuta pri snazi ultrazvučne od 1200 W (masa adsorbiranog kobalta je 4,4011 g).

Grafovi koji prikazuju ovisnost pH o načinu tretiranja gline mogu služiti isključivo kao potvrdna teza postavljenih promatranjem (*slika 38 do 40*). Izmjerena vrijednost pH izvorne otopine kobalt-heksamina koja nije bila u kontaktu s glinom ima pH oko 5,20, dok je pH svih ostalih otopina nakon kontakta s obrađenom glinom znatno veći. Mogući uzrok tome je raspad kompleksa kobalta prilikom vezivanja na glinu, pri čemu bi u otopini ostajao amonijak koji disocira na amonijev kation ( $\text{NH}_4^+$ ) i hidroksilni anion ( $\text{OH}^-$ ) čime se povećava lužnatost otopine, odnosno njena pH vrijednost.

Uzorci gline koji su tretirani mikrovalovima 5 i 10 minuta pri 300 W (*slika 41 b), 42 b) i 43 b*)), neovisno o snazi i vremenu obrade ultrazvukom, pokazuju znatno niže pH vrijednosti od ostalih. Takvo ponašanje nije u skladu s ponašanjima uočenim na dijagramu koji prikazuje adsorpciju kobalta. Konkretno informacije da li se povod tome nalazi u promjenama samog uzorka gline, mogao bi se dobiti detaljnom strukturnom analizom. Ovako treba uzeti u obzir

činjenicu da su svi uzorci koji pokazuju niži pH rađeni u istom danu, te je moguće da su odgovarajuće kontaktne otopine bile duže izložene zraku od ostalih, što može dovesti do otapanja  $\text{CO}_2$  iz zraka u otopini, čime nastaje karbonatna kiselina te se neutralizacijom snižava pH.

Poravnavanje plohe odziva, zamijećeno kod krivulja adsorbiranosti kobalta, a do kojeg dolazi kod maksimalnog tretmana gline mikrovalovima i ultrazvukom (*slika 40c*), može se uočiti i na krivuljama ovisnosti pH o tretmanu uzoraka gline (*slika 43c*).

Na *slici 44* prikazana je ovisnost pH vrijednosti otopine o masi adsorbiranog kobalta. Iz nje se može vidjeti da pH otopine koja je stajala u kontaktu s glinom ne ovisi nužno o koncentraciji adsorbiranog kobalta. Samim time uzrok povećanja lužnatosti kontaktnih otopina trebalo bi tražiti u oslobađanju hidroksilnih grupa, a zbog degradacije strukture gline uslijed djelovanja energetske zračenja.

### **5.1.5. Utjecaj ultrazvučnog i mikrovalnog zračenja na ionsko izmjenjivačka svojstva gline primjenom umjetne inteligencije**

Slike 33-37 prikazuju rezultate sorpcijskog kapaciteta prirodne gline korištenjem umjetne neuronske mreže u predviđanju pomoću ultrazvučne i mikrovalne aktivacije. Jedno se može primijetiti, a to je da se korištenjem modela inkrementalnih vrsta (*slika 33*) u kombinaciji s RI algoritmom treninga, postiže nižu predviđenu sposobnost od mreža dobiveni korištenjem tipa serije podataka u kombinaciji s učenjem RP algoritmom (*slika 34*).

Imajući na umu da su RI i RP algoritmi prvog reda, učenje se temelji na informacijama o pogrešci iznad područja. Serije podataka mogu se jasno predstaviti, identificirati kao optimalno otopine. Algoritmi drugog reda se smatraju (*slika 35 i 36*) više prediktivne sposobnosti u području lokalnog minimuma. Glavni nedostatak algoritama drugog reda je nerazvijena aplikacija pogreške iznad područja s nekoliko lokalnih ekstrema i povećana mogućnost identifikacije u lokalnim minimumima. Općenito prednost Levenberg Marquardt algoritma, tj. njegova sposobnost korištenja informacije prvog reda u kombinaciji s drugom, ne sprečava nestabilnost u procesu učenja. S druge strane, drugi red znatno brže omogućuje učenje nudeći optimalno rješenje samo ako se problemi lokalnog minimuma mogu uspješno prevladati. *Slika 37*. predstavlja nadogradnju sekundi primjenom algoritma s Bayesian reguliranjem. Može se jasno vidjeti da je problem minimuma uspješno riješen s multiplom.



Rješenje je stabilano učenje i još veća predviđajuća sposobnost, relativna pogreška ne prelazi 9,77 % u FF i 11,56 % u CF Ann.

Ovo dokazuje da je Bayesian algoritam obuke optimalno rješenje za aktivaciju gline. Osim toga, kada se set trening podataka sastojao manje od deset eksperimenata (*slika 37*), postotak relativne pogreške bila je veća nego kada se koristi 16 do 64 eksperimenata u kombinaciji s 16 do 32 neurona (5,09 i 5,68 % za FF mreže, a 4,27 i 6,01 % za CF mreže respektivno).

Budući da metodologija CF ima brže izračune, bio je razuman izbor za optimalnu metodologiju mreže, dok optimalna topologija uključuje 16 neurona u skrivenom sloju. Optimalna broj eksperimentalnih podataka potrebnih za učenje bio je 32 (relativna pogreška 6,02 %), više nego 64 (relativna pogreška 5,25 %). Očito je da je predviđajuća sposobnost malo izforsirana da bi se smanjilo eksperimentalno opterećenje. Činilo se da je to opravdano s ciljem promicanja ekonomski isplativog rješenja.

Funkcija (metodika; *jednadžba 5*) multi-objektivnog kriterija upotrebljena je kako bi pronašli uvjete aktivacije s ciljem smanjenja vremena i energije aktivacije, a istovremeno maksimizirao sorpcijski kapacitet. Suma između odnosa omogućuje izdvajanje težine pojedine aktivacije (ultrazvučna i mikrovalna) i razumno čuvanje njihove relevantnosti, u usporedbi sa sorpcijom kapaciteta izbjegavanjem njihova mogućeg porasta.

Osim toga, kvadratni faktor je dodan kapacitetu sorpcije. Na taj način, povećanje kapaciteta sorpcijom postavljen je kao prvi prioritet, a ekonomska izvodljivost kao drugi uvjet prioriteta optimizacije.

Iz *tablice 6* može se vidjeti da cjelokupna aktivacija traje 10 minuta koristeći samo 120 W za ultrazvučno i 60 W za mikrovalnu obradu. Aktivacijom gline povećan je ukupan sorpcijski kapacitet gline za oko 15%. Imajući u vidu relativno nisku potrošnju energije i vrijeme trajanja aktivacije, optimizirano elektromagnetsko zračenje gline može se smatrati obećavajuća alternativa prije podnošenja zahtjeva za uklanjanje opasnih tvari.

## 5.2. KARAKTERIZACIJA KANALIZACIJSKOG MULJA

Provedene analize tijekom 10 godina pokazuju da prosječan pH sirovog dehidriranog mulja iznosi 7,8, odnosno blago lužnatog je karaktera. Suha tvar mulja uvelike varira (prosječna vrijednost 20 %), što prvenstveno ovisi o količini organske tvari u otpadnoj vodi koja dolazi na obradu. Također, podaci prikazani u *tablici 8* pokazuju da sirovi mulj sadrži vrijedne elemente poput dušika i fosfora, a koncentracije teških metala su daleko ispod dozvoljenih granica. Nameće se zaključak da bih ovakav mulj najbolje bilo iskoristiti u poljoprivredne svrhe kao prirodno gnojivo. Međutim, kako je navedeno u uvodnom dijelu ovoga rada, prema Zakonima i odredbama Europske unije, od 2017. godine muljevi bilo komunalnih ili industrijskih otpadnih voda neće se moći odlagati na poljoprivredne površine.

Toplinski obrađen kanalizacijski mulj prvenstveno je glinoviti neplastičan materijal, veličine čestica pijeska (Donatello i sur.). Studije navode da i pri radnoj temperaturi iznad 900 °C dolazi do djelomičnog taljenja čestica mulja. *Tablica 7* prikazuje prisutnost oksida u sušenom (300 °C) kanalizacijskom mulju. Može se primijetiti da je sastav vrlo sličan kemijskom sastavu gline. Dominantne oksidne komponente su SiO<sub>2</sub> (42,27 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14 %) i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7,50 %). Ostale okside čine P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1,96 %), CaO (2,80 %), MgO (1,20 %) i K<sub>2</sub>O (0,960 %). Na *slikama 45* do *50*, prikazan je termički obrađen dehidriran mulj u rasponu temperatura od 300 °C do 1050 °C. Može se prvenstveno primijetiti promjena u boji od crne do oker smeđe, što se može pripisati prisutnosti željeznog oksida.

Na povezivanje čestica mulja s glinenim česticama utječe niz čimbenika, veličine čestica i distribucija, mineralne vrste prisutne u mulju, postupak zagrijavanja, učinak zgušnjavanja zbog sinteriranja, vlažnost mulja itd.

Sinteriranjem kanalizacijskog mulja stvaraju se potencijalno korisni keramički materijali. Studije su pokazale da se maksimalna gustoća ostvaruje pri zagrijavanju između 1000 °C i 1020 °C, a kako se temperatura dodatno povećava, gustoća opada zbog pojave nadutosti. Također, navodi se da poroznost varira s temperaturom grijanja, odnosno da povećanje temperature sinteriranja rezultira stvaranje viskoznog tečenja, što pak smanjuje volumen pora, čime se smanjuje poroznost peleta. Dakle, s porastom temperature dolazi do zgušnjavanja čestica mulja zbog sinteriranja (Lin et al., 2005). Relativno veliki udio čestica pepela mulja (oko 90 %) su manje od 0,075 nm (Wegman, Khanbilnardi).

