

Mogućnost zbrinjavanja otpadnog tonerskog praha u betonskoj industriji

Melnjak, Ivana

Doctoral thesis / Disertacija

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Rijeka, Faculty of Engineering / Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:190:797550>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-16**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Engineering](#)



SVEUČILIŠTE U RIJECI

TEHNIČKI FAKULTET

Ivana Melnjak

**MOGUĆNOST ZBRINJAVANJA
OTPADNOG TONERSKOG PRAHA U
BETONSKOJ INDUSTRIJI**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Rijeka, 2019.

SVEUČILIŠTE U RIJECI

TEHNIČKI FAKULTET

Ivana Melnjak

**MOGUĆNOST ZBRINJAVANJA
OTPADNOG TONERSKOG PRAHA U
BETONSKOJ INDUSTRIJI**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor: izv.prof.dr.sc Aleksandra Anić Vučinić

Komentor: prof.dr.sc. Goran Kniewald

Rijeka, 2019.

UNIVERSITY OF RIJEKA
FACULTY OF ENGINEERING

Ivana Melnjak

**THE POSSIBILITY OF WASTE TONER
POWDER RECYCLING IN CONCRETE
INDUSTRY**

DOCTORAL THESIS

Mentor: Associate professor Aleksandra Anić Vučinić, PhD

Co-mentor: Professor Goran Kniewald, PhD

Rijeka, 2019.

Mentor rada: izv.prof.dr.sc. Aleksandra Anić Vučinić

Komentor rada: prof.dr.sc. Goran Kniewald

Doktorski rad obranjen je dana _____ na Tehničkom fakultetu Sveučilišta
u Rijeci, pred povjerenstvom u sastavu:

1. _____
2. _____
3. _____
4. _____
5. _____

Zahvala:

Ovim doktorskim radom završava se jedno lijepo i intenzivno razdoblje u mom životu. Zahvala ide mnogim osobama.

Iskrena zahvala mojoj mentorici izv.prof.dr.sc. Aleksandri Anić Vučinić, na ukazanom povjerenju, strpljenju, utrošenom vremenu i prenesenom znanju kroz sve ove godine mog doktorskog studija.

Zahvaljujem se komentoru prof.dr.sc. Goranu Kniewaldu, koji je svojim sugestijama pomogao kvalitetnijoj izradi rada.

Hvala mojim kolegama sa Zavoda za inženjerstvo okoliša, koji su mi pomagali, svatko na svoj način, kroz cijelo vrijeme izrade ovog rada.

Velika hvala najboljim prijateljicama na svijetu, koje su uvijek pružale podršku, pomoć i vječiti optimizam. Hvala Nevenu što je bio uz mene i olakšao ovaj put.

I na kraju najveću zaslugu na onom što sam postigla pripisujem svojim roditeljima i obitelji, koji su uvijek bili uz mene, pružali podršku tijekom cijelog mog obrazovnog puta od osnovne škole do doktorskog rada i bez kojih ovo ne bi bilo moguće.

Veliko HVALA svima!

SAŽETAK

U području recikliranja otpadnih tonerskih spremnika i iskorištavanja otpadnog tonerskog praha (OTP) kao sirovine u skladu sa zahtjevima kružnog gospodarstva postoji vrlo mali broj istraživanja i publiciranih znanstvenih radova. Stoga je svrha ovog doktorskog rada utvrditi mogućnost i opravdanost korištenja OTP kao sirovine u inovativnim proizvodima betonske industrije u skladu sa zahtjevima kružnog gospodarstva, čime bi se zatvorio proces recikliranja otpadnih tonerskih spremnika.

U provedenim istraživanjima je do 10% finog agregata (pijesak) u betonu zamijenjeno s mješavinom OTP i kalcijevog karbonata iz mehaničke obrade otpadnih tonerskih spremnika. Ispitivanja upotrebljivosti dobivenih betonskih proizvoda provedena su na laboratorijskoj i industrijskoj razini.

Uspješnost postupka valorizirana je kroz inženjersku i ekološku analizu. Inženjerskom analizom utvrđen je utjecaj na tehnička svojstva betona, dok su ekološkom analizom utvrđeni ekološki učinci zamjene agregata.

Kao najuspješniji rezultati s tehničkog i ekološkog aspekta pokazali su se betoni sa 1, 3 i 5% zamjene agregata mješavinom OTP i kalcijevog karbonata. Testovima izluživanja potvrđena je sigurnost dobivenih betonskih proizvoda za okoliš, budući da su potencijalno opasne komponente prisutne u OTP uspješno inkapsulirane. Analizom životnog vijeka proizvoda je utvrđena značajna mogućnost i opravdanost korištenja OTP-a kao sekundarne sirovine u betonskoj industriji.

Na ovaj se način dobiva proizvod s dodanom vrijednosti i otpad se pretvara u sirovinu. Na kraju svog životnog vijeka ovakva vrsta proizvoda mogu se zbrinuti na odlagalištu inertnog odnosno neopasnog otpada ili naći neku drugu uporabu, kao na primjer reciklirani agregat u cestogradnji.

KLJUČNE RIJEČI: kružno gospodarstvo; otpadni tonerski spremnici; otpadni tonerski prah; beton; utjecaj na okoliš; LCA.

ABSTRACT

The field of waste toner cartridges recycling and usage of waste toner powder (WTP) as raw material in accordance with postulates of circular economy is poorly investigated with small number of published scientific papers. Therefore, the aim of this doctoral thesis is to determine the possibility and justification of using WTP as a raw material in innovative concrete products in accordance with the requirements of the circular economy, thus closing the recycling process of waste toner cartridges.

In the experiments up to 10% of fine aggregate (sand) in concrete was replaced with mixture of WTP and additive that remains from mechanical treatment of waste toner cartridges. Testing of the usability of the obtained concrete products was carried out at laboratory and industrial level.

The success of the process is valorized through engineering and ecological analysis. Engineering analysis determined the impact on technical properties of concrete, while ecological analysis determined the ecological effects of aggregate replacement.

As the most successful results from the technical and ecological aspect, are concrete with 1 and 3 and 5% of the aggregate replacement with mixture of WTP and additive. The leaching test confirmed the safety of the obtained concrete product for the environment, since the potentially dangerous components present in the WTP were successfully encapsulated. With life cycle analysis of product significant potential and justification for the use of WTP as secondary raw material in the concrete production industry was determined.

Through this research a value-added products are obtained and waste is turned into raw material. At their end-of-life this products can be disposed off on landfill of inert or non-hazardous waste or find another use, such as a recycled aggregate in road construction.

KEY WORDS: circular economy; waste toner cartridges; waste toner powder; concrete; environmental impact; LCA.

SADRŽAJ

1	OPĆI DIO	1
1.1	Uvod.....	1
1.2	Tonerski spremnici	6
1.2.1	Sastav tonerskih spremnika i princip ispisa elektrofotografijom	6
1.2.2	Tonerski prah.....	11
1.2.3	Utjecaj tonerskog praha na zdravlje ljudi i okoliš	21
1.3	Zakonska regulativa	26
1.3.1	Zakonska regulativa Europske unije	26
1.3.2	Zakonska regulativa Republike Hrvatske.....	28
1.4	Kružno gospodarstvo u obradi otpada	29
1.5	Obrada otpadnih tonerskih spremnika	32
1.5.1	Recikliranje otpadnih tonerskih spremnika	32
1.5.2	Obrada otpadnog tonerskog praha.....	39
2	EKSPERIMENTALNI DIO	49
2.1	Plan istraživanja	49
2.2	Materijali.....	52
2.2.1	Otpadni tonerski prah	52
2.2.2	Materijal za pripremu betonskih uzoraka	52
2.3	Metode	53
2.3.1	Karakterizacija otpadnog tonerskog praha	53
2.3.2	Laboratorijska ispitivanja	61
2.3.3	Industrijska ispitivanja.....	62
3	ANALIZA ŽIVOTNOG VIJEKA PROIZVODA	80
3.1	Korištenje otpadnog tonerskog praha u betonskoj industriji	83

3.1.1	Opseg i cilj LCA	83
3.1.2	Inventar životnog vijeka	86
4	REZULTATI S DISKUSIJOM	87
4.1	Karakterizacija uzorka.....	87
4.2	Utjecaj umješavanja OTP u beton na kvalitetu betona.....	90
4.2.1	Ispitivanje karakteristika svježeg betona.....	92
4.2.2	Ispitivanje karakteristika očvrsnulog betona	96
4.2.3	Rezultati ispitivanja testom izluživanja (leaching test)	102
4.3	Rezultati ispitivanja utjecaja na okoliš	107
4.3.1	Rezultati ispitivanja izluživanja tank testom	107
4.4	Analiza životnog vijeka proizvoda (LCA)	110
4.4.1	Procjena utjecaja životnog ciklusa prema metodologiji CML	110
4.4.2	Interpretacija.....	118
4.5	Postupak ukidanja statusa otpada i mogući problemi vezani uz korištenje mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata	119
5	ZAKLJUČAK	122
	LITERATURA.....	124
	PRIVITCI	138
	Privitak 1 - Rezultati ispitivanja izluživanja iz monolitnih uzoraka morta	138
	ŽIVOTOPIS AUTORA S OBJAVLJENIM RADOVIMA	142
	POPIS TABLICA	147
	POPIS SLIKA	150
	POPIS KRATICA I OZNAKA	154

1 OPĆI DIO

1.1 Uvod

Zahvaljujući razvoju elektroničke tehnologije i zahtjevima potrošača, brz razvoj električne i elektroničke opreme (dalje u tekstu: EEO) je doveo do stvaranja velikih količina otpadne električne i elektroničke opreme (dalje u tekstu: OEEO) tijekom zadnjeg desetljeća (Cao et al., 2016; Kumar et al., 2017). S razvojem tehnologije raste i kompleksnost uređaja, što je vidljivo na EEO koja tako veličinom postaje sve manja, a sastavom sve složenija (Singh and Ordoñez, 2016). Od 2005. godine na globalnoj razini količine OEEO rastu godišnje za 5%, što je tri puta više od drugih kategorija otpada (Cao et al., 2016).

OEEO je jedna od najbrže rastućih tokova otpada u Europi (Awasthi et al., 2018; Cecere and Martinelli, 2017; Unger et al., 2017) s godišnjom stopom rasta 3 - 5% (Eurostat, 2017). Primjerice, Heacock et al. (2015) u svom radu govore o količini od 41,8 milijuna tona OEEO na svjetskoj razini u 2014. godini s procijenjenom količinom od 65,4 milijuna tona u 2017. godini, dok su Zeng et al. (2017) u svom radu pretpostavili drugačije količine i to 43,8 milijuna tona u 2015. godini s 49,8 milijuna tona u 2018. godini.

Prema izvješću Ujedinjenih naroda u 2016. godini generirano je 44,7 milijuna tona OEEO u svijetu, što je ekvivalentno 6,1 kg/stanovniku. Izvješće pretpostavlja rast količina do 52,2 milijuna tona 2021. godine (Baldé et al., 2017).

Istodobno, pretpostavka je (Heacock et al., 2015) da se samo 15% ukupno proizvedene OEEO reciklira, dok izvješće Ujedinjenih naroda daje nešto bolju statistiku. Ono navodi stopu recikliranja OEEO u svijetu od 20%, dok za ostalih 80% količina nije dokumentirano gdje završi (Baldé et al., 2017).

U 2016. godini na tržište Europske unije je stavljeno više od 10 milijuna EEO, dok je sakupljeno oko 4,5 milijuna OEEO (Eurostat, 2018). Europa je drugi po redu najveći proizvođač OEEO po stanovniku s prosječnom količinom od 16,6 kg/stanovniku, dok istovremeno ima najvišu stopu sakupljanja OEEO (35%) (Baldé et al., 2017).

Kumar et al. (2017) u svom su radu povezali proizvedene količine OEEO s bruto domaćim proizvodom (BDP) i brojem stanovnika. U tu svrhu odabrali su 50 država s najvišim BDP-om i brojem stanovnika. Analiza je pokazala linearnu korelaciju količina OEEO i BDP-a po državi, dok ne postoji značajna korelacija količina OEEO i broja stanovnika pojedine države. Sjedinjene Američke Države i Kina su tako najveći proizvođači OEEO zahvaljujući svom ekonomskom razvoju, ali i broju stanovnika.

Dovođenjem u korelaciju količine sakupljenog EEO po stanovniku i gustoće naseljenosti, povećanjem gustoće naseljenosti područja povećava količina sakupljene EEO. Veća površina područja sakupljanja otpada zahtjeva veću infrastrukturu i veći utrošak vremena kako bi se područje obišlo (Premur, 2016).

Kako svjesnost o potrebi čuvanja resursa sve više raste, recikliranje OEEO pruža značajne mogućnosti u smislu dovođenja sekundarnih sirovina na tržište i predstavlja izvor željeza, aluminija, bakra, zlata i rijetkih zemnih elemenata (Bigum et al., 2017; Cecere and Martinelli, 2017; Heacock et al., 2015; Kitajima et al., 2015; Zeng et al., 2017; Zhang et al., 2017). Poznato je kako proizvodnja EEO ima visoke zahtjeve za materijalima, posebice rijetkim zemnim elementima i elementima u tragovima. Primjerice, za proizvodnju jednog mobitela potrebno je 60-64 elemenata (Tansel, 2017).

Iz tog razloga, za održivi okoliš i ekonomsku uporabu vrijednih materijala za ponovnu uporabu, učinkovito recikliranje OEEO je neophodno i predstavlja veliki izazov današnjem društvu. U suprotnosti s dobro utvrđenim recikliranjem metalnog otpada, mnogo je kompliciranije reciklirati OEEO, jer sadrže velik broj različitih vrsta materijala ukomponirane jedne u druge (Tanskanen, 2013). Zbrinjavanje OEEO zahtjeva specifične tehnologije obrade i uporabe vrijednih sirovina uz smanjenje negativnog utjecaja opasnih komponenata na društvo i okoliš (Cecere and Martinelli, 2017).

Međutim, OEEO sadrži različite tvari koje predstavljaju ozbiljnu opasnost za okoliš i zdravlje ukoliko se s njima adekvatno ne postupa, kao što su kondenzatori, tonerski spremnici i plastika s usporivačima gorenja (Kumar et al., 2017; Unger et al., 2017).

Izazovi balansiranja između industrijskog razvoja, okolišnog i ljudskog zdravlja te ekonomskog rasta su pokretači strategija niskougljičnog razvoja i ponovne uporabe resursa, koji uključuju primjenu koncepta kružnog gospodarstva (Winans et al., 2017).

Koncept kružnog gospodarstva se u velikoj mjeri tretira kao rješenje niza izazova kao što su proizvodnja otpada, nedostatak resursa i održavanje ekonomskih benefita, jer na neki način uravnotežuje ekonomski rast i zaštitu okoliša. No, koncept kruženja sam po sebi nije novost. Specifične okolnosti i motivacije potaknuli su ideje relevantne za kruženje u prošlosti kroz aktivnosti poput ponovne uporabe, obnavljanja ili recikliranja (Geisendorf and Pietrulla, 2017; Lieder and Rashid, 2016).

U tom je kontekstu posebno važna EEO. Mogućnost njihova popravka može biti važna potrošačima i oni mogu sadržavati vrijedne materijale, koje bi se trebalo moći lakše reciklirati. U kružnom gospodarstvu, materijali koji se mogu reciklirati vraćaju se u gospodarstvo kao nove sirovine, čime se povećava sigurnost opskrbe. Tim „sekundarnim sirovinama” može se trgovati te ih se može otpremati kao i primarne sirovine iz tradicionalnih rudača. Prelazak na kružno gospodarstvo sustavna je promjena. Pored ciljanih aktivnosti kojima se utječe na svaku fazu vrijednosnog lanca i ključne sektore, nužno je stvoriti uvjete u kojima kružno gospodarstvo može napredovati, a resursi se mogu mobilizirati (Europska Komisija 2015).

Inovacije će imati ključnu ulogu u toj sustavnoj promjeni. Kako bi se preispitali načini proizvodnje i potrošnje, a otpad pretvorio u visokovrijedne proizvode, bit će potrebne nove tehnologije, postupci, usluge i poslovni modeli kojima će se oblikovati budućnost gospodarstva i društva (Europska Komisija 2015).

Tako poseban izazov predstavlja opasan otpad, koji se primjenom različitih postupaka obrade može pretvoriti u koristan proizvod. Otpadni tonerski spremnici koji su sastavni dio OEEO kategorizirani su kao opasan otpad, ali sadrže potencijalno vrijedne sirovine, koje je moguće iskoristiti ukoliko se primjene adekvatni postupci obrade. Otpadni tonerski spremnici sadrže vrijedne metale, plastiku, ali i opasni tonerski prah. Iz tog razloga, uporaba otpadnih tonerskih spremnika je vrlo važno pitanje ne samo s aspekta obrade otpada već i zaštite okoliša (Jujun et al., 2011; Jujun and Xu, 2011; Zheng et al., 2017). Materijali (metali, aluminij, plastika, magneti) se trebaju oporabiti i ponovno iskoristiti kao sirovina u industriji. Opasni tonerski prah bi se trebao sakupiti i uputiti na daljnju obradu u specijalizirane ovlaštene tvrtke (Jujun et al., 2011; Jujun and Xu, 2011).

U području recikliranja otpadnih tonerskih spremnika i iskorištavanja otpadnog tonerskog praha kao sirovine u skladu sa zahtjevima kružnog gospodarstva postoji vrlo mali broj istraživanja i publiciranih znanstvenih radova. Osnovni cilj ovog doktorskog istraživanja je ispitati mogućnosti iskorištavanja otpadnog tonerskog praha kao sirovine u inovativnim proizvodima betonske industrije u skladu sa zahtjevima kružnog gospodarstva, čime bi se zatvorio proces recikliranja otpadnih tonerskih spremnika. Na ovaj se način dobiva proizvod s dodanom vrijednosti, otpad se pretvara u sirovinu i minimiziraju se količine koje se obrađuju u postrojenju za opasni otpad ili se odlažu na odlagališta.

Ostali ciljevi istraživanja zasnivaju se na određivanju optimalnih udjela otpadnog tonerskog praha za umješavanje u betone u laboratorijskim i industrijskim uvjetima te određivanju mogućeg negativnog utjecaja ovakvih proizvoda na okoliš.

Glavna hipoteza istraživanja se temelji na konstataciji da se otpadni tonerski prah iz mehaničke obrade otpadnih tonerskih spremnika može uspješno koristiti u proizvodnji betonske galanterije uz financijske uštede i smanjeni negativni utjecaj na okoliš. Ostali ciljevi istraživanja su sadržani u drugoj hipotezi prema kojoj se pretpostavlja da s povećanjem udjela zamjene sitnog agregata otpadnim tonerskim prahom dolazi do smanjenja projektirane čvrstoće betona. Kako bi se ispitala okolišna prihvatljivost ovakvih novih proizvoda, postavljena je treća hipoteza kojom se pretpostavlja da je u betonu moguće inkapsulirati opasne komponente otpadnog tonerskog praha te da su betonski proizvodi dobiveni ovom zamjenom sigurni za korištenje s aspekta zaštite okoliša i zdravlja ljudi.

Pregledom dosadašnjih istraživanja, pronađen je tek jedan primjer upotrebe otpadnog tonerskog praha u betonskoj industriji. Obzirom da je mješavina otpadnog tonerskog praha i aditiva (kalcijev karbonat) jedinstvena i nastala u realnim industrijskim uvjetima u Republici Hrvatskoj, rezultati ovog istraživanja predstavljaju izuzetno značajan znanstveni doprinos. Kako je ovo istraživanje rezultiralo kvalitetnim tehničkim i okolišno prihvatljivim rješenjem problema zbrinjavanja otpadnog tonerskog praha, ono može poslužiti gospodarskom sektoru, akademskoj zajednici, ali i široj zainteresiranoj populaciji, kao uspješan primjer kružnog gospodarstva.

Metodološki je istraživanje podijeljeno u nekoliko faza. U prvom dijelu dan je pregled sustava gospodarenja OEEO i otpadnim tonerskim spremnicima, izložena je problematika otpadnog tonerskog praha te je dan pregled svjetskih istraživanja na temu mogućnosti iskorištavanja otpadnog tonerskog praha. Pregledom literature obuhvaćeni su prvenstveno znanstveni časopisi, ali i internetsko pretraživanje s ciljem pregleda publikacija i radova sa znanstvenih i stručnih konferencija.

Drugi dio istraživanja odnosi se na eksperimentalni dio, odnosno istraživanja provedena na laboratorijskoj i industrijskoj razini. Istraživanjem je određen kemijski sastav otpadnog tonerskog praha, kalcijevog karbonata i same mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata koja je korištena u istraživanju. U ovom djelu rada opisano je dobivanje svježeg betona i betonskih kocki sa zamjenom agregata te su prikazani rezultati ispitivanja provedenih na laboratorijskom i industrijskom mjerilu. Također, ispitan je utjecaj na okoliš i eventualni utjecaj na ljudsko zdravlje na opisani način dobivenih betonskih proizvoda.

U zasebnom djelu istraživanja dana je analiza životnog vijeka proizvoda (engl. *Life Cycle Analysis, LCA*), odnosno analiza utjecaja na okoliš u sklopu koje su s jedne strane, uspoređeni utjecaji nastali obradom otpadnog tonerskog praha u specijaliziranom postrojenju i proizvodnjom običnog betona te betona s ugrađenim otpadnim tonerskim prahom, bez istovremene potrebe za obradu u specijaliziranom postrojenju, s druge strane.

Rezultati dobiveni praktičnim dijelom istraživanja obrađeni su i interpretirani u grafičkom i tabličnom obliku. Na osnovi dobivenih rezultata donesen je zaključak o mogućnosti korištenja otpadnog tonerskog praha u betonskoj industriji i njegova primjenjivost i sigurnost s aspekta zaštite okoliša.

1.2 Tonerski spremnici

U gotovo svakom trgovačkom i kućnom uredu, maloprodajnom poslovanju i akademskim institucijama, radnici i javnost se oslanjaju na laserske pisače i/ili fotokopirne uređaje za proizvodnju dokumenata u nekoj fazi svakodnevnih operacija. Fotokopirni uređaj je u komercijalnoj upotrebi otkad su ih 1937. godine razvili inženjeri Xeroxa koji su tražili sredstvo za ubrzanje procesa umnožavanja dokumenata u kući, što se u 1950-ima pretvorilo u korporativni pothvat. Godine 1969. inženjeri tvrtke Xerox stvorili su laserski pisar. Tijekom neviđenog rasta računalnih i poslovnih uređaja, laserski pisari i fotokopirni uređaji postaju brži, pouzdaniji, pristupačniji i proizvode kvalitetnije slike. Laserski pisari i fotokopirni uređaji oslanjaju se na vrlo sličnu, ako ne i istu, tehnologiju i materijale za stvaranje slike na listu papira. Detaljnije, bez obzira na boju ili crno-bijeli ispis, tiskanje na bazi tonerskog praha zahtijeva foto-osjetljivi bubanj za privlačenje tonerskog praha i spajanje na papir uz povišene razine tlaka i topline (Pirela et al., 2017).

Prema izvješću Europskog udruženja obrađivača laserskih i tintnih pisara ETIRA za 2017. – 2018. godinu u zapadnoj Europi na tržište se godišnje stavlja približno 135 milijuna tonerskih spremnika i 335 milijuna tintnih spremnika za pisare (ETIRA European Toner and Inkjet Remanufacturers' Association, 2017). Stopa sakupljanja potrošenih tonerskih spremnika se procjenjuje na 33 milijuna jedinica (25% tržišta), od čega se 82% jednom ponovno puni, dok ostatak odlazi na recikliranje ili energetska uporabu (Waugh et al., 2018).