Difrakcijski spektar mulja (*slika 51*) pokazuje glavne kristalne faze, kvarc ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ), plagioklasni feldspat minerala albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), te alkalijski feldspat minerala ortoklasa, microlin ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ). Studije pokazuju da se količina kvarca sinteriranjem smanjuje a time i intenzitet pika na difraktogramu. Zbog preklapanja difrakcijskih maksimuma (što je česta pojava kod analize polikristaličnih materijala), nije isključeno postojanje i još nekih mineralnih komponenti u strukturi promatranog uzorka mulja. Prema podacima iz literature (Svinka i Lindina 1994 Svinka et al. 2011), ortoklas i mikroklin zbog svojih svojstava mogli bi biti osnova formiranja tekuće faze tijekom procesa sinteriranja. Natrijev feldspat rastapa se na 1050 °C. Prisutnost kalijeva feldspata je korisna za smanjenje temperature sinteriranja keramičkih tijela, a prisutnost albita u kalijevom feldspatu može smanjiti stvaranje tekuće faze. Pojedini važni čimbenici koji utječu na brzinu vitrifikacije su viskoznost, površinska napetost i distribucija veličine čestica.

Kanalizacijski mulj kao moguća zamjena glini može usporiti potrošnju resursa i riješiti ekološke probleme uzrokovane ovom vrstom otpada. Ako je udio mulja previsok, proizvod je porozan i „labav“ zbog oslobađanja vode i organskih tvari, što i pokazuju rezultati (*slika 53*).

### 5.3. UKUPNO LINEARNO SKUPLJANJE PROIZVEDENIH OPEKA

Mokra glina sadrži veliku količinu vode, najmanje 25% vode. Početkom sušenja gline, voda isparava iz nje, čestice gline se približavaju što rezultira skupljanjem.

Skupljanje tijekom pečenja je neizbježna pojava. Skupljanje se događa prvo prilikom sušenja, ali i u drugoj fazi koja predstavlja pečenje opeke. Dobra kvaliteta opeke prema opekarskim standardima podrazumjeva skupljanje od 7 % do 12 %. Neispravno sušenje može uzrokovati nadutost materijala i stvaranje pukotina. U nastavku, eksperimentalni podaci pokazuju da linearno skupljanje značajnije ne odstupaju u odnosu na opekarske standarde.

Na *slikama 54, 55 i 56* prikazan je postotak ukupnog linearnog skupljanja opeka serije I. proizvedenih od 60 %, 70 % i 80 % gline, s udjelom mulja od 0 do 40 % (pijesak do 100 %), sinterirani na temperaturama 900, 1000 i 1050 °C. Vidljivo je da se porastom udjela mulja (a smanjenjem udjela pijeska) povećava skupljanje, a posljedica toga je prisutnost organskog sadržaja u mulju. Temperatura pečenja je još jedan važan parametar koji utječe na stupanj skupljanja. Povećanje temperature sinteriranja rezultira povećanje u postotku skupljanja.

Također može se primijetiti da pri udjelu mulja od 20 % i temperaturi sinteriranja 1050 °C, skupljanje za udio gline 60% iznosi 5,5 %, za 70 % gline je 6,2 %, a za 80 % gline 7,1 %. Znači da proizvedene opeke s većim udjelom gline s istim udjelom mulja na istoj temperaturi sinteriranja pokazuju veće skupljanje. Ono što može utjecati na takav rezultat je udio pijeska u smjesi koji u danom primjeru (prema eksperimentalnom dizajnu) za 60 % gline i 20 % mulja iznosi 20 %, za 70 % gline i 20 % mulja iznosi 10 %, a za 80 % gline i 20 % mulja iznosi 0 % pijeska. Drugim riječima što je manji udio pijeska u smjesi skupljanje raste. Najmanje skupljanje od 3,4 % pokazuje proizvedena opeka s smjesom od 60 % gline, 5 % mulja i 35 % pijeska, pri temperaturi sinteriranja od 900 °C. Maksimalno skupljanje 7,3 %, pokazala je opeka sa udjelom gline 60 % i 40 % mulja pri temperaturi 1050 °C, što se smara odličnim rezultatom s obzirom na veliki udio mulja i na skupljanje koje je ubičajeno u opekarskoj industriji.

Druga serija proizvedenih opeka, (*slika 63, 64 i 65*) izvedena je prema identičnom eksperimentalnom dizajnu samo je umjesto pijeska upotrijebljen granit. Rezultati također pokazuju veće skupljanje s povećanjem udjela mulja i porastom temperature sinteriranja. Uspoređujući opeke načinjene s granitom i one s pijeskom, može se primijetiti da opeke s granitom i identičnim udjelom gline i mulja sinterirane na istim temperaturama pokazuju neznatno manje vrijednosti skupljanja.

Na osnovu dobivenih eksperimentalnih podataka može se zaključiti da ovako jednoj kompozitnoj opeci, kada govorimo o skupljanju, svakako će pogodovati niže temperature pečenja. Dakle, udio mulja u smjesi i temperatura pečenja su dva ključna faktora kako bi se smanjilo skupljanje u procesu proizvodnje opeke. Najveći problemi koji se obično susreću kod skupljanja je stvaranje pukotina, zbog uništenja organskog sadržaja. Vrijednost skupljanja je porasla s višom temperaturom sinteriranja, zbog zgušnjavanja uzoraka uslijed sinteriranja. Opet, linearno skupljanje utječe na poroznost, jer dolazi do zatvaranja pora što dovodi do smanjenja poroznosti. Osnovna pokretačka sila koja djeluje pri skupljanju je razlika u kemijskom potencijalu između atoma koja može biti potaknuta temperaturom, i ili tlakom. Visoke temperature dovode do smanjenja slobodne specifične površine čestica (postupci difuzije, stvaranje taline, fazne transformacije), čime dolazi i do zgušnjavanja strukture i smanjenja volumena.<sup>136</sup>

Mnoge studije pokazuju da kemijski sastav smjese, različiti udjeli i uvjeti sinteriranja utječu na skupljanje glinenih kuglica.<sup>136</sup> Također se navodi da je skupljanje uvjetovano promjenom volumena koji je rezultat odvođenja vode iz pora, smanjenjem veličine pora kao i smanjenjem

razdvajanja između čestica. Nwoye je pokazao da veličina zrna i distribucija zrna gline ima značajan utjecaj na skupljanje.<sup>136</sup> Viewey i Larrly dokazuju da će se fine veličine čestica smanjiti više, postaju gušće (manja poroznost) i pokazuju izvrsna mehanička svojstva.<sup>190</sup> Nadalje, mnogi radovi,<sup>5,9,18</sup> pokazuju da se sušenje odvija u tri faze; faza rasta skupljanja, konstantna faza i faza smanjenja skupljanja. Tijekom faze rasta brzina isparavanja između čestica je veća od isparavanja na površinu i stoga se gubi više vode. Tijekom konstante faze isparavanja između čestica i na površini su konstantni. Utvrđeno je da se skupljanje pojavljuje u ovoj fazi. Kada voda između čestica gline ispari, sušenje je završeno i nema skupljanja.<sup>5,9</sup>

#### **5.4. PONAŠANJE PROIZVEDENIH OPEKA S OBZIROM NA ADSORPCIJU VODE**

Opeka je hidrofilni porozni materijal. Prisutne šupljine ili pore u krutoj matrici materijala lako apsorbiraju vodu u prazne prostore. Adsorpcija vode znatno ovisi o nekoliko čimbenika kao što su vrsta gline, čvrstoća i gustoća proizvoda te metodi proizvodnje.<sup>30,34</sup> Također, upijanje vode je ključni čimbenik koji utječe na trajnost opeke, tj. kvalitetu proizvoda i definira se kao omjer mase vode u porama i mase proizvoda. Što se manje vode infiltrira u opeku ona je izdržljivija, odnosno unutrašnja struktura opeke mora biti dovoljno stabilna i kompaktna da bi se izbjeglo prodiranje vode.

Utjecaj temperature na adsorpciju vode može se pripisati činjenici da povećanje temperature osigurava završetak procesa kristalizacije i zatvara otvorene pore. Povećanjem omjera mulja smanjuje se udio silicijevog dioksida u opekama, ali je dokazano da taj efekat nema značajan utjecaj na konačni proizvod.<sup>72</sup>

Osim toga, smanjenje adsorpcije podrazumijeva smanjenje otvorenih pora i povećanje čvrstoće.<sup>72</sup> Iz grafa se može vidjeti da se upijanje vode opeka povećava s povećanjem udjela mulja. Također može se primjetiti utjecaj temperature. Za isti udio mulja u jednoj opeci, s povećanjem temperature smanjuje se adsorpcija vode.<sup>55</sup> Prijašnja istraživanja su dokazala da dodatak mulja smanjuje plastičnost smjese i time smanjuje sposobnost vezivanja smjese, a unutarnja veličina pora opeke se povećava. Romero i sur (2008), sugeriraju da upijanje vode izravno ovisi o poroznosti, te da zatvorena poroznost dominira na visokoj temperaturi.<sup>64</sup> Određivanje adsorpcije vode je bilo učinjeno pomoću postupaka kao što je opisano. Kako temperatura pečenja raste od 900°C do 1050° C, sposobnost opeke da apsorbira vodu opada.

To se događa zato što glina unutar opeke počinje očvršćivati. Adsorpcija opeke ovisi o strukturnim obilježjima, osobito količini, veličini i obliku pora (Mariarosa Raimondo et. Al, 2009). Odnosno, kako temperatura pečenja raste, gustoća se smanjuje, a poroznost je veća. Postupno smanjenje poroznosti opeke s porastom temperature pečenja, događa se zbog progresivnog zatvaranja manjih pora uzrokovanih napredovanjem vertifikacije (Giuseppe Cultrone, 2004). Nadalje dokazano je, da se kod uzoraka pečenih na temperaturi od 900 °C stvara najveća količina pora radijusa od 0,1-0,5 µm i pora radijusa od 100 µm. Na 1000 °C, uglavnom se stvaraju pore radijusa 1-2 µm, a ujedno se smanjuje količina nastalih pora radijusa 100 µm.<sup>194</sup> Na 1100 °C, naglo se smanjuje rast pora veličine 1-2 µm, dok na 1200 °C raste količina pora radijusa 0,1-0,5 µm.