1.2.1 Sastav tonerskih spremnika i princip ispisa elektrofotografijom

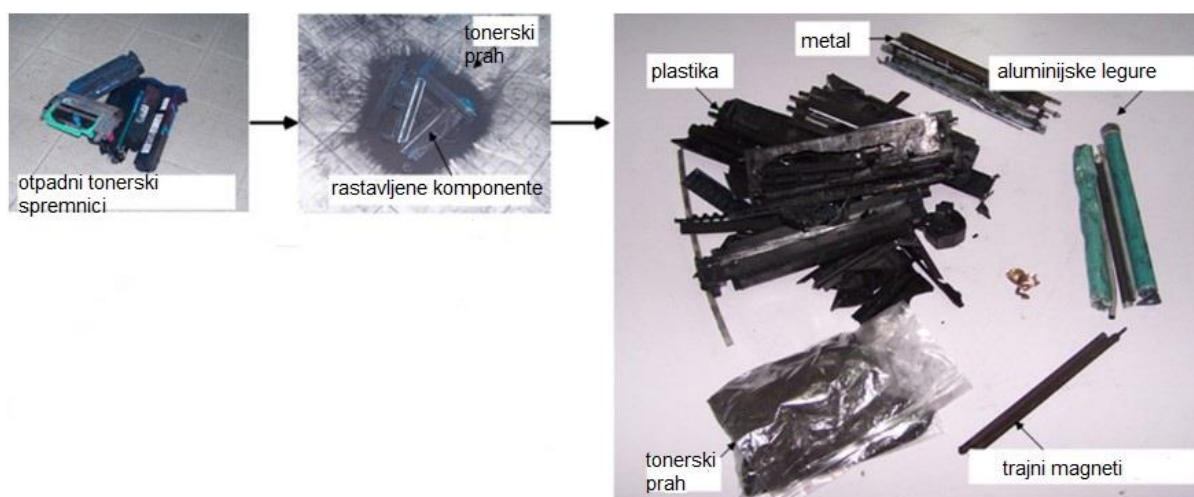
Posljednje desetljeće digitalni tisak preuzima primat u tehnologiji tiskanja u odnosu na offset tisak koji je korišten u povijesti tiskanja. Dok se konvencionalnim načinom tiskanja zahtijevala opsežna priprema za tisak, a cijena pojedine kopije smanjivala se s povećanjem količine tiskanog materijala, primjena digitalnog tiska smanjila je potrebu za pripremom za tisak (sve se obavlja digitalno) te omogućila tiskanje različitog broja primjeraka po istoj cijeni. Digitalni tiskarski sustavi rade uz pomoć računala koje je direktno spojeno s tiskarskim strojem (Matošević, 2009).

Najraširenija tehnika digitalnog tiska s promjenjivom tiskovnom formom je elektrofotografija. U digitalne tehnike tiska još se ubraja magnetografija, ionografija i elkografija. Razvojem magnetografije se bave tvrtke Nipson i Xeikon, dok ionografiju razvijaju Delphax i Xerox (Matošević, 2009).

Ovisno o agregatnom stanju tonerskog praha, elektrofotografija se može podijeliti na:

- elektrofotografiju s praškastim tonerom i
- elektrofotografiju s tekućim tonerom.

Stoga je osnova za digitalni tisak elektrofotografijom tonerski spremnik, koji predstavlja spremište boje kojom se tiska.



Slika 1 Ručno rastavljen tonerski spremnik i njegov sastav (Jujun et al., 2011)

Uspoređujući literaturne podatke o sastavu tonerskih spremnika i realnih podataka iz industrije, može se zaključiti da se prosječan tonerski spremnik sastoji od metala 15-45%, plastike 35-63%, tonerskog praha 8 –10% i aluminija 12% (Slika 1).

Tablica 1 Usporedba sastava tonerskog spremnika dobivenog pregledom literature i od ovlaštenog obrađivača tonerskih spremnika iz RH

	Prosječni sastav otpadnog tonerskog spremnika (literatura)	Sastav otpadnog tonerskog spremnika (industrija)
Komponenta	wt %	wt %
Metal/magnet	44%	15%
Tonerski prah	8%	10%
Aluminij	12%	12%
Plastika	35%	63%
Ostalo	1%	-

Obzirom da ETIRA procjenjuje da trenutno postoji oko 200 različitih modela tonerskih spremnika na tržištu (Waugh et al., 2018), to može objasniti raspon za pojedine komponente u sastavu tonerskih spremnika danom u tablici 1.

Princip ispisa elektrofotografijom

Tonerski spremnici su sastavni dijelovi pisača i fotokopirnih uređaja koji na neki materijal, poput papira, stvaraju fizičku kopiju nekog dokumenta ili slike na osnovi podataka u elektroničkoj formi u računalu (Mujkić, 2018).

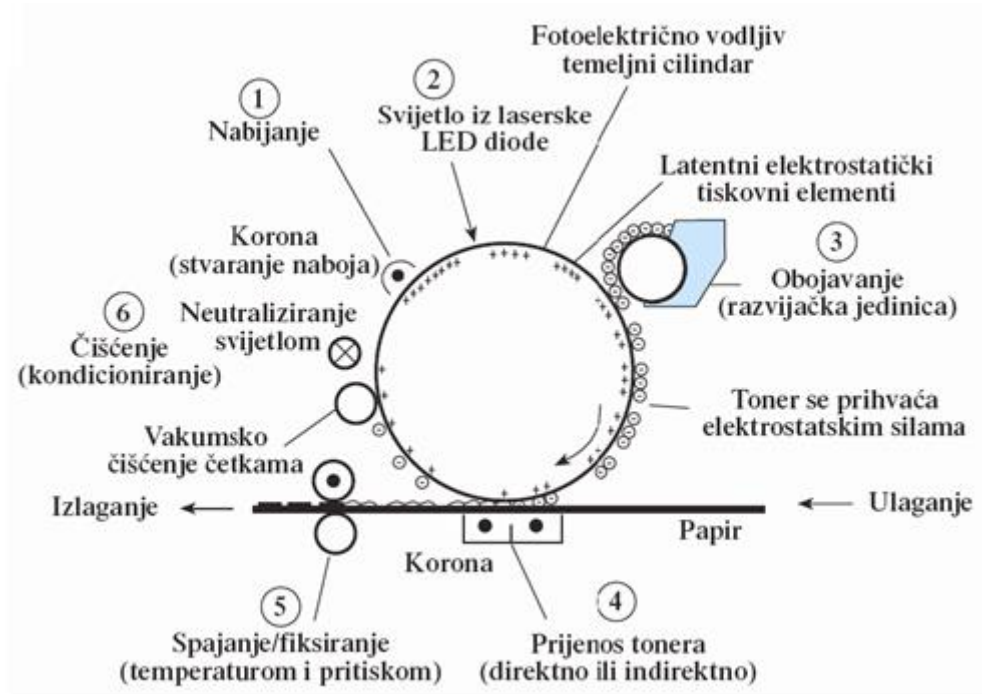
Elektrofotografija spada u *Computer to Print* tehnologije otiskivanja, koja ne koristi klasičnu tiskovnu formu. Takva tiskovna forma je virtualna i promjenjiva. Elektrofotografija se zasniva na izumu Chestera Charlsona i patentirana je 1942. godine, da bi u svakodnevnoj grafičkoj proizvodnji bila primijenjena 1995. godine (predstavljanjem višebojnih strojeva formata A3+ i brzine otiskivanja od 35 str/min). Proizvođači takve opreme su: HP, Xerox, Xelikon, OCE, Kodak (Pavić, 2009).

Osnova cijeloga elektrofotografskog procesa je fotoreceptor. Funkcija fotoreceptora je da se od optičke slike stvori latentna slika, koja će se u fazi razvijanja transformirati u vizualno vidljivu tonersku sliku (Fink, 2013; Matošević, 2009).

Formiranje otiska u elektrofotografiji provodi se u šest osnovnih faza (Naletilić, 2010), a prikazane su na slici 2:

1. nabijanje fotokonduktorskog bubnja,
2. osvjetljivanje fotokonduktorskog bubnja,
3. razvijanje fotokonduktorskog bubnja,

4. prenošenje tonera s fotokonduktora na tiskovnu podlogu,
5. fiksiranje tonera na tiskovnoj podlozi,
6. čišćenje fotokonduktora od ostatka tonera.



Slika 2 Osnovni princip elektrofotografije (Pavić, 2009)

Početak svakoga elektrofotografskog procesa je stvaranje kontroliranoga električnog potencijala na fotokonduktorskoj površini. Pritom su presudni ovi parametri: debljina vodljivoga fotokonduktorskog sloja, primijenjeni površinski naboj i dielektrička konstanta fotoreceptorskog sloja. Nastali površinski potencijal fotokonduktora proporcionalan je naboju stvorenom na koroni. Ovisno je li riječ o direktnoj ili indirektnoj elektrofotografiji, proces nabijanja može biti negativan ili pozitivan (Naletilić, 2010).

Osvjetljavanje fotokonduktorskog bubnja (2. faza) provodi se pomoću kontroliranog svjetlosnog izvora (lasera ili LED diode). Kod jednostavnijih fotokopirnih uređaja, direktno se projicira original na fotoreceptorski bubanj. Parcijalnim osvjetljavanjem bubnja, dobiva se latentna tiskovna forma. Kod negativskog osvjetljavanja, svjetlosti su izložene slobodne površine, a tiskovni elementi su svi istog elektropotencijala te se ne mogu nijansirati. Pozitivskim osvjetljavanjem, svjetlosti se izlažu budući tiskovni elementi te se njihov elektropotencijal može nijansirati. To će kasnije rezultirati s različitim gustoćama obojenja reprodukcije (Pavić, 2009).

Razvijanje (3. faza) je proces nanašanja tonera na latentnu tiskovnu formu. Pritom tiskovna forma postaje vidljiva. Osnovna zadaća procesa razvijanja je učiniti virtualnu tiskovnu formu vidljivom. Koriste se specijalizirano obojeni materijali (toneri), koji su prilagođeni za prenašanje na tiskovnu podlogu (Matošević, 2009).

Prijenos tonerskog praha na tiskovnu podlogu (4. faza) može biti direktna ili indirektna (preko prijenosnog bubnja ili beskonačne trake). Direktnan prijenos tonerskog praha s fotokonduktora na tiskovnu podlogu izveden je pomoću elektrostatskih sila, koje generira korona smještena ispod tiskovne podloge ili vodljivi transforni valjak. Za indirektnan prijenos kod elektrofotografije s praškastim tonerima, koristi se beskonačna traka. Indirektnan prijenos tonera na tiskovnu podlogu kod elektrofotografije s tekućim tonerom radi se posredstvom ofsetnog cilindra. Taj cilindar je spojen s istosmjernim električnim napajanjem uz istovremeno zagrijavanje pomoću grijača. Iz toga proizlazi da gumena navlaka mora biti električki provodljiva, otporna na visoke temperature i kompresibilna. Prijenos tonerskog praha na tiskovnu podlogu mora biti 99,9% učinkovit. Prilikom drugog transfera, prijenosa tonerskog praha na tiskovnu podlogu, čestice praha će se uprešati u hladnu tiskovnu podlogu, a izoparafinsko otapalo u potpunosti evaporira. Pritisak u zoni dodira je 35 N/cm^2 (Pavić, 2009).

Peta faza u elektrofotografiji je fiksiranje tonera (fuziranje), a ima svrhu stabiliziranja otiska na tiskovnoj podlozi koja se naziva fuzerom. Općenito se fiksiranje radi pomoću pritiska i topline. Postoji više izvedbi. U upotrebi je fuziranje zagrijanim valjcima i fuziranje zračenjem (Pavić, 2009). Fuziranje tonera je vrlo složen proces. Pri otiskivanju, u kontaktu se moraju naći čestice tonera i tiskovna podloga (najčešće papir). Pri tom srazu dolazi do međusobnog privlačenja elektrostatskim silama, ali i međumolekularnim van der Waalsovima silama. Pritom privlačenje čestica tonera i papirnih vlakana nije ujednačeno i samo niži slojevi nanesenog tonera imaju privilegiju kvalitetnijeg vezivanja. Većina prenesenog tonera ostaje nestabilna i nije otporna na mehaničko otiranje. Zbog tog razloga potrebno je dodatno fiksiranje čestica tonera za tiskovnu podlogu. Za tu potrebu konstruirani su specijalni uređaji koji se nazivaju fuzeri (Naletilić, 2010). Postoje različiti tipovi jedinica za fuziranje. Najčešće su u upotrebi fuzeri koji primjenjuju tehniku uprešavanja ili fuziranja zračenjem. Suvremene fuzerske jedinice uglavnom primjenjuju tehnologiju tzv. toplog fuziranja. Takvo se fuziranje bazira na činjenici da je toner građen od termoplastičnog (polimernog) materijala koji zagrijavanjem mijenja agregatno stanje. Pri takvom

fuziranju toner se podvrgava temperaturi i do 160 °C. Zagrijavanjem toner mijenja svoje agregatno stanje (Matošević, 2009).

U posljednjoj fazi čišćenja (6. faza), potrebno je s fotokonduktora ukloniti zaostali naboj i pojedine čestice tonera. Kod elektrofotografije s praškastim tonerima, prvo se cijela površina elektrostatski neutralizira osvjetljavanjem, zatim se mehanički uklanjaju zaostale čestice tonera (nožem ili četkama). Čišćenje tekućih tonera također započinje svjetlosnom neutralizacijom naboja, zatim se pomoću jedinice za čišćenje uklanja zaostali tonerski prah posredstvom tekućeg nosioca, koji se nanaša na bubanj spužvastim valjkom, a zatim se uklanja pomoću poliuretanskog noža zajedno sa zaostalim tonerskim prahom (Pavić, 2009).

1.2.2 Tonerski prah

Tonerski prah čine specijalizirane obojene čestice prilagođene za prenašanje na tiskovnu podlogu. Oni su najčešće praškastog oblika, ali mogu biti i tekućine. Kao što je u prethodnom poglavlju rečeno, konstrukcija elektrofotografskih strojeva je prilagođena agregatnom stanju tonerskog praha (Naletilić, 2010).

Tipični tonerski prah bi trebao sadržavati slijedeća svojstva:

- odgovarajuća masa,
- električni naboj i
- magnetska svojstva. (Trzcinska, 2006)

Tonerski prah je mješavina nekoliko vrsta komponenti kao što su: bojila, vezivno sredstvo i aditivi.

Vezivno sredstvo omogućuje trajni kontakt s papirom, dok aditivi osiguravaju/poboljšavaju druga fizikalna i kemijska svojstva (Fink, 2013; Trzcinska, 2006; Yordanova et al., 2014).

U nastavku su detaljnije opisane sve komponente:

a) Bojila

Postoje tri vrste bojila za digitalni tisak: boje, pigmenti i disperzije. Pigmenti se teško raspršuju, ali pokazuju bolju postojanost na svjetlu u usporedbi s bojama. U elektrofotografiji više od 90% bojila su pigmenti (Rohr et al., 2003).

Bojila u tonerskom prahu su na primjer čađa (engl. *carbon black*), grafit, nigrozin, metalni kompleks monoazo-bojila, ultramarin, bakrov ftalocijanin, metil-plava, krom žuta, kinolin žuta, hanza žuta, benzen žuta i različiti drugi tipovi kinakidron pigmenata. Ukoliko se bojilo nalazi u ne-magnetskom tonerskom prahu, njihova koncentracija je otprilike 1-30%, dok je u magnetskom tonerskom prahu 60%. Bojila mogu doći premazana s UV stabilizatorom, kako bi bila što postojanija pri izloženosti svjetlosti (Fink, 2013).

Crni tonerski prah sadrži čađu (engl. *carbon black*) ili željezove okside kao bojilo (Gminski et al., 2011; Trzcinska, 2006; Yordanova et al., 2014) zbog odlične topljivosti u polimernoj smoli (Yordanova et al., 2014). Poznato je kako glavni sastojci, čađa i željezovi oksidi, mogu sadržavati nečistoće naročito policikličke aromatske ugljikovodike (PAHs) i teške metale (Gminski et al., 2011), što čini tonerski prah opasnim za zdravlje ljudi i okoliš.

Tonerski prahovi u boji dodatno mogu sadržavati razne organske pigmente (Gminski et al., 2011) i često su poslovna tajna (Yordanova et al., 2014). Detaljnije informacije o kemijskom sastavu tonerskog praha su zaštićene patentima (Pirela et al., 2017; Trzcinska, 2006).

Carbon black se upotrebljava kao bojilo za niz boja i premaza. U 90% slučajeva primjenjuje se kao aditiv za pojačavanje gume – za povećanje otpornosti gume na abraziju, lom, zamor i savijanje. Također, poboljšava izdržljivost i druge karakteristike kod mnogih drugih elastomera (prirodnih i sintetskih) (Yordanova et al., 2014).

Američka Agencija za zaštitu okoliša i Međunarodna agencija za istraživanje raka su prepoznale *carbon black* opasnim za ljudsko zdravlje i okoliš te potencijalno kancerogenim za ljude (Skupina 2B) (Ruan et al., 2017; Yordanova et al., 2014).

b) Vezivno sredstvo

Tonerski prah sadrži primarnu ili vezivnu smolu, kao na primjer termoplastičnu smolu, koja povezuje bojilo i razne aditive. Najveći udio u tonerskom prahu zauzima smola (45 - 90%) (Gregory, 1996), koja povezuje i fiksira tonerski prah na papir tako stvarajući sliku (Yordanova et al., 2014). Zagrijavanjem se vezivna smola topi i pričvršćuje na papir, formirajući tako kopiju ili ispis.

Nekoliko se polimera upotrebljava kao termoplastična vezivna smola. Na primjer, to su polistireni, stiren-akrilne smole, stiren-metakrilne smole, poliesteri, epoksidne smole, akrili i uretani (Fink, 2013). Stiren-akril kopolimeri se najviše upotrebljavaju zbog niske cijene i sposobnosti kontrole tribo-električnog naboja (Trzcinska, 2006; Yordanova et al., 2014).

Čestice termoplastičnog polimera lijepe se na papir pri temperaturi od 170 °C (Gminski et al., 2011), dok Solaimanian et al. (1997) navode kako je temperatura topljenja u rasponu od 100 do 150 °C i točka zapaljenja iznad 350 °C.

c) Aditivi

Tonerski prah sadrži različite aditive, kao što su vosak i manje količine raznih soli. Aditivi se dodaju kako bi tonerski prah imao željena elektromagnetska svojstva (Bai et al., 2010; Gminski et al., 2011).

Radi homogene distribucije naboja za sve čestice praha, tonerskom prahu dodaju se tvari za kontrolu naboja (engl. *charge-control agents*) (Yordanova et al., 2014). Najčešće upotrebljavane tvari s magnetskim svojstvima su magnetit (Fe_3O_4) i feriti (MeFeO_4 , Me = Fe, Co, Mn, Ni, Cu, Mg) (Trzcinska, 2006).

Aditivi poput silicijevog (IV) dioksida i titanovog (IV) dioksida poboljšavaju svojstva fluidnosti i sprečavaju stvaranje aglomeracija čestica (Yordanova et al., 2014).

Martin et al. (2015) su utvrdili u svom istraživanju osam različitih tipova inženjerskih nanomaterijala koji se koriste u pisačima, kao na primjer amorfni silicijev (IV) dioksid (SiO_2), titanov (IV) dioksid (TiO_2), cerijev (IV) oksid (CeO_2), željezov (III) oksid (Fe_2O_3), magnezijev oksid (Mg_2O), cinkov oksid (ZnO) i čađa (*carbon black*).

Točan sastav tonerskog praha je vlasništvo proizvođača (engl. *proprietary*) te je informacija koja se nalazi na Sigurnosnim tehničkim listovima (engl. *Safety data sheets, SDS*) nedovoljna. Na tim listovima se ne navodi da su neki od aditiva inženjerski nanomaterijali djelomično iz razloga što ne postoje regulatorni mehanizmi i zahtjevi za razlikovanjem inženjerskih nanomaterijala od većih sastavnica tonerskog praha. Zabrinjava prisutnost nekoliko otrovnih prijelaznih metala u sirovinama u značajnim koncentracijama. To uključuje okside mangana (Mn), nikla (Ni), kroma (Cr) i titana (Ti) (Martin et al., 2015). Isti autori su otkrili kako tonerski prah jednog proizvođača sadrži 10-30% manganovog oksida, dok su neki tonerski prahovi sadržavali i do 9100 µg/g mangana, koji je poznati neurotoksin (Martin et al., 2015).

Sastav tonerskog praha utječe na konstrukciju uređaja za razvijanje. U elektrofotografiji praškastim tonerskim prahom (kserografiji) tako se razlikuju jednokomponentni razvijački sustavi i dvokomponentni razvijački sustavi. U oba sustava potrebno je čestice tonerskog praha (nositelje tonera) prvo nabiti odgovarajućim nabojem, da bi se tonerski prah usmjereno kretao iz spremnika u smjeru latentne tiskovne forme (Naletilić, 2010).

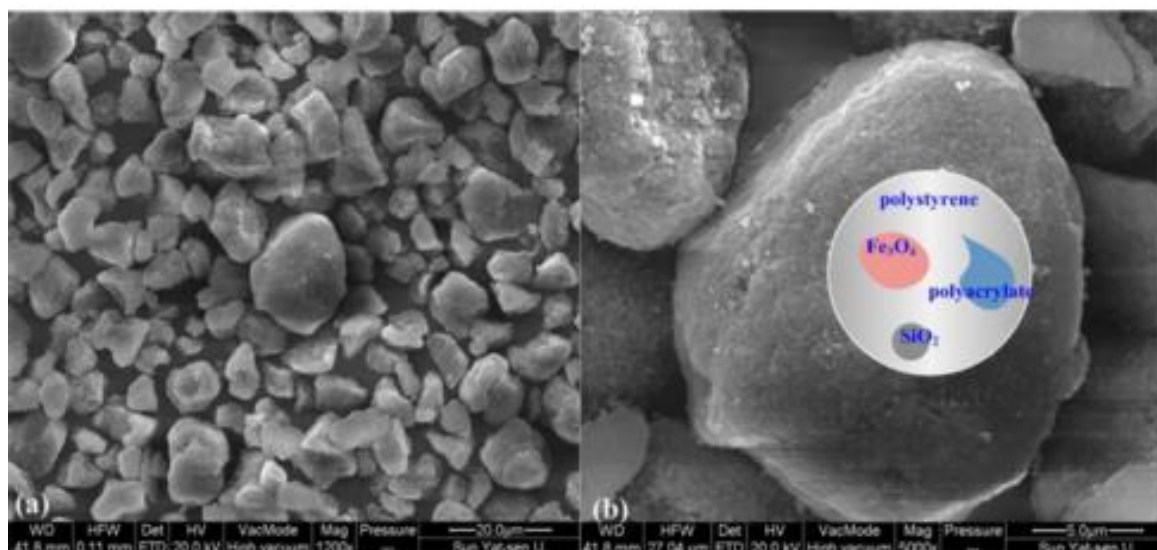
Orijentacijski sastav tonerskog praha iz otpadnog tonerskog spremnika dan je u tablici 2.

Tablica 2 Sastav tonerskog praha iz otpadnih tonerskih spremnika prema (Jujun et al., 2011)

Komponenta	Materijal	Uloga	Udio (mas%)	Veličina (µm)	Toksičnost (udisanje)
Carbon black (čada)	Poliakrilat-stiren kopolimer	Materijal za ispis	50-60		Visoka
Magnetični prah	Fe ₃ O ₄	Nosač tonera	20-30		-
Smola	Polietilen/polipropilen parafinski vosak	Kontrola tališta	2-4	8-12	Visoka
Tvari kontrole naboja	Hidroksil-aromatske kiseline i derivati	Kontrola naboja tonera	10-20		Visoka
Aditiv	SiO ₂	Poboljšava fluidnost tonera	1-3		-

Prosječna veličina pojedine čestice tonerskog praha je u rasponu od 2-12 µm, čija je površina pokrivena česticama magnetita veličine 30-200 nm (Gminski et al., 2011; Könczöl et al., 2013). Istodobno, Yanagi et al. (2014) navode da je tonerski prah koji se koristi u pisačima i fotokopirnim uređajima organski prah s približnom veličinom

čestica od 5-10 μm . Obzirom na sve više zahtjeve za kvalitetom ispisa dolazi do smanjenja veličine čestica te Koseki et al. (2012) navode kako noviji tonerski prahovi dostupni na tržištu imaju veličinu čestica oko 5 μm , što potvrđuje i Ruan et al. (2017) snimkom pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) kojim je utvrdio veličinu čestica 2-7 μm (Slika 3).