Prosuduje li se na temelju kemijskog sastava, bolju otpornost opeka osigurat će gline s manjim udjelom CaO. Naime, kod glina s većim udjelom CaO pri višim temperaturama karbonati se raspadaju povećavajući tako ukupnu poroznost.<sup>142-144</sup> U prisutnosti vode, kalcijev oksid koji nije ušao u reakciju s alumosilikatnom fazom se pretvara u portlandit Ca(OH)<sub>2</sub> koji kasnije može prijeći u CaCO<sub>3</sub> pri prisutnosti CO<sub>2</sub> iz atmosfere. Ovo će dalje izazvati povećanje volumena nastalog proizvoda i cvjetanje vapna, što dodatno povećava poroznost. Osim toga, kod karbonatnih glina je lakše kontrolirati temperaturu pečenja jer se morfologija karbonatne gline ne mijenja tijekom širokog raspona temperatura. Također, temperatura i atmosfera u peći imaju manji utjecaj na konačnu boju opeka izrađenih od karbonatne nego li one od nekarbonatne gline.<sup>194</sup>

Rezultati ispitivanja adsorpcije, smjese glina, mulj, pijesak (nazvane serija I.), pri različitim omjerima mulja (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 i 40 %) i temperaturama sinteriranja na 900 °C, 1000 °C i 1050 °C, prikazani su na *slici 57, 58 i 59*. Može se zaključiti da povećanjem temperature sinteriranja opada adsorpcija s bilo kojim udjelom gline. Odnosno, kod udjela mulja od 5 % pri temperaturi od 900 °C adsorpcija vode iznosi 13 %, dok pri udjelu mulja od 40 % iznosi 34,5 %. Na maksimalno ispitanoj temperaturi od 1050 °C, uzorci pokazuju adsorpciju vode 11,7 % s 5 % mulja, a s 40 % mulja 29,5 %. Prema američkim propisima (ASTM), maksimalno dopušteno upijanje vode (vodoupojnost) za opeku iznosi 20 %, što znači da s 60 % udjela gline i čak 25 % udjela mulja i 15 % pijeska pri temperaturi sinteriranja 1050 °C, možemo proizvesti opeku koja je primjenjiva u građevinske svrhe.

Kada je udio gline 70 % (*slika 58*), tendencija pada adsorpcije je identična, odnosno s porastom temperature sinteriranja adsorpcija opada. Pri sinteriranju od 900 °C i udjelu mulja

od 30 % adsorpcija je 25,5 %, na 1000 °C 25,0%, a pri 1050 °C iznosi 24,3 %. Prema maksimalno dozvoljenom postotku za vodoupojnost opeke,<sup>8</sup> rezultati bi bili sukladni s 70 % gline i 20 % mulja (10 % pijeska), pri 900 °C, adsorpcija je iznosila 17,2 %. Pri zadanim uvjetima iz *slike 58*, vidi se da pri udjelu mulja od 25 % adsorpcija prelazi 20 % na svim temperaturama sinteriranja, što ne zadovoljava zakonske regulative.

Kod opeka s 80 % gline (*slika 59*), može se zamijetiti manji rast adsorpcije, bez obzira na porast temperature sinteriranja u odnosu na udjele gline. To se može pripisati većem udjelu glinenih čestica koje očito manje adsorbiraju vodu od čestica mulja. Tendencija rasta adsorpcije s povećanjem udjela mulja i dalje je prisutna ali u manjem omjeru. Vidljivo je da udio mulja od 20 % i 20 % pijeska pri temperaturi od 900 °C, opeka zadovoljava zakonske regulative (*slika 59*). Pri temperaturi od 1050 °C adsorpcija iznosi 17,5 %.

Rezultati ispitivanja adsorpcije smjese glina, mulj, granit (nazvane serija II.), prikazana je *slikama 66, 67 i 68*. Slijed rasta adsorpcije s udjelom mulja stoji ali je taj porast manji u odnosu na smjesu s pijeskom, što objašnjava sami granit kao materijal. Odnosno, granit posjeduje daleko manje adsorpcijske mogućnosti od pijeska i to je potpuno jasno. Rezultati slijede da s 60 % gline i 5 % mulja i temperaturi sinteriranja od 900 °C adsorpcija je 10,6 %, a pri temperaturi sinteriranja 1050 °C iznosi 7,0 % (*slika 66*). Pri udjelu mulja od 40 % i temperaturi sinteriranja od 1050 °C adsorpcija je 25,4 %, što je za oko 10 % manja za isti udio mulja i gline za opeku u smjesi s pijeskom.

Iz *slike 66* može se zaključiti da bih proizvedena opeka s udjelom mulja od 30 %, 60 % gline i 10 % granita pri sinteriranju od 1050 °C bila zakonski prihvaljiva, što je opet veći udio mulja od opeke proizvedene pod ovim uvjetima u smjesi s pijeskom. Iz *slike 67* također se može vidjeti još manja adsorpcija vode za prizvedenu opeku s granitom u odnosu za iste udjele s pijeskom. To je posebno uočljivo pri temperaturi sinteriranja od 1050 °C, gdje adsorpcija vode s 20 % mulja iznosi 12,7 %, a za iste uvjete u smjesi s pijeskom 19,9 %. Zaključak slijedi da opeka pripremljena s glinom, muljem i granitom za iste postotke mulja pri istim temperaturama sinteriranja pokazuje manju adsorpciju vode prema onoj s pijeskom.

Prema ASTM C62-05 (koji propisuje standardnu specifikaciju za izgradnju zidnih elemenata od pečene gline uz dodatak otpada), maksimalno dopuštena adsorpcija vode iznosi 20%. Također, prema ASTM 902 standardnoj specifikaciji, proizvedeni kompozitni materijal bi se mogao iskoristiti za asfaltiranje sustava s laganim prometom (npr. pješačke staze), s obzirom

na adsorpciju vode. Engleska standardna specifikacija, CSA A8206 za opečene glinene materijale s namjenom korištenja u zidarstvu dozvoljena adsorpcija vode je od 17% do 25%.

## 5.5. SAVOJNA ČVRSTOĆA PROIZVEDENIH OPEKA

Čvrstoća je funkcija sastava, mikrostrukture, stanja površine i vanjskih čimbenika. Savojna čvrstoća je najvažnija veličina za procjenu čvrstoće, te za dimenzioniranje dijelova. Na vrijednost savojne čvrstoće utječu: veličina, oblik, površina, nehomogenost strukture koja je određena postupkom proizvodnje.<sup>11</sup>

Čvrstoća je ključan faktor za ugradnju kanalizacijskog mulja u keramički proizvod. Rezultati pokazuju da snaga uvelike ovisi o količini mulja koji je dodan i temperaturi pečenja. Veći udio mulja utječe na smanjenje savojne čvrstoće, (manja gustoća), dok povećanje temperature sinteriranja utječe na porast čvrstoće. Čvrstoća na savijanje usko je povezana s poroznosti, distribuciju pora i temperaturom.

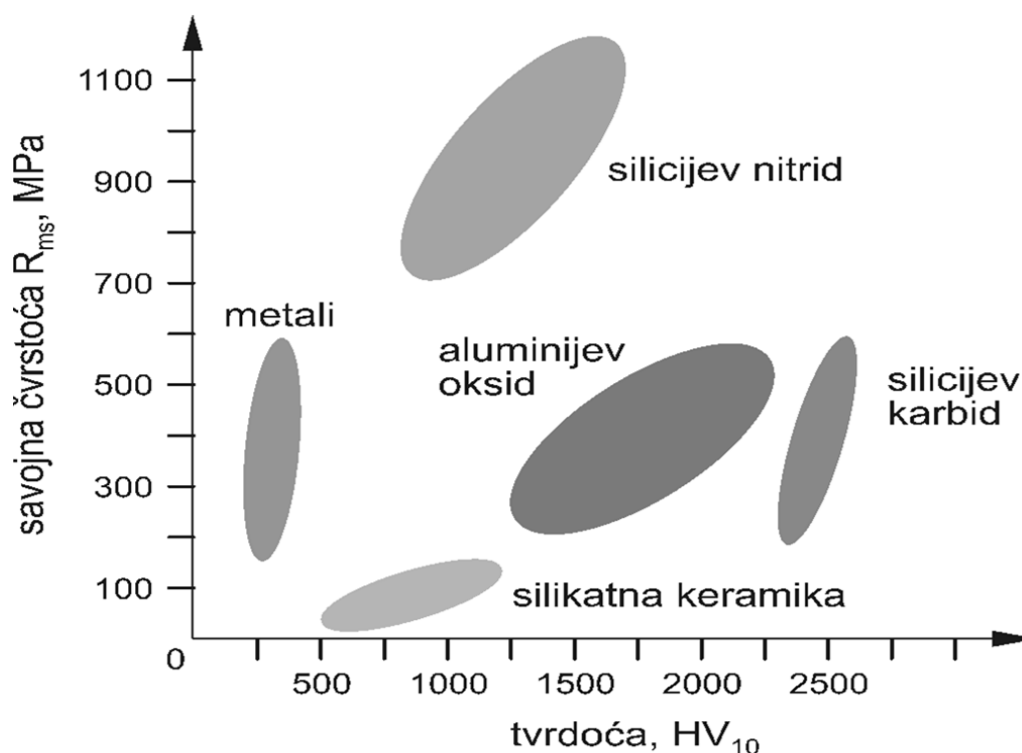
S obzirom na zadane uvjete, keramički dio ne mora samo izdržati maksimalna opterećenja nego mora biti i u upotrebi određeno vrijeme. Do pucanja u pravilu dolazi zbog pojedinačnih pogrešaka koje se često nalaze na ili vrlo blizu površine, zato što su tu naprezanja najveća. Ako je dio opterećen ispod svoje čvrstoće, i ako je još eventualno izložen vodi ili vlažnoj okolini, može doći najprije do vrlo sporog, a s povećanjem opterećenja, do vrlo brzog širenja kritične pukotine, što na kraju rezultira lomom. Nastupa pretežno kod oksidne keramike, ali i kod neoksidne keramike koja ima amorfnu oksidnu fazu na granicama zrna. Za razliku od polaganog širenja pukotine, gdje se širi pojedinačna pukotina, pod pojmom oštećenja zbog puzanja podrazumijeva se fenomen nastajanja poroznosti od puzanja i mikropukotina. One su u materijalu homogeno raspoređene te uzrokuju oštećenja po cijelom opterećenom volumenu. Posljedica toga je promjena fizikalnih svojstava materijala.<sup>11</sup>

Sljedeće pretpostavke potvrđuju i rezultati (*slika 60 do 62*), da u smjesi glina, mulj, pijesak, s 60 % gline i 5% mulja s povećanjem temperature sinteriranja od 900 °C do 1050 °C čvrstoća raste od 4,0 MPa do 4,60 MPa. Uz identične uvjete s 40 % mulja, savojna čvrstoća se kreće samo od 1,90 MPa do 2,52 MPa. Kada je udio gline u smjesi 70 % čvrstoća s 5% mulja raste od 5,5 % (kod 900 °C) do 6,15 % (kod 1050 °C). Najveće vrijednosti savojne čvrstoće (u nazvanoj seriji I.) dobivene su pri udjelu gline od 80 %, 5 % mulja i 15 % pijeska. Pri 900 °C, čvrstoća je iznosila 5,87 MPa, a pri 1050 °C 7,42 MPa. Predpostavlja se da su vrijednosti



malih čvrstoća prisutne zbog visokog sadržaja organske tvari i formiranja velikih pora u proizvodu.