Slika 3 Čestice tonerskog praha dobivena SEM snimkom (Ruan et al., 2017)

Osim specifičnog sastava i veličina čestica, neka od svojstva tonerskog praha su njegova specifična težina, hidrofobnost, zapaljivost, eksplozivnost i kalorijska vrijednost. Specifična težina ili relativna gustoća tonerskog praha iznosi od 1,0 do 1,7 ovisno o tipu praha (Solaimanian et al., 1997). Svojstvo netopljivosti i hidrofobnosti je karakteristično za tonerski prah te je kasnije u doktorskom radu ovom svojstvu posvećeno više pažnje. Svojstva zapaljivosti i eksplozivnosti tonerskog praha predstavljaju izazov pri mehaničkoj obradi otpadnih tonerskih spremnika, koja je opisana u poglavlju 1.5.1. Prema Yordanova et al. (2014) tonerski prahovi imaju visoku kaloričnu vrijednost - u rasponu od 2300 do 6170 J/g.

Otpadni tonerski prah je tonerski prah koji je zaostao u pisačima i fotokopirnim uređajima (Yildirim et al. 2004; Sepperumal et al. 2014), a sakuplja se u uređaju u jedinici za sakupljanje (engl. *waste toner unit*). Njegova količina ovisi o učestalosti upotrebe tonerskog praha i nemogućnosti „hvatanja“ čestica tonerskog praha na papir

(Vignesh, 2015). U ovom istraživanju korišten je otpadni tonerski prah dobiven mehaničkom obradom takvih jedinica i otpadnih tonerskih spremnika.

Približno 10% tonerskog praha zaostaje u uređajima (Koseki, 2014; Vignesh, 2015; Yildirim et al., 2004) od čega se 66% oporabljuje (Anić Vučinić et al., 2013). Zbog onečišćenosti prašinom i česticama papira, veličina čestica otpadnog tonerskog praha veličinom se razlikuje od čestica neuporabljene tonerskog praha (Yildirim et al. 2004; Solaimanian et al. 1998).

Za ispis 1000 stranica potroši se približno 100 g tonerskog praha (Ogrutan, 2015), dok Dong et al. (2017) navode kako je novim pisačima potrebno 100 g tonerskog praha za ispis 3000 stranica.

Martin et al. (2015) u svom radu iznose količinu od 180 tisuća tona tonerskog praha koji se godišnje potroši u Sjedinjenim Američkim Državama. Prema Li et al. (2018) u Narodnoj Republici Kini godišnje se sakupi 75 milijuna tonerskih spremnika, odnosno zaostaje približno 7500 t otpadnog tonerskog praha.

1.2.2.1 Proizvodnja tonerskog praha

Ovisno o tehnologiji proizvodnje, tonerski prah se može podijeliti na dva tipa:

1. konvencionalni i
2. kemijski pripremljen tonerski prah.

U 2013. godini, konvencionalni tonerski prah je činio 70% udjela na svjetskom tržištu tonera, dok je kemijski pripremljen tonerski prah činio ostatak tržišta (Transperancy Market Research, 2014).

Konvencionalni tonerski prah se dobiva procesom ekstrudiranja i mljevenja mješavine polimera, pigmenta i aditiva na manje čestice (Bazrafshan et al., 2014; Transperancy Market Research, 2014; Yordanova et al., 2014), kako bi se dobile čestice praha dovoljno sitne za upotrebu u procesu elektrofotografije (Bazrafshan et al., 2014). Nakon mljevenja slijedi proces klasiranja u kojem se prevelike čestice vraćaju u proces mljevenja, a premale u mješavinu. Čestice u željenom rasponu veličina prenose se na liniju za pakiranje, gdje se pune i pakiraju tonerski spremnici (Yordanova et al., 2014).

Čestice praha dobivene na konvencionalan način su nejednolikog oblika te stoga iziskuju visoke temperature taljenja i lijepljenja na papir (Transperancy Market Research, 2014).

Za razliku od konvencionalno pripremljenog praha, kemijski pripremljen tonerski prah dobiva se kemijskim procesima pri čemu je moguće dobiti vrlo sitne čestice jednolikog oblika, zbog čega se proces tiskanja pojednostavljuje te postaje ekonomičniji i učinkovitiji.

Kemijski pripremljen tonerski prah se sintetizira iz čestica nanometarskih veličina jednim od sljedećih kemijskih procesa: polimerizacija suspenzije, kemijsko mljevenje ili agregacija emulzije (AE). Među procesima kemijske proizvodnje tonerskog praha, tehnika agregacije emulzije rezultira lakšom kontrolom čestica tonera, što se odnosi na čvrstu kontrolu nad morfologijom, veličinom čestica i raspodjelom veličine čestica, koje su potrebne za optimalnu kvalitetu slike (Bazrafshan et al., 2014).

U izvješću agencije *Transperancy Market Research* iz 2014. pretpostavlja se kako će kemijski pripremljeni tonerski prahovi biti najbrže rastući segment na tržištu tonerskih prahova u razdoblju od 2014. do 2020. godine, obzirom da ti tonerski prahovi nude vrhunske mogućnosti ispisa zajedno s vremenom i uštedama. Osim toga, očekuje se da će ekonomični pisači kompatibilni s kemijski pripremljenim tonerima potaknuti rast upotrebe kemijski pripremljenog tonerskog praha (Transperancy Market Research, 2014).

1.2.2.2 Opasna svojstva tonerskog praha

Europski katalog otpada je popis vrsta otpada, utvrđenih Odlukom Europske komisije 2000/532/EC, koja kategorizira otpad na temelju kombinacije onoga što jesu i procesa ili aktivnosti koja ih proizvodi. On pruža standardni okvir za usporedbu podataka o otpadu (statistika) u svim državama članicama te je u hrvatsko zakonodavstvo prenesen kroz Pravilnik o katalogu otpada (NN 90/15).

Pojedinačnim vrstama otpada dodjeljuje se šesteroznamenasti broj: prve dvije znamenke navode grupu, iduća dva navode podgrupu, a zadnje dvije znamenke određuju vrstu otpada unutar podgrupe. Ovaj jedinstveni zapis se naziva ključnim

brojem otpada. U slučaju opasnog otpada ključnom broju je pridružen znak zvjezdice (*) (Sepa 2015).

Prema Pravilniku (NN 90/15) otpadni tiskarski tonerski spremnici nose ključni broj 08 03 17* (otpadni tiskarski tonerski spremnici koji sadrže opasne tvari) i 08 03 18 (otpadni tiskarski tonerski spremnici koji nisu navedeni pod 08 03 17*). Ovaj ključni broj sadrži i oznaku V36.

Višestruki zapis (oznaka V#), označava da se radi o otpadu koji u određenim uvjetima može imati opasno svojstvo i za čiju karakterizaciju se mora uzeti u obzir više od jednog ključnog broja te je potrebno provesti ocjenu o postojanju jednog ili više opasnih svojstva koje može posjedovati takav otpad uzevši u obzir naziv otpada i karakteristična opasna svojstva te vrste otpada, za koja posjednik otpada mora znati i koja su propisana Popisom otpada, na način propisan posebnim propisom koji uređuje laboratorije za ispitivanje otpada (Pravilnik o katalogu otpada (NN 90/15) .

Višestruka oznaka V36 podrazumijeva slijedeća opasna svojstva: H3-A, H3-B, H4, H5, H6, H7, H10, H11, H14. Detaljniji opis višestruke oznake V36 dan je u tablici 3.

Tablica 3 Opis višestrukog zapisa V36 sukladno Pravilniku o katalogu otpada (NN 90/15)

H3 – A »Visoko zapaljivo«	Tekuće tvari i pripravci koje imaju temperaturu paljenja nižu od 21°C (uključujući i vrlo visoko zapaljive tekućine), ili - tvari i pripravci koje se mogu zagrijati i zapaliti se u kontaktu sa zrakom na sobnoj temperaturi bez primjene energije, ili - krute tvari i pripravci koje se lako mogu zapaliti u kratkom kontaktu s izvorom paljenja i koji nastavljaju gorjeti nakon uklanjanja izvora paljenja, ili - plinovite tvari i pripravci koje su zapaljive na zraku s minimalno povišenim tlakom, ili - tvari i pripravci koje, u kontaktu s vodom ili vlažnim zrakom, otpuštaju visoko zapaljive plinove u opasnim količinama.
H3 – B »Zapaljivo«	Tekuće tvari i pripravci koje imaju temperaturu paljenja jednaku ili višu od 21 °C i nižu ili jednaku od 55 °C.
H4 »Nadražujuće«	Nadražujuće tvari i pripravci koje u neposrednom, dužem ili ponovljenom kontaktu s kožom ili sluznicom, mogu prouzročiti upalnu reakciju. Otpad je nadražujući: - ako sadrži 10% ili više, jedne ili više nadražujućih tvari klasificiranih oznakom R41 ili - ako sadrži 20% ili više, jedne ili više nadražujućih tvari klasificiranih oznakama R36 , R37 ili R38 prema posebnom propisu o otrovima.
H5 »Opasan«	Tvari i pripravci koje, ako ih se udiše ili proguta ili ako prodru u kožu, mogu prouzročiti granični rizik za zdravlje. Otpad je opasan za zdravlje: - ako sadrži 25% ili više, jedne ili više tvari klasificiranih kao opasne tvari prema posebnom propisu o otrovima.
H6 »Otrovno«	Tvari i pripravci (uključujući vrlo otrovne tvari i pripravke) koje, ako ih se udiše ili proguta ili ako prodru u kožu, mogu prouzročiti ozbiljni, akutni ili kronični rizik za zdravlje i čak smrt.
H7 »Karcinogeno«	Tvari i pripravci koje, ako ih se udiše ili proguta ili ako prodru u kožu, mogu prouzročiti rak ili povećati njegovu učestalost.
H10 »Toksično za reprodukciju (Teratogeno)«	Tvari i pripravci koji, ako ih se udiše ili proguta ili ako prodru u kožu, mogu prouzročiti nenasljedne urođene deformacije ili povećati njihovu učestalost.
H11 »Mutageno«	Tvari i pripravci koje, ako ih se udiše ili proguta ili ako prodru u kožu, mogu prouzročiti nasljedne genetske defekte ili povećati njihovu učestalost.
H14 »Ekotoksično«	Tvari i pripravci koji predstavljaju ili mogu predstavljati neposredan ili posredan rizik za jedan ili više dijelova okoliša.

1.2.2.3 Zapaljivost tonerskog praha (eksplozivnost)

Proces recikliranja OEEO pa tako i otpadnih tonerskih spremnika provodi se mehaničkim postupcima, kojima je primarni proces usitnjavanje različitim vrstama mlinova. Pri usitnjavanju otpadnih tonerskih spremnika dolazi do rasipanja zaostalog otpadnog praha u prostoru usitnjivača i povećanja opasnosti od eksplozija prašine (Koseki, 2014).

Svojstvo eksplozivnosti odnosno zapaljivosti navodi se na Sigurnosno tehničkim listovima, koji dolaze uz tonerske spremnike. Tonerski prah nije zapaljiv sam po sebi, no do eksplozija može doći ukoliko se sitne praškaste čestice zadržavaju u atmosferi oko usitnjivača te je zbog povećanja temperature noževa na usitnjivaču i koncentracije prašine u atmosferi oko usitnjivača moguće stvaranje zapaljive/eksplozivne atmosfere.

U dva znanstvena rada Koseki i njegovi suradnici (2014; 2012) su u svojim istraživanjima ispitivali veličinu čestica crnog tonerskog praha („svježeg“ i recikliranog), termičku analizu praha i provodili testove eksplozivnosti (donja granica eksplozivnosti, minimalna energija paljenja, karakteristike eksplozije), obzirom na nekoliko eksplozija otpadnih tonerskih spremnika u postrojenjima za recikliranje u Japanu.

U Velikoj Britaniji također su zabilježene eksplozije u postrojenju obrađivača otpadnih tonerskih spremnika Eresco EMEA Corp Ltd. Istraga je pokazala kako je obrađivač preopteretio uređaj, točnije usitnjivač, s tonerskim spremnicima u kojima su zaostale veće količine otpadnog tonerskog praha, što je stvorilo eksplozivnu atmosferu (The Recycler, 2018).