Druga serija rezultata predstavlja smjesu glina, mulj, granit. Rezultate savojne čvrstoće u ovisnosti o udjelima mulja i temperaturama sinteriranja prikazani su na *slici 69 do 71*. Možemo uočiti trend pada čvrstoće s udjelom mulja, kao i u smjesi s pijeskom, ali su vrijednosti savojne čvrstoće ipak veće. Pa tako smjesa s 60 % gline 5% mulja i 35 % granita pokazuje čvrstoću na savijanje 4,56 MPa pri 900 °C, a pri 1050 °C, 5,37 MPa. S udjelom gline od 70 % čvrstoća raste, pa s 5% mulja s povećanjem temperature čvrstoća raste od 7,07 MPa do 7,22 MPa. Kao što smo već napomenuli, s povećanjem udjela mulja čvrstoća opada. Nadalje, što je bilo i za očekivati, najveće vrijednosti čvrstoće u smjesi s granitom, pokazao je uzorak s 80 % gline, 5 % mulja i 15 % granita, pri temperaturi sinteriranja od 1050 °C i iznosi 9,89 MPa.



**Slika 90:** Područja vrijednosti tvrdoća i savojne čvrstoće pojedinih vrsta keramika<sup>11</sup>

Na osnovu predočenih eksperimentalnih podataka vidljivo je da su vrijednosti čvrstoće na savijanje izrazito male. Savojna čvrstoća opeke prizvedena samo od gline (ilovače), u industrijskom pogonu iznosi 23,0 MPa. Prema ISO 10545-4 grupa III Aneks L za zidne elemente, čvrstoća na savijanje treba biti veća od 12 N/mm<sup>2</sup>. Izrađeni materijal s predočenom čvrstoćom na savijanje ne zadovoljava niti standard ASTM C1072 za zidne elemente.

## 5.6. IZLUŽIVANJE (ISPIRANJE) TEŠKIH METALA

Metali su kemijski elementi različite relativne gustoće, koja nije izravno povezana s njihovim štetnim djelovanjem (toksičnošću). Razlog tome je njihova prisutnost u cjelokupnom ekološkom sustavu, ali i nepoznanica u načinu njihova djelovanja na živi svijet. Teški metali su metali čija je gustoća veća od 5 g/cm<sup>3</sup>. Teški metali su vrlo toksični zbog prisustva u obliku iona ili u obliku spojeva topivih u vodi, te se tako vrlo lako mogu apsorbirati u živim organizmima.<sup>145</sup>

Svaki od toksičnih metala i polumetala koji se pojavljuje u prirodi ima svoj specifični biokemijski ciklus, čime je određeno njegovo kruženje u prirodi od atmosfere i hidrosfere do geosfere i biosfere. Ovisno o vrsti i kemijskim svojstvima pojedinog elementa, postoje različitosti u njegovoj pokretljivosti u okolišu i toksičnom djelovanju na biljke, životinje i čovjeka.

Test ispiranja primjenjuju se da bih utvrdila sposobnost zadržavanja teških metala u keramičkim strukturama. Brzina ispiranja se u pravilu povećava s rastućim atomskim brojem: Zn < Cu < Ni < Cr i te vrijednosti ovise eksponencijalno o sadržaju mulja (Magalhaes et al., 2005). Početnom reakcijom između mulja i gline dominira makro mehanizam spajanja u zajedničku cjelinu (Magalhaes et al., 2004), a potom difuzijski mehanizam. Uglavnom zbog složenosti sustava dominantni mehanizam inercijskog procesa i relevantni parametri nisu jasno poznati.

**Tablica 21:** Granične vrijednosti za metale regulirane TCLP procedurom (Towsend et al., 2003)

Parametar	Granična vrijednost mg/l
As	5,0
Cd	1,0
Cr	5,0
Hg	0,2
Pb	5,0
Cu	25,0
Zn	25,0
Ni	25,0

Parametri koji najviše utječu na inertiranje metala su: vrsta gline, temperatura i stanje aglomeracija. Rezultati ispiranja As, Zn, Ni, Cd, Cr, Cu, Hg i Pb provedeni su na svakom proizvedenom uzorku (136 uzoraka), pri sinteriranju na 900 °C, 1000 °C i 1050 °C i navedeni su u tablici 4. Odnos između temperature sinteriranja i ispiranja uglavnom ovisi o vrsti teških metala ili njihovim spojevima formiranim na zadanim temperaturama.<sup>146</sup> Također, izluživanje ovisi o metodi koja se primjenjuje i pH otopine.<sup>147</sup>

Ispiranje teških metala odeđeno je prema EPA Test Method 1311 maksimalno dozvoljene koncentracije teških metala prikazane su u *tablici 21*.

### 5.6.1. Izluživanje arsena

U prirodi dolazi slobodan, ali se u spojevima najčešće pojavljuje u obliku sulfida (arsenopirit - FeAsS, auripigment - As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> i realgar - As<sub>2</sub>S<sub>2</sub>). Arsenovi se spojevi obično klasificiraju prema njihovoj kemijskoj građi u trovalentne i peterovalentne, na anorganske i organske. Arsen s

kisikom, klorom, i sumporom stvara vrlo toksične anorganske spojeve, a s ugljikom i vodikom organske spojeve koji su manje toksični od anorganskih.<sup>148</sup> Zagrijavanjem na 360°C prelazi u stabilni sivi arsen uz razvijanje topline.

Iz dobivenih eksperimentalnih podataka može se vidjeti da s povećanjem udjela gline tj. smanjenjem udjela mulja u smjesi u obje serije postepeno opada koncentracija izluženog arsena (*slika 72 do 89*). Povećanje temperature sinteriranja utječe na smanjenje koncentracije izluženog arsena i to u obje ispitivane serije. U skladu s mnogim studijama, može se zaključiti da stabilizacija kontaminiranog arsena ovisi o udjelu gline, udjelu mulja, tipu prisutnih oblika arsena te o periodu sušenja.<sup>150</sup>

U prvoj seriji, kako smo je nazvali u prijašnjim dijelovima ovoga rada (glina, pijesak, mulj), najveću koncentraciju arsena pokazuje formacija s 60 % gline, 20 % mulja, 20 % pijeska i iznosi 2,80 mg/l, pri temperaturi sinteriranja od 900 °C (*slika 72*). Formacija s 80 % gline, 5 % mulja i 15 % pijeska pokazala je najnižu koncentraciju arsena i iznosila je 0,10 mg/l. Rezultati također pokazuju prisustvo arsena od 0,24 mg/l i u uzorcima bez prisustva mulja s 70 % gline (30% pijeska) pri 900 °C, pri 1000 °C 0,16 mg/l arsena i pri 1050 °C koncentracija arsena iznosila je 0,11 mg/l (*slika 75 do 77*). Nadalje, pri istim temperaturama sinteriranja s 80 % gline (20% pijeska) koncentracija arsena prisutna je u koncentracijama 0,08 mg/l, 0,06 mg/l i 0,03 mg/l. Ovi rezultati pokazuju da arsen u konačnom proizvodu ne potječe samo od ugrađenog mulja.

Uspoređujući rezultate prve i druge serije eksperimentalnih podataka vidljivo je da su vrijednosti izluženog arsena s granitom neznatno veće. Odnosno, najveću vrijednost koncentracije arsena pokazala je formacija s 40 % mulja, 60 % gline, pri 900 °C i iznosi 3,31 mg/l (*slika 81*). Minimalna koncentracija arsena u ovoj seriji čini formacija od 80 % gline, 5 % mulja i 15 % granita i iznosi 0,12 mg/l pri 1050 °C (*slika 89*).

Na osnovu prikazanih rezultata izluživanja arsena, a prema *tablici 21* možemo zaključiti da ugradnjom mulja niti s maksimalnim udjelom (40%), koncentracija arsena ne prelazi dozvoljene granice prema EPA Test Method 1311 od 5 mg/l.

### 5.6.2. Izluživanje cinka

Divalentni cink ( $Zn^{2+}$ ) jedan je od esencijalnih biogenih elemenata i ima važnu ulogu u optimalnim koncentracijama u živim organizmima. Aktivator je u više od stotinu enzima.<sup>13</sup> Organski spojevi cinka upotrebljavaju se kao fungicidi, antibiotici i lubrikanti. Iako je primjena cinka u industriji višenamjenska, taj metal ne onečišćuje okoliš. Otrovnost cinkovih spojeva ovisi o kemijskoj prirodi spoja, što određuje stupanj topljivosti u vodi, odnosno stupanj resorpcije iz probavnog sustava, pa su soli netopljive u vodi, praktički i netoksične.<sup>151</sup>

Rezultati izluživanja cinka pokazuju da je cink prisutan i u uzorcima bez prisustva mulja, u obje serije eksperimentalnih podataka (*slika 72 do 89*). U seriji s pijeskom s 70 % gline i 30 % pijeska koncentracija izluženog cinka pri 900 °C iznosila je 2,55 mg/l, a pri 1050 °C 2,95 mg/l. Formacija s 70 % gline i 30 % granita pri 900 °C pokazuje koncentraciju cinka od 3,68 mg/l.

Nadalje, ako promatramo rezultate u obje serije uzoraka izluženog cinka, primjećuje se da koncentracije cinka naglo raste s udjelom mulja. Također se može zaključiti da cink uvelike ovisi o temperaturi sinteriranja.

U prvoj seriji eksperimentalno dobivenih rezultata može se uočiti da pri temperaturi sinteriranja od 900 °C udio gline utječe na koncentraciju izluženog cinka. Odnosno, rezultati pokazuju da su vrijednosti koncentracije cinka veće s udjelom gline od 70 % nego s udjelom gline od 60 % za identične udjele mulja u smjesi. Sa 80 % gline, pri istoj temperaturi sinteriranja koncentracija cinka opada. Pri temperaturi sinteriranja od 1000 °C koncentracija izluženog cinka pokazuje tendenciju rasta kako se povećava udio gline. Na osnovu predloženih eksperimentalnih rezultata za prvu seriju, vidi se da je najmanja koncentracija cinka (2,20 mg/l) postignuta s formacijom od 60 % gline, 5 % mulja i 35 % pijeska, pri temperaturi sinteriranja od 1050 °C. Najveću koncentraciju cinka (12,02 mg/l), prema eksperimentalnim podacima pokazao je uzorak s 80 % gline i 20 % mulja.

Druga serija eksperimentalnih podataka pokazala je da su koncentracije izluženog cinka veće za iste udjele mulja, gline i temperature sinteriranja s tendencijom sporijeg porasta. *Slike 81 do 89* pokazuju da s povećanjem udjela gline i istim udjelima mulja na svim temperaturama sinteriranja koncentracija cinka opada. Najnižu koncentraciju cinka (4,18 mg/l) pokazala je formacija s 80% gline, 5% mulja i 15 % granita pri temperaturi sinteriranja od 900 °C. Najveću koncentraciju cinka (10,33 mg/l) pokazao je uzorak s 60 % gline i 40 % mulja pri

temperaturi sinteriranja 1050 °C. Na temelju predočenih eksperimentalnih podataka može se zaključiti da cink nikako ne može biti prijetnja za okoliš, prilikom ugradnje obrađenog kanalizacijskog mulja u glinene opeke, budući da koncentracija cinka ne prelazi maksimalno dozvoljenu koncentraciju od 25,0 mg/l, prema EPA Test Method 1311. Drugim riječima svi udjeli mulja i gline mogu se upotrijebiti prilikom proizvodnje.

### 5.6.3. Izluživanje nikla

Ovaj se metal nalazi u zraku, vodi i tlu. Spoj nikal karbonil,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , bezbojna je tekućina koja na zraku lako isparava, a u reakciji s oksidansima se lako raspada u soli nikla i ugljikov monoksid (CO), koji su veoma toksični. Svrstava se u vrlo otrovne industrijske plinove.<sup>148</sup>

Testovi izluživanja formacije s pijeskom pokazuju lagani porast koncentracije nikla s porastom udjela mulja (*slika 72 do 80*). Temperatura sinteriranja nema neki značajniji utjecaj, prati blagi porast koncentracije nikla. Identična svojstva pokazuju uzorci s granitom s istim udjelima gline i mulja, s neznatno višim koncentracijama izluženog nikla. Prema EPA Test Method 1311 granična vrijednost izluženog nikla je 25,0 mg/l, a prema eksperimentalnim podacima koncentracije nikla su daleko ispod dozvoljene granice, od 2,0 do 2,5 mg/l u obje serije.

### 5.6.4. Izluživanje kroma

Krom je jedan od manje zastupljenih elemenata u Zemljinoj kori (0,03 %), a dolazi kao željezo-krom-oksida ruda, kromit ( $\text{FeO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) i olovna ruda  $\text{PbCr}_2\text{O}_4$ . U svojim spojevima krom postoji u više oksidacijskih stanja: od dvovalentnog do šesterovalentnog. Veliki problem za ekološke predstavlja činjenica da Cr(III) vrlo lako prelazi u Cr(VI) pod djelovanjem raznih okolišnih čimbenika. Krom je toksičan, kancerogen i mutagen za žive organizme.

Eksperimentalni podaci (*slika 72 do 89*) za obje serije uzoraka pokazuju lagani porast koncentracije izluženog kroma s porastom udjela mulja. Porast udjela gline od 60 % do 80 % prati lagani pad koncentracije izluženog kroma za iste udjele mulja. Temperatura sinteriranja nema veliki utjecaj na izluživanje kroma, ali uočava se lagani porast koncentracije kroma s povećanjem temperature u obje serije uzoraka. Eksperimentalni podaci pokazuju (*slika 74*) da

je u formaciji s pijeskom najveća koncentracija kroma 2,13 mg/l (60 % gline i 40 % mulja, pri 1050 °C), a u formulaciji s granitom (*slika 83*) 2,25 mg/l (60 % gline i 40 % mulja, pri 1050 °C). Na osnovu ovih eksperimentalnih podataka možemo potvrditi, što se tiče koncentracije izluženog kroma, u obje serije, bilo koji udio mulja može se upotrijebiti za inkorporaciju u glinene opeke, budući da granična vrijednost za kroma iznosi 5,0 mg/l.

### 5.6.5. Izluživanje bakra, kadmija, žive i olova

Bakar je obojeni, crveni, sjajni metal koji ima široku primjenu u industriji i kućanstvu. Može biti jednovalentan i dvovalentan koji je postojaniji. Iako je dokazano da je bakar manje toksičan od većine teških metala, te da nije utvrđen kumulativni učinak kroz hranidbeni lanac, bakar se ubraja u skupinu od 16 kovina za koje je utvrđeno da su štetni za organizme.<sup>148</sup>

Eksperimentalni podaci (*slika 72 do 89*) pokazuju da koncentracija izluženog bakra blago raste s porastom udjela mulja kako formacije s pijeskom tako i s granitom. Kod uzoraka s pijeskom pri temperaturi sinteriranja od 900 °C do 1000 °C koncentracija bakra lagano opada. Daljnjim zagrijavanjem do 1050 °C koncentracija izluženog bakra neznatno raste. Kod formulacije s granitom temperatura sinteriranja gotovo pa nema značajnijeg utjecaja. Najveća izmjerena koncentracija bakra u uzorcima s pijeskom je 1,77 mg/l (60 % gline, 40 % mulja, pri 1050 °C), a s granitom 1,78 mg/l (60 % gline, 40 % mulja, pri 1000 °C). Granična koncentracija bakra prema EPA Test Method 1311 iznosi 25,0 mg/l (*tablica 21*).

Kadmij je mekana, hlapljiva, srebrnasto-bijela kovina koja u prirodi dolazi kao primjesa olovu (galenit), cinku (sfalerit) i bakru, a rjeđe kao samostalna ruda grinokit i otavit. Značaj kadmija u ekotoksikologiji raste zbog njegovog visokog stupnja otrovnosti i nemogućnosti detoksikacije prirodnim procesima. Kadmij je netopljiv u vodi i nezapaljiv, a pri sobnoj temperaturi je stabilan. Međutim, u praškastom obliku može gorjeti i oslobađati toksične plinove. Zagrijavanjem se površina kadmija oksidira postajući svijetložute do tamnosmeđe boje, a ako se zagrije do vrelišta (767 °C) gori žutocrvenim plamenom i prelazi u smeđi kadmijev oksid (CdO).<sup>199</sup>

Prikazani eksperimentalni podaci izluživanja pokazuju da kadmija nema ili je prisutan u vrlo malim koncentracijama. Također, zamjećuje se da povećanje temperature sinteriranja u obje serije, značajnijeg utjecaja na koncentraciju kadmija. U formaciji s pijeskom najvišu vrijednost kadmija (0,09 mg/l) pokazala je smjesa s 70 % gline i 30 % mulja pri temperaturi

1000 °C (*tablica 15*). Što se tiče formacije s granitom (*tablica 17 do 18*), nešto značajnije se uočava porast koncentracije kadmija s povećanjem udjela mulja. Eksperimentalni podaci pokazuju da je najviše kadmija izluženo (0,13 mg/l) iz smjese sastava, 60 % gline i 40 % mulja pri temperaturama 1000 °C i 1050 °C. Dopuštena granična vrijednost koncentracije kadmija prema EPA Test Method 1311 je 1,0 mg/l, što znači da je i maksimalni udio mulja moguće inkorporirati u glinene opeke.

Živa je srebrno-bijeli metal koji je tekući na sobnoj temperature, a u okolišu nalazi se u elementarnom obliku te u različitim anorganskim i organskim spojevima. U vodi se može pretvoriti i u organske oblike kao što je metilživa ( $\text{HgCH}_3$ ), koji je glavni oblik žive u okolišu i glavni oblik koji se nakuplja u životinjskom i ljudskom organizmu.<sup>199</sup> Otrovnost za čovjeka ovisi o količini, valentnosti i anionskom sastavu, topljivosti i raspodjeli u organizmu.<sup>200</sup>

Test izluživanja za formaciju s pijeskom (*tablica 14 do 16*) pokazuje da je živa prisutna samo u smjesi koju čini 70 % gline i 30 % mulja pri temperaturi sinteriranja 1050 °C i iznosi 0,01 mg/l. To bi mogla biti i pogreška, jer je vidljivo da olovo nije pronađeno niti u jednoj drugoj smjesi i s većim udjelom mulja. U formaciji s granitom živa je prisutna u smjesi koju čini 60 % gline, 35 % mulja i 5 % granita pri 1000 °C i iznosi 0,02 mg/l i smjesi 60 % gline, 40 % mulja pri istoj temperaturi i iznosi 0,04 mg/l (*tablica 17*). Granična vrijednost za živu prema EPA Test Method 1311 je 0,2 mg/l, a eksperimentalni podaci pokazuju daleko niže koncentracije izlužene žive.