Istraživanjima se utvrdilo da tonerski prah ima nisku donju granicu eksplozivnosti te da otpadni tonerski prah ima još nižu vrijednost. Pri koncentracijama kisika nižim od 15% teže dolazi do zapaljenja (Koseki et al., 2012), dok pri koncentracijama kisika nižim od 11% ne dolazi do eksplozija ispitivanih otpadnih tonerskih prahova, što predstavlja mogući način kako smanjiti opasnost od eksplozije prašine (Koseki et al., 2012). Minimalna energija potrebna za zapaljenje je oko 1,4 – 1,9 mJ, dok je za usporedbu minimalna energija potrebna za zapaljenje ugljena 40 mJ, a za drvenu prašinu 20 mJ. Što se tiče termičkih analiza, one su pokazale stabilnost tonerskog praha do temperature od 400°C, dok na temperaturama između 60 i 70 °C dolazi do taljenja

organske komponente na površini tonerskog praha. Generiranje topline i samozapaljenje se iz tih razloga ne smatraju mogućim na sobnim temperaturama (Koseki, 2014; Koseki et al., 2012).

Prema Nifuku et al. (2005) donja granica koncentracija otpadnog tonerskog praha u zraku potrebno za eksploziju je 70 g/m^3 , dok Li et al. (2012) navode podatak od 40-50 g/m^3 , što je slično podatku od 40 g/m^3 u istraživanju koje su proveli Anić Vučinić et al. (2013), a koji su u svom istraživanju s ciljem smanjenja mogućnosti eksplozije miješali otpadni tonerski prah s kalcijevim karbonatom u omjeru 50:50.

1.2.3 Utjecaj tonerskog praha na zdravlje ljudi i okoliš

Fotokopirni uređaji i pisači upotrebljavaju tonerski prah kao dio procesa ispisa. Tonerski je prah iznimno sitni i sam po sebi nije klasificiran kao opasan za zdravlje, no ukoliko se nađe u prašini u zraku u dovoljnim koncentracijama može uzrokovati iritaciju respiratornog sustava izazivajući kašljanje i kihanje (Health and Safety Department, 2010).

Tonerski prah može dospjeti u zrak na nekoliko načina: putem ventilacije iz samog uređaja, popunjavanjem spremnika za otpadni tonerski prah što uzrokuje vraćanje tonerskog praha te najčešće, kroz nepažljivo rukovanje tonerskim spremnicima kada dolazi do ispuštanja praha u prostoriju (Health and Safety Department, 2010). Izloženost tonerskom prahu može se dogoditi dermalnim putem, izravnim kontaktom s kožom ili očima, udisanjem ili probavom ako se slučajno proguta (Gminski et al., 2011).

Električni uređaji su „aktivni“ izvori emisija čestica i ozona. Ponajprije jer koriste električnu energiju, što rezultira stvaranjem vrućih područja unutar uređaja. To pospješuje stvaranje emisija hlapljivih organskih spojeva (engl. *volatile organic compounds*, VOC) iz različitih komponenata i materijala kada je uređaj u funkciji. Dodatno u slučaju uređaja za ispis, hlapljivi sastojci potrošnog materijala (papir, tinta, tonerski prah) također doprinose ukupnim emisijama organskih tvari (Wensing et al., 2008).

Obično 75% čestica tonerskog praha se prenosi u fotokonduktivni bubanj, dok se ostale čestice mogu otpustiti (emitirati) u zrak zatvorenih prostorija. To može dovesti do izloženosti korisnika različitim koncentracijama emitiranih čestica (Bai et al., 2010).

Osim emisija VOC-a, Kagi et al. (2007) navode kako prilikom ispisa dolazi do emisije ozona i čestica. U svom su istraživanju Kagi et al. (2007) opažali emisije VOC-a, ozona i čestica iz laserskih i tintnih pisača. Istraživanje je potvrdilo povećanje koncentracije ozona i ultrafinih čestica u prostoriji za vrijeme ispisa. Naročito je povećana koncentracija čestica veličine 50 nm za vrijeme ispisa. Kod laserskih pisača zabilježena je emisija stirena i ozona, dok je kod tintnih pisača zabilježena emisija alkohola. Izvor stirena je tonerski prah, dok je izvor alkohola pentanola tinta kod tintnih pisača. Iz navedenog može se zaključiti kako su pisači izvor onečišćenja zraka u prostorijama (Kagi et al., 2007). Stiren u otpadnom tonerskom prahu može za 4% povećati šanse za dobivanje kancerogenih bolesti u ljudi ukoliko se udiše (Könczöl et al., 2013; Ruan et al., 2017).

Čestice manje od 10 μm (engl. *particulate matter*, PM_{10}) se smatraju respirabilnima, čestice manje od 2,5 μm ($\text{PM}_{2,5}$) mogu prodrijeti dublje u pluća do alveola, dok se za čestice manje od 100 nm (engl. *ultrafine particles*, UFP, $\text{PM}_{0,1}$) smatra da mogu proći krvno-moždanu barijeru, ulazeći tako u krvni sustav, u organe i mozak (Gminski et al., 2011). Svojim su in vitro istraživanjem stanica pluća utvrdili da tonerski prah nije citotoksičan, već genotoksičan zahvaljujući metalima i metaloidima, koji su sastavni dio magnetita, i policikličkih aromatskih ugljikovodika (engl. *polycyclic aromatic hydrocarbons*, PAH) (Gminski et al., 2011).

Khatri et al. (2013) i Kleinsorge et al. (2011) također u svojim radovima upozoravaju na citotoksične, genotoksične i upalne procese u zaposlenika fotokopirnica kao odgovor na nanočestice iz tonerskog praha. Jedinu dostupni rad koji govori o opeklinama od tonerskog praha je rad Sahina et al. (2013), koji izvještavaju o kemijskoj opeklini koju je zadobio vojnik prilikom uništavanja starog tonerskog praha kada je slučajno rasipao prah po čizmi. Tonerski prah se smatra neotrovnim prahom, no zbog ekstremno male veličine čestica može izazvati iritaciju dišnog sustava tijekom dužeg izlaganja (Ewers and Nowak, 2006; Solaimanian et al., 1998). Zbog veličine, čestice tonerskog praha mogu ostati u zraku duži vremenski period, što može imati negativan utjecaj na dišni sustav (Yordanova et al., 2014).

Radnici u proizvodnji tonerskog praha i serviseri uređaja dolaze u direktni kontakt sa značajnim količinama tonerskog praha, dok je uredsko osoblje češće izloženo emisijama koje nastaju zbog ispisa i fotokopiranja nego samom tonerskom prahu (Ewers and Nowak, 2006; Gminski et al., 2011).

Još su Tencati & Novey (1983), Yassi & Warrington (1988) te Wieriks (1996) u svojim radovima sugerirali kako udisanje tonerskog praha može imati značajni štetni utjecaj na zdravlje.

Gallardo et al. (1994) u svom radu izvještavaju o pacijentici kojoj je dijagnosticirana siderosilikoza, bolest koja nastaje taloženjem željeznih oksida i željezne prašine u tkivima i organima, a pojavljuje se najčešće kod radnika na bušenju i razbijanju stijena i radu s pijeskom. Pacijentica je bila zaposlenica fotokopirnice.

U svrhu istraživanja utjecaja na zdravlje radnika koji rukuju s tonerskim prahom u proizvodnji tonerskih spremnika Yanagi et al. (2014) su započeli 10-godišnje kohortno istraživanje 2006. godine. Na kraju četvrte godine usporedbom između skupina, istraživanje je pokazalo da nema statistički značajne razlike između izloženih radnika i kontrolne skupine po pitanju respiratornih funkcija. Autori su naglasili da se u istraživanju radilo o postrojenju s ventilacijom te da su zaposlenici, uključujući ispitanike, nosili zaštitnu odjeću i maske. Do sličnog su zaključka došli i Kitamura et al. (2009), koji su proveli istraživanje na 1614 radnika u japanskoj tvornici tonerskih spremnika uspoređujući funkciju pluća, krvnih stanica i biokemijskih markera između radnika izloženih tonerskom prahu i kontrolne skupine. Nije zabilježene povezanost između navedenih grupa. No, Armbruster et al. (1996) su u svom radu opisali slučaj pacijenta koji je bio radnik u novinskoj agenciji, a kojem je dijagnosticiran granulomatozni pneumonitis kao posljedica izlaganja tonerskom prahu. Pneumonitis je sindrom u kojem su kašalj, dispneja i umor posljedica senzibilizacije, a kasnije alergijske reakcije na antigene iz vanjske sredine (obično profesionalne) (MSD Hrvatska, 2014).

U Saveznoj Republici Njemačkoj postoji registrirano društvo *"Interessengemeinschaft Tonergeschädigter"* (ITG), koje okuplja slučajeve bolesti za koje se sumnja da je uzrok u emisiji tonerskog praha i emisijama iz pisača (Stelting, 2006).

U pokusima na životinjama, akumulacija čestica tonerskog praha u plućima nakon dugotrajne izloženosti visokim koncentracijama tonerskog praha može uzrokovati kroničnu upalu i fibrozu pluća, ali ne pokazuju povećane stope tumora pluća. Međutim, intratrahealna dispozicija vrlo visokih doza tonerskog praha rezultirala je značajnim povećanjem stope tumora pluća kod štakora (Ewers and Nowak, 2006; Gminski et al., 2011; Theegarten et al., 2010). Ovi učinci ne ovise o sastavu različitih prahova nego o veličini čestica ili volumenu čestica i o potencijalu malih čestica koje se talože na epitelne stanice pluća (Gminski et al., 2011).

Martin et al. (2015) navode kako je dobro poznato da laserski pisači emitiraju nanočestice s promjerom čestica manjom od 100 nm ($PM_{0,1}$) i to čak do milijun čestica/cm³. Također, autori naglašavaju kako postoji mali broj podataka o emisijama fotokopirnih uređaja i uvjetima rada u fotokopirnim centrima s velikim brojem fotokopirnih uređaja, koji su često malih dimenzija i sa slabom ili nikakvom ventilacijom.

U svom su istraživanju obuhvatili osam fotokopirnih centara koji koriste jednoboje i višebrojne fotokopirne uređaje u trajanju od tjedan dana. Bilježili su izloženost emisijama $PM_{0,1}$, a proveli su i kemijsko-fizikalnu i morfološku karakterizaciju čestica i sirovina koje se upotrebljavaju (toner (crni, u boji), papir). Istraživanje pokazuje da i tonerski prah i papir doprinose kemijskom sastavu $PM_{0,1}$ koje se emitiraju tijekom ispisa. Emisije iz fotokopirnih uređaja su kemijski kompleksne i varijabilne, ali uvijek sadrže željezo (Fe), cink (Zn), aluminijski (Al), mangan (Mn), kositar (Sn), bakar (Cu), nikal (Ni) i titan (Ti). Dok njihov ukupni sadržaj nije visok, njihova prisutnost u mješavini s organskim spojevima je vrlo zanimljiva. Sadržaj organskog ugljika u $PM_{0,1}$ varira od 6-63%, elementarnog ugljika ima manje od 1%, dok prethodno navedenih metala ima 2-8%, obično u rasponu od <0,01 - 1%, što je u skladu sa sastavom tonerskog praha. Martin et al. (2015) su pokazali da tonerski prah sadrži nanočestice iz inženjerskih nanomaterijala, koje dospjevaju u zrak te se dalje prenose u dišni sustav radnika. Njihovom procjenom u plućima se taloži 28-40% čestica, od čega 5-7% u dišne putove u glavi, 7-13% u prsni dio te 14-20% u prostor između alveola (Martin et al., 2015).

Martin et al. (2015) i Pirela et al. (2017) zaključuju u svojim radovima kako industrijski tonerski prah sadrži sve više nanočestica (engl. *nano-enabled products*), koje dospjevaju u zrak te ne postoji razlika između potrošačkih tonerskih prahova, koji se koriste u laserskim pisačima i u komercijalnim fotokopirnim uređajima, obzirom da se i

jedan i drugi način ispisa zasnivaju na sličnim procesima za dobivanje slike te upotrebljavaju slične, ako ne i identične, sirovine koje generiraju $PM_{0,1}$ sličnog kemijskog sastava.

Pirela et al. (2017) su pretraživanjem znanstvenih baza zabilježili ukupno 54 recenzirana znanstvena rada na temu tonerskog praha, emisija i uređaja za ispis (pisači, fotokopirni uređaji).

1.3 Zakonska regulativa

1.3.1 Zakonska regulativa Europske unije

Europska unija je prepoznala problematiku OEEO i 2002. godine je donijela dvije direktive kojima promiče prikupljanje i recikliranje takve opreme: Direktiva o električnoj i elektroničkoj opremi (Direktiva 2002/96/EC ili WEEE direktiva) i Direktiva o ograničavanju uporabe određenih opasnih tvari u električnoj i elektroničkoj opremi (Direktiva 2002/95/EC ili RoHS direktiva).

WEEE direktiva je na snazi od veljače 2003. godine i propisuje stvaranje shema sakupljanja, gdje potrošači bez naknade vraćaju svoj otpad. Cilj tih shema je povećati recikliranje i/ili ponovnu upotrebu takvih proizvoda. Europska komisija je počela izmjene ove direktive 2008. godine te je nova Direktiva 2012/19/EU stupila na snagu 2012. godine i postala važeća od 14.2.2014. godine (Eurostat, 2017). Izmjene se odnose na transport OEEO zabranjujući tako izvoz iz Europe, restrikciju regulatornih obaveza vezanih za oporabu, povišenje ciljeva koji se tiču sakupljanja i oporabe otpada.

RoHS direktiva stupila je na snagu u veljači 2003. godine. Direktiva zahtijeva da teške metale poput olova, žive, kadmija i heksavalentnog kroma te usporivače gorenja kao što su polibromirani bifenili (PBB) ili polibromirani difenilni eteri (PBDE) trebaju zamijeniti sigurnije tvari, kako bi se u konačnici olakšalo, s tehničkog i ekološkog aspekta, recikliranje i obrada EEO kada jednom postane otpad. U prosincu 2008. Europska komisija je predložila reviziju Direktive te je revidirana Direktiva RoHS 2011/65/EU stupila na snagu 3.1.2013. (Eurostat, 2017).

Otpadni tonerski spremnik spada u opseg WEEE Direktive, ukoliko ispunjava definiciju EEO danu u članku 3. stavku 1. točki (a) Direktive. Odnosno, tonerski spremnici koji sadrže električne dijelove i ovise o električnim strujama ili elektromagnetskim poljima kako bi ispravno funkcionirali u opsegu su Direktive. Ukoliko se tonerski spremnik sastoji samo od tinte i spremnika, bez električnih dijelova, tada ne spada u primjenu Direktive (Europska Komisija, 2014).

Sukladno Prilogu VII WEEE Direktive potrebno je iz odvojeno prikupljenog OEEO-a ukloniti barem spremnike tonerskog praha.

Brojni proizvođači pisača i tonerskih spremnika nude svojim korisnicima besplatno sakupljanje njihovih otpadnih tonerskih spremnika, koje dalje prosljeđuju na obradu.

U tablici 4 dani su ciljevi odnosno minimalne količine sakupljenog OEEO definirane WEEE direktivom.

Tablica 4 Zahtijevane minimalne količine sakupljenog OEEO (Europski Parlament, 2012)

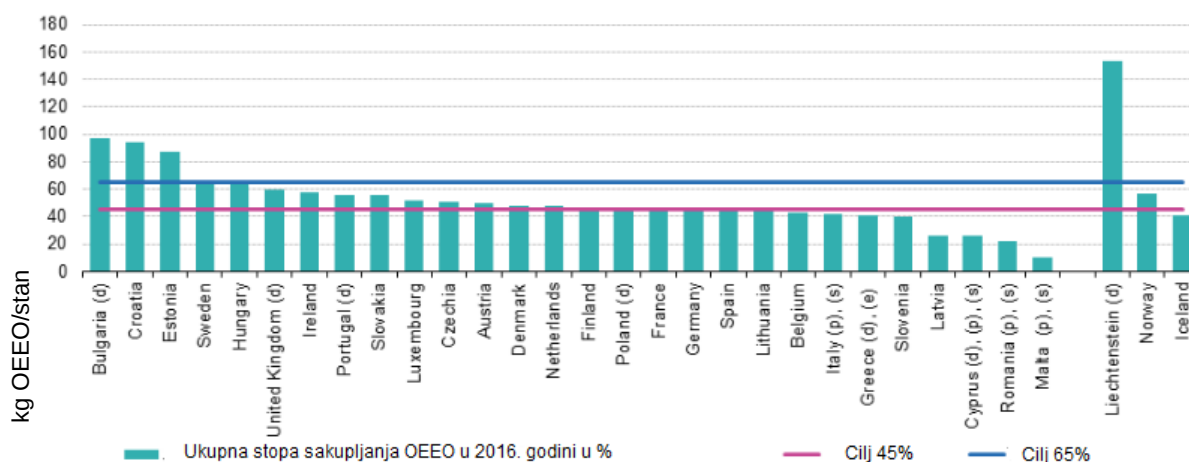
Rok	Minimalna godišnja količina sakupljenog otpada
Do 31.12.2015.	Najmanje 4 kg EE otpada iz kućanstva po stanovniku godišnje ili jednaka masena količina EE otpada koja je u prosjeku sakupljena u državi članici u prethodne tri godine, ovisno o tome koja je količina veća.
Od 1.1.2016. do 31.12.2018.	45% EE opreme stavljene na tržište računate na temelju: - ukupne mase EE otpada sakupljenog iz kućanstava i registriranih osoba - prosječne mase EE opreme stavljene na tržište u prethodne tri godine, uz postepeno povećanje do 2019.
Od 1.1.2019.	65% EE opreme stavljene na tržište računate na temelju: - ukupne mase EE otpada sakupljenog iz kućanstava i registriranih osoba u državi članici - prosječne mase EE opreme stavljene na tržište u prethodne tri godine ili 85% nastalog EE otpada.

U 2015. godini u Republici Hrvatskoj je sakupljeno 4,73 kg/stan OEEO, što znači da je cilj sakupljanja zadan WEEE direktivom postignut (Hrvatska agencija za okoliš i prirodu, 2016).

Na slici 4 prikazane su količine OEEO sakupljene u 2016. godini kao udio EEO koja je stavljena na tržište. Udio je izračunat kao omjer količine prikupljene OEEO u 2016. godini u odnosu na prosječnu količinu EEO, koja je stavljena na tržište u tri prethodne godine, 2013.-2015. Brojke pokazuju koliko više OEEO trebaju prikupiti koje države

članice Europske unije za postizanje budućih ciljeva prikupljanja od 45% odnosno 65%.

Prema podacima, 18 država članica Europske unije (Bugarska, Hrvatska, Estonija, Švedska, Mađarska, Velika Britanija, Irska, Portugal, Slovačka, Luksemburg, Češka, Austrija, Danska, Nizozemska, Finska, Poljska, Francuska i Njemačka) te Lihtenštajn i Norveška premašile su cilj od 45% u 2016. godini, dok su Španjolska, Litva, Belgija, Italija, Grčka, Slovenija i Island ostale blizu cilja od 45% (Eurostat, 2018).



Slika 4 Ukupna stopa sakupljanja OEEW u 2016. godini računata kao postotak prosječne mase EEW stavljene na tržište u prethodne tri godine (%) (Eurostat, 2018)

1.3.2 Zakonska regulativa Republike Hrvatske

U svrhu smanjivanja pritiska na eksploataciju sirovina, čije su količine ograničene, odlaganje otpada na odlagališta i zaštite vrijednih prirodnih zaliha, Republika Hrvatska je, kao i sve države EU, prenijela odredbe WEEE Direktive 2002/96/EC i RoHS Direktive 2002/95/EC u nacionalno zakonodavstvo.

Ulaskom u Europsku uniju prihvaćeni su i europski standardi očuvanja okoliša, a među kojima je i zakonska odgovornost posjednika otpada da vodi brigu o njegovom ekološkom zbrinjavanju. Iskorištene tonerske spremnike za pisače nije dozvoljeno odlagati zajedno s ostalim otpadom iz domaćinstva, već ih je potrebno izdvojiti i predati ovlaštenim sakupljačima.

Zakonodavstvo Republike Hrvatske koje se tiče gospodarenja OEEO temelji se na WEEE direktivi koja je ukomponirana kroz Zakon o održivom gospodarenju otpadom (NN 94/13, 73/17) i Pravilnik o gospodarenju otpadnom električnom i elektroničkom opremom (NN 42/14, 48/14, 107/14, 139/14).

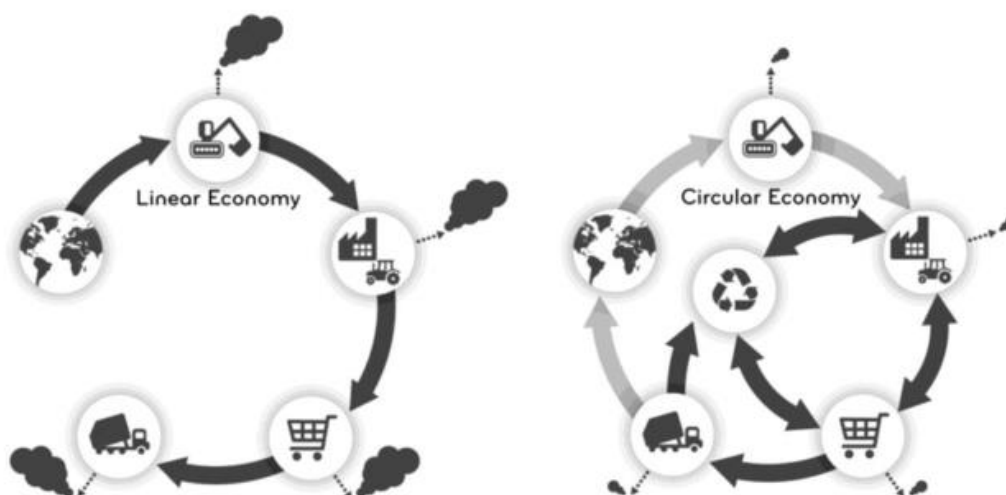
Kao što je spomenuto u podpoglavlju 1.2.2.2, europski Katalog otpada je prenesen u hrvatsko zakonodavstvo kroz Pravilnik o katalogu otpada (NN 90/15) te stoga otpadni tonerski spremnici također imaju dodijeljene iste ključne brojeve.

U Republici Hrvatskoj gospodarenje OEEO regulira Ministarstvo zaštite okoliša i energetike kao krovna državna institucija, koja donosi zakone i pravilnike te Fond za zaštitu okoliša i energetske učinkovitost, koji regulira sva plaćanja vezana uz naknade gospodarenja otpadom i vodi očevidnike obveznika plaćanja.

1.4 Kružno gospodarstvo u obradi otpada

Posljednjih godina koncept kružnog gospodarstva (engl. *circular economy*) stekao je značajan zamah u svijetu, jer tradicionalno linearno gospodarstvo, koje se temelji na modelu "uzmi-napravi-odloži", ne uspijeva odgovoriti na izazove održivosti u svijetu, koji istodobno zahtijeva kontinuirani gospodarski rast, zaštitu okoliša i društveno blagostanje (Jawahir and Bradley, 2016).

Kružno gospodarstvo opisuje ekonomski sustav koji se temelji na poslovnim modelima koji zamjenjuju koncept "kraja života" sa smanjivanjem količina, odnosno ponovnim korištenjem, recikliranjem i oporabom materijala u procesima proizvodnje/distribucije i potrošnje (Slika 5). Zamišljeno je da princip kružnog gospodarstva djeluje na mikro-razini (proizvodi, tvrtke, potrošači), mezo-razini (eko-industrijski parkovi) i makro-razini (grad, regija, i šire) sa ciljem postizanja održivog razvoja, koji podrazumijeva stvaranje kvalitete okoliša, ekonomskog napretka i društvene jednakosti, u korist sadašnjih i budućih generacija (Kirchherr et al., 2017).



Slika 5 Kontrast linearnog i kružnog gospodarstva (Sauvé et al., 2016)

Primjena kružnog gospodarstva započinje na samom početku životnog vijeka proizvoda. I u fazi dizajniranja i u proizvodnim postupcima utječe se na nabavu i iskorištavanje resursa te stvaranje otpada tijekom čitavog životnog vijeka proizvoda. Boljim dizajnom može se povećati trajnost proizvoda ili olakšati njihov popravak, unapređivanje ili ponovna proizvodnja. Stoga je nužno osigurati poticaje za bolje dizajniranje proizvoda te istodobno očuvati jedinstveno tržište i tržišno nadmetanje i omogućiti inovacije (Europska Komisija 2015).