Olovo je uz živu i kadmij teška kovina izrazito otrovnih svojstava. U svakodnevnom životu možemo olovo naći kao primjesu u glazurama i bojama za izradu keramičkih posuda, kao primjesu amalgama, u vodovodnim instalacijama, kao sačmu i streljiva, zaštitu od X-zraka, a desetljećima se koristilo za izradu tiskarskih slova, pesticida itd. Olovo koje je prisutno u vodotocima i jezerima, a najvećim se dijelom taloži u mulju.<sup>199</sup>

*Tablice 14 do 16* prikazuje izluživanje olova u formaciji s pijeskom. Vidljivo je da s udjelom gline od 60 % pri temperatura 900 °C i 1000 °C olovo je prisutno tek s udjelom mulja od 30 % i 35 % i kreće se od 0,01 mg/l do 0,03 mg/l. Porastom temperature sinteriranja na 1050 °C olovo je prisutno već kod 5 % mulja i raste s porastom udjela mulja u smjesi od 0,01 mg/l do 0,03 mg/l. Nadalje, porastom udjela gline koncentracija olova ne prelazi 0,03 mg/l. Eksperimentalni podaci izluživanja olova u formaciji s granitom prikazani su u *tablicama od 17 do 19*. Mogu se primjetiti veće koncentracije olova i to već pri temperaturi sinteriranja od 900 °C (smjesa 60% gline, 5% - 40 % mulja) u rasponu od 0,1 mg/l do 0,17 mg/l (*tablica 17*).



Povećanje udjela gline ili temperature sinteriranja ne utječe na porast koncentracije izluženog olova. Prema EPA Test Method 1311 granična vrijednost olovo iznosi 5,0 mg/l.

Dobiveni eksperimentalni podaci izluživanja As, Zn, Ni, Cd, Cr, Cu, Hg i Pb sugeriraju da je uključivanje obrađenog kanalizacijskog mulja (UPV Vinkovci, Hrvatska) u matricu keramike dobra alternativa za inertiranje ovakve vrste otpada. Ovi rezultati čine ovu alternativu ekološki prijateljskom, nego primjerice izravnu uporabu mulja u poljoprivredi.

## 6. ZAKLJUČCI

Ogroman proizvodni kapacitet keramičke industrije ima veliki potencijala za inkorporaciju kanalizacijskog mulja u industrijskom procesu. Kroz ovu studiju željela se primijeniti jednostavna filozofija, da se dio obrađenog kanalizacijskog mulja zamjeni kao alternativna sirovina u tijeku proizvodnje neke od niza keramičkih proizvoda.

Cilj ovog istraživanja bio je recikliranje otpada (kanalizacijskog mulja), čija se proizvodnja povećava svaki dan, te imobilizacija teških metala i smanjenje potrošnje prirodnih resursa.

Dobiveni rezultati usmjereni su na usporedbu različitih udijela kanalizacijskog mulja u odnosu na glinu, uz dodatak različitih udijela pijeska i granita, prema zadanom eksperimentalnom dizajnu.

Na osnovu eksperimentalnih podataka rezultati se mogu sažeti :

- Proizvedene opeke ne nude poželjne estetske rezultate. Opeke s dodatkom kanalizacijskog mulja u rasponu od 35 % do 40 % (suhe težine), ne preporučuju se za korištenje, jer su krhke i lako lomljive, čak i kad se s njima barata nježno. Stoga, može se reći da su opeke ovakve prirode prikladne samo za uporabu kao zajedničke opeke, koje inače nisu izložene „oku“ zbog loše površinske obrade.
- Konačni proizvod je crvene boje (od svjetlije do tamnije, ovisno o temperaturi), zbog prisustva željeza prisutnog u sirovim materijalima gline i mulja.
- Proizvedene opeke su lakše, u usporedbi s opekama bez dodatka mulja. Općenito su više porozne, budući da se kod većeg postotka mulja i golim okom mogu vidjeti pore, što dovodi do zaključka da su i mehanički slabije.
- Gustoća ispitivanih uzoraka neznatno se povećava s povećanjem temperature sinteriranja, što je vjerovatno posljedica male temperaturne razlike (900 °C – 1050 °C). Povećanjem udjela mulja gustoća opada. Također, rezultati ispitivanih uzoraka ne pokazuju značajnije razlike u gustoći između serije s pijeskom i granitom. Veće temperature kod ovakvih materijala, u pravilu povećavaju ugušćivanje što dovodi do zatvaranja nekih od otvorenih pora. Nadalje, to je povezano sa smanjenjem adsorpcije vode i povećanjem čvrstoće.

- S obzirom na na tehnološke osobine proizvoda jasno je vidljiv linearan odnos između povećanja postotka mulja i adsorpcije vode. Povećanjem udjela mulja raste i adsorpcija vode.
- Povećanje udjela mulja dovodi do smanjenja čvrstoće na savijanje. Sinterirani proizvodi pokazuju čvrstoću na savijanje do 10 MPa. Međutim, to ne može ispuniti zahtjeve europskih standarda. Dakle, potrebno je dodati neki materijal koji bih eventualno smanjio veličinu pora i poboljšao čvrstoću proizvoda.
- Povećanje temperature sinteriranja pokazuje najveće promjene u ukupnom linearnom skupljanju, ali ne pokazuju prevelika odstupanja u usporedbi s samom glinom.
- Prednosti dodavanja otpadnog mulja su vlaknasti učinak koji povećava plastičnost, te povećanje poroznosti nakon pečenja čime se poboljšavaju svojstva toplinske vodljivosti.
- Testovi izluživanja u skladu sa standardom EPA Test Method 1311 i pokazuju da ne postoje okolišna ograničenja korištenja proizvoda s glinom i kanalizacijskim muljem dobavljenog iz uređaja za pročišćavanja otpadnih voda Vinkovci, Hrvatska. To ukazuje da se inertiranje mulja u glini može koristiti bez štetnih učinaka na zdravlje korisnika.
- Problemi povezani s proizvodnim procesom nisu bili predmet ovog rada.
- Kanalizacijski mulj je materijal bogat organskim tvarima što pruža značajnu uštedu energije čak i sa niskim postotkom. Istraživanja procjenjuje uštedu energije se bar za 40%. Dakle može se zaključiti da je upotreba dehidriranog kanalizacijskog mulja poticajna alternativa pri proizvodnji glinene pečene opeke, budući da će proizvođač opekarske industrije smanjiti troškove vezane za sirovinu i korištenje energije tijekom pečenja.
- Naravno postoje i nedostaci u korištenju ove vrste otpada, kao što su visoki troškovi prijevoza, neugodan miris.

- Ovaj prikazani rad naglašava izrazit nedostatak lokalnih relevantnih istraživanja na ovom vrlo važnom građevinskom materijalu i ukazuje potrebu na potrebu za daljnjim istraživanjima.

## 7. LITERATURA

1. D. Slovenec, V. Bermanec : Sistematska mineralogija – mineralogija silikata: *Geoloia Croatica* **57** (2006) 207-208
2. [http://www.fbe.deu.edu.tr/all\\_files/tez\\_arsivi/2007/yl\\_t2319.pdf](http://www.fbe.deu.edu.tr/all_files/tez_arsivi/2007/yl_t2319.pdf) (10. 12. 2008.)
3. P. Krolo, Vježbe iz tehnoloških procesa anorganske industrije, Split, (2000) 108-114
4. Sonja Zlatović : Uvod u mehaniku tla, Tehničko veleučilište u Zagrebu, ISBN 953-7048-02-0
5. R. Zlatunić : Nastanak gline, tehnologija i minerologija keramike, *Histria archaeologica* **36** (2005) 61-114
6. [http://www.rgn.hr/~sborosos/PMiP/Ciglariska%20glina\\_seminar.pdf](http://www.rgn.hr/~sborosos/PMiP/Ciglariska%20glina_seminar.pdf)
7. G. J. Churchman, W. P. Gates, B. K. G Theng, G. Yuan, G. Lagaly, B. K. G. Theng, (Ed.), *Handbook of Clay Science*, Elsevier, Amsterdam, 2006, 625–675
8. F. Tateo, F. Summa, C. G. Bonelli, G. Bentivenga: *Appl. Clay Sci.* **20** (2001) 97
9. Ivana Miletić : Struktura keramičkog materijala, *Opusc.archaeol.* **31** (2007) 347–362.
10. M. Carretero, M. Dondi, B. Fabbri, M. Raimondo, *Journal of Applied Clay Science*, **20** (2002) 301-306
11. [http://www.fsb.unizg.hr/usb\\_forented/.../1398256633-0-keramika\\_2.dio.pdf](http://www.fsb.unizg.hr/usb_forented/.../1398256633-0-keramika_2.dio.pdf)
12. J. Dweck, P.M. Buchler, A.C.V. Coelho, F.K. Cartledge : *Journal of Environmental Science and Health, Part A* **35** (5) (2000) 715-740.
13. A. Plançon: *Clay Minerals* **36** (2001) 1-14
14. <http://www.pubpages.unh.edu/~harter/crystal.htm> Bob Harter
15. [http://www.quartzpage.de/gen\\_mod.html](http://www.quartzpage.de/gen_mod.html)
16. [http://www.gfmo.ba/2\\_MINERALOGIJA.pdf](http://www.gfmo.ba/2_MINERALOGIJA.pdf)
17. <http://www.gfos.unios.hr/portal/images/.../inzenjerska-geologija-ii-a-dio.pdf>
18. E.M. Zaleski, C. Ensslen, mC. G. Levi: *Journal of the American Ceramic Society* **98** (5) (2015) 1642-1649
19. *Journal of the American Ceramic Society* Melting and Crystallization of Silicate Systems Relevant to Thermal Barrier Coating Damage Elisa M. Zaleski, Charlotte Ensslen and Carlos G. Levi 28 JAN 2015
20. <http://www.gradst.hr/LinkClick.aspx?fileticket=2D4Kp0qI5MU%3D&tabid=895&mid=2088>
21. <http://www.gradimo.hr/clanak/ilovaca-kao-gradevni-materijal/522>
22. <https://www.hr.wikipedia.org/wiki/Ilovača>

23. <http://www.croatica.botanic.hr/~ekolbilj/ekologijabilja/.../tlo-CO2-Kyoto.pdf>
24. B. Baran, T. Erturk, Y. Sarikaya, T. Alemdalolu, *Appl. Clay Sci.*, **20** (1–2) (2001) 53–63
25. F. A. Andrad, H. A. Al-Qureshi, D. Hotza, *Applied Clay Science*, **51** (1–2) (2011) 1–7
26. E. W. Worrall, C. V. Green, *The Organic matter in Ball Clays*, *Trans Brit. Cer. Soc.* **52** 58
27. <http://www.clays.org/journal/archive/volume%201/1-1-70.pdf>
28. Hall, Christopher, William Hoff: *Water Transport in Brick, Stone and Concrete*. New York, NY: Spon Press, 2002.
29. [http://www.sgtek.ch/rkuendig/dokumente/FS12\\_Clay\\_Properties.pdf](http://www.sgtek.ch/rkuendig/dokumente/FS12_Clay_Properties.pdf)
30. D. Tunega, G. Haberhauer, M.H. Gerzabek, H. Lischka: *Theoretical study of adsorption sites on the (001) surfaces of 1:1 clay minerals*, *Langmuir* **18** (2002) 139-147
31. Bhattacharya, AK, Mandal, SN, Das, SK (2006): *Chemical Engineering Journal*, **123** (2006) 43–51
32. P. Monvisade, P. Siriphannon: *Appl. Clay Sci.* **42** (2009) 427
33. Shun-Lung Su, *Applied Clay Science*, **12** (3) (1997) 189–207
34. K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta, Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review, *Adv. Colloid Interface Sci.* **140** (2008) 114–131.
35. Fonseca, MG, Oliveira, MM, Arakaki: *Journal of Hazardous Materials* **137** (2006) 288-292.
36. C. Guido, A. Langella, M. Pansini, P. Cappelletti, *Clays Clay Miner.* **50** (2002) 127.
37. <http://www.pedologija.com.hr/literatura/Pedologija/Mineralna%20tvar%20tla.pdf>
38. B. Bolto, D. Dixon, R. Eldridge, S. King: *Water Research* **35** (2001) 2669-2676
39. C. Claver, E. Fernandez, R. M. Català, F. Medina, P. Salagre, J. E. Sueiras: *J. Catal.* **201** (1) (2001) 70-79.
40. P. Renault, P. Cazevieuille, J. Verdier, J. Lahlah, C. Clara, F. Favre: *Geoderma* **154** (2009) 101
41. [http://www.vtsbj.hr/images/uploads/Tehnicki\\_materijali\\_11-II.pdf](http://www.vtsbj.hr/images/uploads/Tehnicki_materijali_11-II.pdf)
42. M. Vrkljan: *Minerologija i petrologija – osnove i primjena*, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb 2001
43. <http://www.geol.pmf.hr/~jsremac/predavanja/geomorfologija%20s%20osnovama%20>
44. [www.gfmo.ba/3\\_petrografija.pdf](http://www.gfmo.ba/3_petrografija.pdf)
45. C. Guido, A. Langella, M. Pansini, P. Cappelletti, *Clays Clay Miner.* **50** (2002) 127.

46. Nowak, O. Kuehn, V. Zessner, *Water Sci. Technol.*, **48** (2003) 33-41
47. MM González, J. Martín, D. Camacho-Muñoz, JL Santos, I. Aparicio, E. Alonso : Degradation and environmental risk of surfactants after the application of compost sludge to the soil , *Waste Manage.* **32**. (2012) 1324-1331.
48. Department of Resources Recycling and Recovery CAL Recycle, State of California, *Organic Materials Management*, [www.calrecycle.ca.gov](http://www.calrecycle.ca.gov) (10. 12. 2014.)
49. Xu, S., Harsh, J.B., *Clays Clay Miner.* **40** (1992) 567-574
50. S. Kaufhold, R. Dohrmann, K. Ufer, R. Kleeberg, H. Stanjek: *Clay Minerals*, **46** (201) 411–420.
51. <http://www.lenntech.com/library/sludge/sludgetreatment-general.htm>
52. <http://www.ccm.geoscienceworld.org/content/49/5/444.extract>
53. G. Cultrone: *Journal of the European Ceramic Society* **24** (2004) 547–564
54. D. Aran, A. Maul, J. F. Masfaraud: *C. R. Geosci.*, **340** (2008) 865.
55. R.D. Spence, A.J. Mattus, Laboratory stabilizations/solidification of tank sludges: MVST/BVEST, *Journal of Environmental Management* **70** (2004) 189-202.
56. E. U. Corgor, T. D. Okutman, G. E. Zengin, G. Insel, *Journal of Biotechnology* **157** (4) (2012) 547–553
57. A. J. M. Horvat, K. Margeta: *Instrumentalna analiza*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2013
58. M. Ros, D. Zupancic: *Acta Chim. Slov.* **49** (2002) 931–943
59. J. P. Young, O. M. Soon, H. Jong: *Ceramics International*, **29** (2) (2003) 223-227
60. T. Novak, John: *The advantages of the thermal hydrolysis in sludge treatment*, IWA: *Water* **21** (2009) 26.
61. M. Mioč, *Značajke i obrada industrijskih otpadnih voda*, Interdisciplinarni sveučilišni postdiplomski studij, Sveučilište u Zagrebu 2008
62. Ivana Miletić: *Struktura keramičkog materijala*, *Opusc. archaeol.* **31** (2007) 347–362
63. Metcalf, Eddy Inc: *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*, Mc Graw Hill, New York (2003) 1819.
64. L. Ammann: *Aufarbeitung und Charakterisierung von Bentoniten*, Diplomarbeit, Universität Kiel 2000
65. R. E. Grim, *Clay Mineralogy*, 2nd edition, McGraw-Hill, New York, 1968
66. F. Bergaya, M. Vayer: *Appl. Clay Sci.* **12** (1997) 275-280
67. G. Kahr, F. T. Madsen: *Appl. Clay Sci.* **9** (1995) 327-336
68. E. Busenberg, C. V. Clemency: *Clays Clay Miner.* **21** (1973), 213-218

69. D. Aran, A. Maul, J. F. Masfaraud: *Geoscience* **340** (2008) 865-871
70. A. Abdul Kadir, N.A.Sarani, *Int. J. Of Integrated Engineering* **4** (2) (2012) 53- 69
71. A. G. Liew, A. Idris, A. A. Samad, H. K. Calvin, M. S. Wong, M. B. Aminuddin: *Waste Management & Research*. **22** (2004) 226–233
72. G. Cultrone: *Journal of the European Ceramic Society*, **24** (2004) 547–564
73. <http://www.geol.pmf.hr/~jsremac/predavanja/.../3.stijene.pdf>
74. M. M. Jordán, M. B. Almendro-Candel, M. Romero, J. M. Rincón: *Appl. Clay Sci.*, **30** (2005) 219– 224
75. C. R. Cheeseman, C. J. Sollars, S. McEntee: *Resources, Conservation and Recycling*, **40** (1) (2003) 13-25
76. G. R. Xu, J. L. Zou, Y. Dai: *Water Science and Technology* **54** (9) (2006) 69-79
77. F. A. Nasr, N. M. Badr, H. S. Doma, Flavour Industry Wastewater Management Case Study, *The Environmentalist*, **26** (2006) 31–39
78. [www.europarl.europa.eu/ftu/pdf/hr/FTU\\_5.4.7.pdf](http://www.europarl.europa.eu/ftu/pdf/hr/FTU_5.4.7.pdf)
79. <https://www.europarl.europa.eu/atyourservice/hr/displayFtu.html?ftuId=FTU>
80. [http://www.europarl.europa.eu/ftu/pdf/hr/FTU\\_5.4.6.pdf](http://www.europarl.europa.eu/ftu/pdf/hr/FTU_5.4.6.pdf)
81. [http://www.zelenazona.hr/home/wps/wcm/.../upravljanje\\_otpadom\\_u\\_eu](http://www.zelenazona.hr/home/wps/wcm/.../upravljanje_otpadom_u_eu)
82. M. Devant, J. A. Cusidó, C. Soriano: *Applied Clay Science* **53** (2011) 669–675
83. J. Viguri, A. Andrés, R. Ibañez, C. Puente Ruiz, A. Irabien: *Journal of Hazardous Materials* **79** (1-2) (2000) 63-75
84. B. E. E. Hegazy, H. A. Fouad, A. M. Hassanain, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, **6** (3) (2012) 453-461
85. K. L. Lin: *Journal of Hazardous Materials*, **137** (2006) 1810-1816
86. J. P. Young, O. M. Soon, H. Jong: *Ceramics International*, **29** (2) (2003) 223-227
87. T. Basegio, F. Berutti, A. Bernades & C. P.Bergmann: *Journal of the European Ceramic Society* **22** (13) (2002) 2251- 2259
88. I. Demir, M. S. Baspinar & M. Orhan: *Building and Environment* **40** (11) (2005) 1533-1537
89. V. Ducman & T. Kopar: *Materials and Technology* **41** (6) (2007) 289-293
90. X. Lingling, G. Wei, W. Tao & Y. Nanru: *Construction and Building Materials* **19** (2005) 243-247
91. A. G. Liew, A. Idris, C. H. K. Wong, A.A. Samad, M. Johari, M. M. Noor, A. M. Bakri: *Journal of Waste Management and Research* **22** (2004) 226-233
92. C. F. Lin, C. H. Wu, H. M. Ho: *Journal of Waste Management* **26** (2006) 970-978



93. J. A. Cusido, L.V. M. Cremades: *Waste Management Journal* **23** (2003) 273-280
94. M. Anderson: *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **77** (2002) 352-360
95. Ivan Petrović, Nedjeljko Perić: *INTELIGENTNO UPRAVLJANJE SUSTAVIMA – 2.dio: 2004/2005*
96. M. M. Selem, A. M. Zaki, O. P. Mahgoub, E. Abu El-Zahab, O .P. Malik, "Studies on Multi-Machine Power System With a Neural Network Based Excitation Controller Proc. IEEE Power Engineering Society, 2000
97. O. P .Malik, M. M. Salem, A.M. Zaki, O.A. Mahgoub, E. Abu El-Zahab: "Experimental studies with simple neuro-controller based excitation controller", IEEE Proc.-Gener. Transm. Distrib. 149( I) 2002.
98. P.R. Patnaik: *Applications of neural networks to recovery of biological products*, 1998., India
99. P. Lewicki, T. Hill, *Statistics: Methods and Applications*, StatSoft Inc., Tulsa, USA, 2006
100. S. Haykin, *Neural Networks, A Comprehensive Foundation* (2nd ed.), Pearson Prentice Hall, Delhi, 1999
101. H. Damuth, M. Bale, *Neural Network Toolbox, User's Guide*, The MathWorks Inc., 2002
102. H. Yousefizadeh, A. Zilouchian, M. Jamshidi,(Ed.), *Intelligent Control Systems Using Soft Computing Methodologies*, pp 39–66, CRC Press, Boca Raton, 2001
103. C. M. Bishop, *Neural Networks for Pattern Recognition*, Clarendon Press, Oxford, 1995
104. S. Goyal, G. Kumar Goyal: *Canadian Journal on Artificial Intelligence, Machine Learning and Pattern Recognition* **2** (2011) 78
105. R. Drake, M. S. Packianather, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **14** (1998) 280
106. European Union, 3rd Draft, Working Document on Sludge, ENV. E3/LM, 2000
107. T. Bolanča, J. Šipušić, Š. Ukić, M. Šiljeg, M. Ujević Bošnjak, *Fresenius Environ. Bull.* **21** (2012) 76
108. T. Bolanča, Š. Cerjan-Stefanović, Š. Ukić, M. Rogošić, M. Luša, *J. Chemom.* **22** (2008) 106
109. Y. Uzun, K. Bicakci, *Comput. Secur.* **31** (2012) 717
110. R. Battiti, *Neural Comput* **4** (1992) 141
111. K. Gurney, "Drawing things together–some perspectives" Dept. Human Sciences, Brunel University, Uxbridge, 2001.
112. A. Ebrahimzadeh, A. Khazae, *Measurement* **43** (2010) 103-112

113. T. A. Choudhury, N. Hosseinzadeh, C. C. Berndt: *Surf Coat. Technol.* **205** (2011) 4886
114. A. E. Kostopoulos, T. N. Grapsa, *Neurocomputing* **72** (2009) 3000
115. O. Nelles, *Nonlinear System Identification*, Berlin – Heidelberg – New York, Springer, 2000
116. J. C. Principe, N. R. Euliano, W.C. Lefebvre, *Neural and Adaptive Systems: Fundamentals Through Simulations*, New York, Wiley, 2000
117. [https://en.wikipedia.org/wiki/Microwave\\_chemistry](https://en.wikipedia.org/wiki/Microwave_chemistry)
118. R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell, *Tetrahedron Lett.* **27** (3) (1986) 279-282
119. DM Mingos, DR Baghurst. *Chem. Soc. Rev.* **20** (1991) 1-4
120. S.A.Galema, *Chem. Soc. Rev.* **26** (1997) 233-238
121. F. Wiesbrock, R. Hoogenboom, U. Schubert: *Macromol. Rapid Commun.* **25** (2004) 1739
122. Kappe, CO *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004** 43, 6250-6285.
123. A. De la Hoz, Diaz-Ortiz, Moreno: *A. Chem. Soc. Rev.* **34** (2005) 164-178
124. A. Loupy, Wiley-VCH *Microwaves in organic synthesis*, Weinheim, 2006.
125. A. Breccia, A. Fini, G. Feroci, A. m. Grassi, S. Dellonte, R. Mongiorgi, *Journal of microwave power and electromagnetic energy* **30** (1995) 3-9 153.
126. I. Zrinski, M. Eckert-Maksić, *Kem. Ind.* **54** (11) (2005) 469-476
127. A. Miklavc, *Chem. Phys. Chem.* **2** (2001) 552
128. Y. H. Xu, A. Iwashita, T. Nakajima, H. Yamashita, H. Takanashi, A. Ohki, *Effect of HF addition on the microwave-assisted acid-digestion for the determination of metals in coal by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry* **66** (2005) 58–64
129. <http://hr.wikipedia.org/wiki/Ultrazvuk>
130. T.J. Mason, *Ultrason. Sonochem.* **7** (2000) 145
131. <http://www.hielscher.com/technolo.htm>
132. M. Blekić, A. R. Jambrak, F. Chemat: *Croat. J. Food Sci. Technol.* 3 (1) (2011) 32- 47
133. <http://hr.wikipedia.org/wiki/Kavitacija>
134. H. Feng, G. V. Barbosa-Cánovas, J. Weiss, *Ultrasound Technologies for Food and Bioprocessing*, Springer Science, Business Media, New York (2010) 1-6
135. <https://en.wikipedia.org/wiki/Sonochemistry>
136. C. I. Nwoye, Investigating the Influence of Particle Size and Size Distribution on the Physical and Mechanical Properties of Ceramic Materials, Project Report 5-8 (2003) 16-22

137. F. Viewey, P. Larrly, *Ceramic Processing Before Firing*, John-Wiley and Sons, New York (1978) 3-8
138. J. Reed, *Principles of Ceramic Processing*, Wiley Interscience Publication, Canada (1988) 470-478
139. R. B. Keey, *Introduction to Industrial Drying Operations*, Pergamon Press, Elmsford, 658 C. I. Nwoye, New York 8 (8) (1978) 132-157
140. H. Malinar: *Vlaga u povijesnim građevinama*, Uprava za zaštitu kulturne baštine Republike Hrvatske, Volumen 11, Zagreb, 2003.
141. <http://www.uncp.edu/home/mcclurem/ptable/chromium/cr.htm>
142. M. I. Sanchez de Rojas, F. P. Marin, M. Frias, E. Valenzuela, O. Rodriguez, *Construction and Building Materials* **25** (2011) 2888-2897
143. J. H. Kung: *Durability of building materials*, 5 (1987) 125-143
144. W. Hansen, J. H. Kung: *Materials and Structures*, 21 (1988) 443-447
145. Landis, G. Wayne: *Introduction to environmental toxicology : impacts of chemicals upon ecological systems. Boca Raton [etc.] : Lewis Publishers, cop. 1999.*
146. C. R. Cheeseman, C. J. Sollars, S. McEntee, *Conservation and Recycling* 40 (1) (2003) 13-25
147. J. Viguri, A. Andrés, R. Ibañez, C. P. Ruiz, A. Irabien: *Journal of Hazardous Materials* 79 (1-2) (2000) 63-75
148. O. P. Springer, D. Springer: *Otrovani modrozeleni planet*, Zagreb, 2008.
149. <http://www.knjizara.zvu.hr/index.php/catalog/.../id/.../metali-i-polumetali-u-okolisu/>
150. <http://www.crystal.usgs.gov/laboratories/icpms/intro.html>
151. A. Filibeli, N. Buyukkamaci, H. Senol : *Resources, Conservation and Recycling*, **29** (4) (2000) 251-261.
152. D. Vouk, D. Malus, S. Tedeschi : *Građevinar* 63 (2011) 341-349
153. <http://www.svensktvatten.se/Documents/Kategorier/Avlopp%20och%20milj%C3%B6/REVA%20Q/EU%20sludge%20summary%20report%202.pdf>
154. Plan gospodarenja otpadom u Republici Hrvatskoj (2007.) *Narodne novine*, br. 85, 16. kolovoza 2007.
155. Pravilnik o načinima i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada (2007.) *Narodne novine*, br. 117, 14. studenog 2007.
156. Zakon o vodama (2009.) *Narodne novine*, br. 153, 23. listopada 2000.
157. Pravilnik o gospodarenju otpadnim muljevima (2006.) *Narodne novine*, br. 124, 15. studenog 2006.

158. Pravilnik o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (2008.) *Narodne novine*, br. 38, 2. travnja 2008.
159. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (2010.) *Narodne novine*, br. 87, 13. srpnja 2010.
160. Pravilnik o načinima i uvjetima termičke obrade otpada (2007.) *Narodne novine*, br. 45, 1. siječnja 2007.
161. Zakon o zaštiti okoliša (2007.) *Narodne novine*, br. 110, 25. listopada 2007.
162. Direktive o pročišćavanju komunalnih otpadnih voda (91/271/EEZ)
163. <https://www.si.edu/mci/.../ICP-Dussubieux.pdf>
164. [http://www.chem.elte.hu/system/files/ICPMS\\_leiras.pdf](http://www.chem.elte.hu/system/files/ICPMS_leiras.pdf)
165. R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. Kiemle, *The Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, 2005.
166. J. M. Mermet: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **20** (2005) 11–16
167. A. Montasser, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Wiley-VCH, Berlin 1998
168. HRN EN ISO 14688-1:2008 Geotehničko istraživanje i ispitivanje - Identifikacija i klasifikacija tla (ISO 14688-1:2002/Amd 1:2013; EN ISO 14688-1:2002/A1:2013)
169. ASTM C67: Standard Test Methods for Sampling and Testing Brick and Structural Clay Tile, 2012, ASTM International
170. ASTM C62-05: Standard Specification for Building Brick (Solid Masonry Units Made From Clay or Shale) West Conshohocken, PA: 2008 ed.
171. HRN EN 772-7:2003 Metode ispitivanja zidnih elemenata – 7.dio: Određivanje upijanja vode opečnih zidnih elemenata sa slojem za izolaciju od vlage kuhanjem u vodi
172. HRN EN 772-21:2011 Metode ispitivanja zidnih elemenata – 21. dio: Određivanje vodoupojnosti opečnih i vapnenosilikatnih zidnih elemenata upijanjem hladne vode

## ŽIVOTOPIS

Sandra Radojević Lacković [REDACTED] je završila osnovnu školu. Gimnaziju prirodoslovno-matematičkog smjera završila je u Rijeci 1992. godine, radi ratnih zbivanja u Vinkovcima. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije upisala je 1992/'93 godine u Zagrebu. Diplomirala je 17. rujna 2002. godine pod mentorstvom prof. dr. sc. Felicite Briški. Nakon završenog fakulteta zaposlena je u Vinkovačkom vodovodu i kanalizaciji na poslovima prerade, analize i distribucije pitke vode. Od 2004. godine radi na Uređaju za pročišćavanje otpadne vode grada Vinkovaca u istoimenoj instituciji na poziciji tehnologa. 2008. godine upisala je poslijediplomski doktorski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, pod mentorstvom prof. dr. sc. Tomislava Bolanče. Od 2014. godine sudjeluje kao koordinator i stručni suradnik u projektima za izgradnju UPV-a na području istočne Slavonije. Prisustvovala je na više domaćih i stranih znanstvenih skupova i koautor je tri znanstvena rada od kojih je jedan objavljen u CC časopisu.