Kao termin „kružno gospodarstvo“ Kirchherr et al. (2017) su svojim istraživanjem skupili 114 definicija. Rezultati njihovog istraživanja ukazali su da je kružno gospodarstvo najčešće prikazano kao kombinacija aktivnosti smanjenja nastajanja otpada, ponovnog korištenja i recikliranja, dok se često ne ističe da kružno gospodarstvo zahtijeva sustavni pomak. Nadalje, utvrdili su da definicije pokazuju nekoliko eksplicitnih poveznica koncepta kružnog gospodarstva prema održivom razvoju.

Glavnim ciljem kružnog gospodarstva smatra se gospodarski prosperitet, a slijedi ga ekološka kvaliteta; njegov utjecaj na društvenu ravnopravnost i buduće generacije jedva se spominje (Kirchherr et al., 2017).

Gospodarenje otpadom ima središnju ulogu u kružnom gospodarstvu, jer se njime određuje način primjene hijerarhije gospodarenja otpadom EU u praksi. Hijerarhijom otpada prikazanoj na slici 6 utvrđuje se redoslijed prioriteta od sprečavanja nastanka

otpada, njegove pripreme za ponovnu uporabu, recikliranja i oporabe energije do odlaganja, npr. na odlagališta otpada. Ovim se načelom nastoje poticati mogućnosti kojima se postiže najbolji ukupni rezultat za okoliš. Posljedica načina na koji se prikuplja otpad i gospodari njime mogu biti visoke stope recikliranja i vraćanje vrijednih materijala u gospodarstvo ili pak nedjelotvoran sustav u kojem otpad koji se najviše može reciklirati završava na odlagalištima ili u spalionici, uz moguće štetne utjecaje na okoliš i znatne gospodarske gubitke (Europska Komisija 2015).



Slika 6 Hijerarhija gospodarenja otpadom Europske unije (Grad Zadar, 2019)

Cilj kružnog gospodarstva u području gospodarenja otpadom je da se vrijedna svojstva otpada maksimalno iskoriste za ponovnu proizvodnju novih proizvoda, a što manje odloži uz poštivanje hijerarhije gospodarenja otpadom. U tom je kontekstu posebno važna EEO. Mogućnost njihova popravka može biti važna potrošačima i EEO može sadržavati vrijedne materijale, koje bi se trebalo moći lakše reciklirati (Europska Komisija, 2015).

1.5 Obrada otpadnih tonerskih spremnika

1.5.1 Recikliranje otpadnih tonerskih spremnika

Recikliranje znači svaki postupak oporabe kojim se otpadni materijali prerađuju u proizvode, materijale ili tvari za izvornu ili drugu svrhu. Recikliranje obuhvaća prerađu organskog materijala, ali ne uključuje energetske oporabu i prerađu u materijal koji se koristi kao gorivo ili materijal za nasipavanje (Europski Parlament, 2008).

Postoje tri glavna razloga za recikliranje: ekonomski razlozi, ekološki razlozi i zdravstveni i sigurnosni razlozi (Kumar et al., 2017).

OEEO, obzirom da je mješavina vrijednih materijala, smatra se izvorom metala kao što su bakar, aluminij, zlato, ali i plastičnih materijala. Učinkovita separacija ovih metala temelji se na razlikama u fizikalnim svojstvima te je to temelj za mehaničko recikliranje (Cui and Forssberg, 2003), koje se već dugi niz godina uspješno primjenjuje diljem svijeta.

Mehaničke metode se smatraju najpoželjnijom tehnologijom oporabe za OEEO, obzirom da ne dolazi do sekundarnog onečišćenja tijekom procesa (Jujun et al., 2011).

Međutim, dosadašnja praksa recikliranja OEEO, odnosno otpadnih tonerskih spremnika nije značajno napredovala. Također, istraživanja na ovu temu vrlo su oskudna. Otpadni tonerski spremnici uglavnom su se zbrinjavali u energanama ili odlagali na odlagalištima. Zbrinjavanje na odlagalištu i spaljivanje nisu prikladne tehnologije za obradu otpadnih tonerskih spremnika. Razlozi su slijedeći: a) plastika ima jako sporu stopu razgradnje u okolišu ili bi spaljivanjem plastike mogli nastati furani i dioksini; b) zaostali tonerski prah će se ispustiti u okoliš (Jujun et al., 2011).

Prema dostupnoj literaturi i podacima postoje dvije evidentirane tehnologije koje su namijenjene isključivo za obradu otpadnih tonerskih spremnika koji su opisani u nastavku.

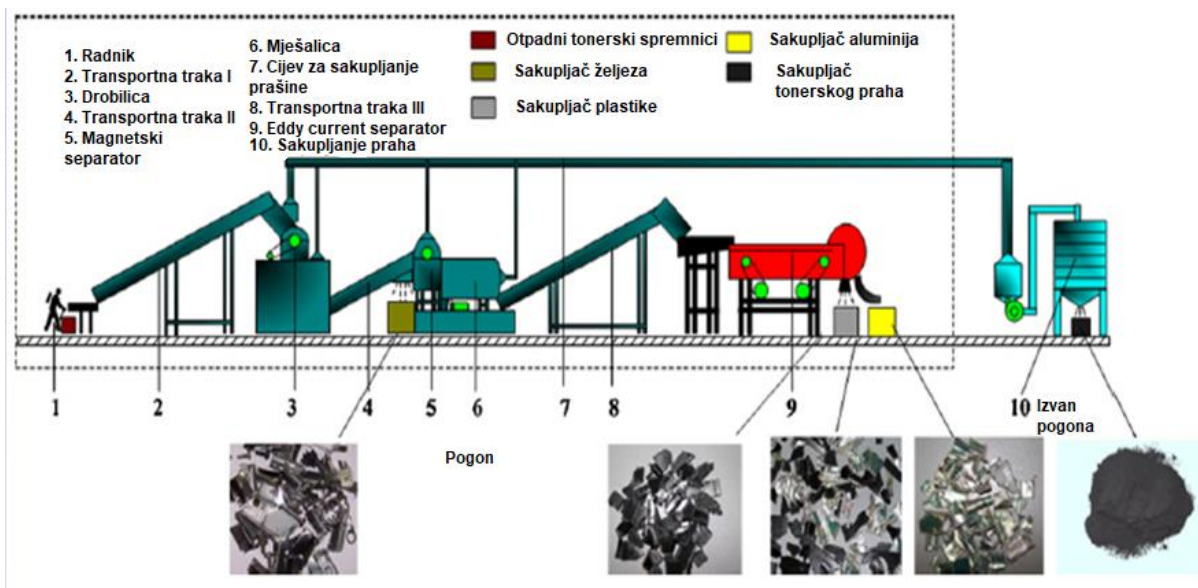
1.5.1.1 Mehanička obrada otpadnih tonerskih spremnika bez dodatka aditiva

Preduvjet ostvarenja koncepta kružnog gospodarstva i načina postupanja jest primjena postupaka obuhvaćenih terminom mehanička obrada. Mehaničkom obradom se iz otpada izdvajaju uporabljive sirovine, što je pretpostavka za pretvaranje otpada u resurs i zatvaranje kruga koji oslikava pojam kružnog gospodarstva (Milanović and Sinčić, 2018).

Mehanička obrada otpadnih tonerskih spremnika započinje procesom grubog drobljenja spremnika. Vrećasti filter za skupljanje prašine je spojen na uređaj za drobljenje, kako bi se skupljao ostatni tonerski prah tijekom procesa. Magnetskom separacijom se odvajaju željezo i magneti od aluminija i plastike. Aluminij i plastika se odvajaju pomoću separatora vrtložnih struja (engl. *eddy current*) ovisno o njihovoj različitoj vodljivosti (Jujun et al., 2011).

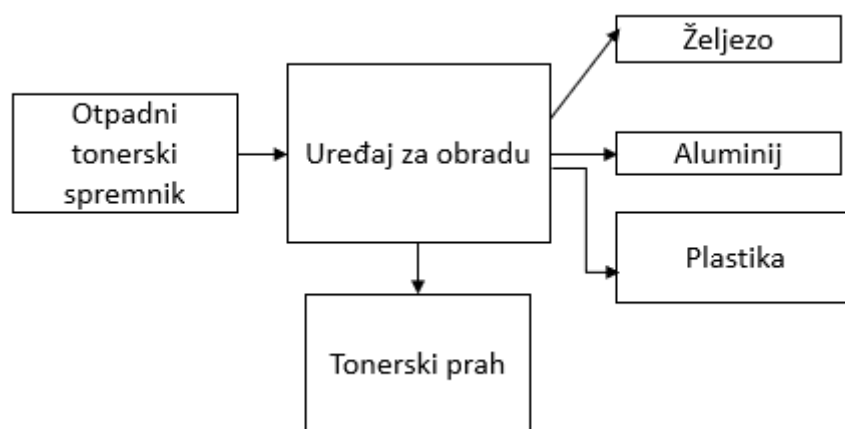
Separacija pomoću vrtložnih struja se upotrebljava za oporabu ne-željeznih metala (bakar, aluminij, olovo i cink) iz otpadne električne i elektronične opreme. Zbog različitog magnetizma i vodljivosti sastavnih materijala, Jujun et al. (2011) su predložili kombiniranu mehaničku tehniku separacije za oporabu otpadnih tonerskih spremnika, koja je prikazana na slici 7.

Predložena tehnološka linija je sastavljena od uređaja za drobljenje, miješalice, vrećastog filtera za sakupljanje tonerskog praha, magnetskog separatora i *eddy current* separatora. Materijali (permanentni magneti, željezo, plastika, aluminij, tonerski prah) se oporabljaju u različitim fazama samog procesa. Cijela je linija automatska i dobro zabrtvljena (vrećasti filter spojen na uređaj za drobljenje i miješalicu). Ovakav dizajn je poboljšao postotak uporabe same linije, ali je i spriječio ispuštanje tonerskog praha u okoliš (Jujun et al., 2011).



Slika 7 Tehnološka linija industrijskog pogona za uporabu otpadnih tonerskih spremnika (modificirano prema Jujun et al., 2011)

Prethodno opisana tehnološka linija, može se prikazati jednostavnije pomoću sheme prikazane na slici 8.



Slika 8 Tehnološka shema procesa uporabe otpadnih tonerskih spremnika prema (Jujun et al., 2011)

Jujun et al. (2011) su za potrebe istraživanja koristili 500 kilograma otpadnih tonerskih spremnika dobivenih od ovlaštenog sakupljača. Proučavanjem literature, iskustvom iz prakse i usporedbom procesa ručnog rastavljanja i tehnološke linije za uporabu predložili su tehnološku liniju sa slike 8 kao učinkovitu i ekološki prihvatljivu liniju za uporabu otpadnih tonerskih spremnika.

U tablici 5 dan je prikaz stopa uspješnosti uporabe otpadnih tonerskih spremnika koji predlažu Jujun et al. (2011). Rezultati zapravo predstavljaju sastav odnosno građu tonerskih spremnika koja je prethodno dana u poglavlju 1.2.

Tablica 5 Stope uspješnosti uporabe otpadnih tonerskih spremnika predloženom tehnološkom linijom (Jujun et al., 2011)

Otpadni tonerski spremnici	Maseni udio (%)	Magnet i željezo (% tež)	Toner (% tež)	Aluminij (% tež)	Plastika (% tež)
Sakupljač magneta i željeza	44,3	44,3	-	-	-
Sakupljač tonerskog praha	7,6	-	7,6	-	-
Sakupljač aluminija	11,7	-	-	11,7	-
Sakupljač plastike	34,6	-	-	-	34,6
Stopa uporabe (%)	98,2	98,4	95	97,5	98,8

Temeljem podataka u tablici 5 uočava se visoka stopa uporabe željeza, tonerskog praha, aluminija i plastike (preko 95%) u procesu uporabe otpadnih tonerskih spremnika. Ostatak koji zaostane moguće je sakupiti periodičnim čišćenjem linije. Stope uporabe ukazuju da je predložena tehnološka linija za uporabu otpadnih tonerskih spremnika vrlo uspješna (Jujun et al., 2011).

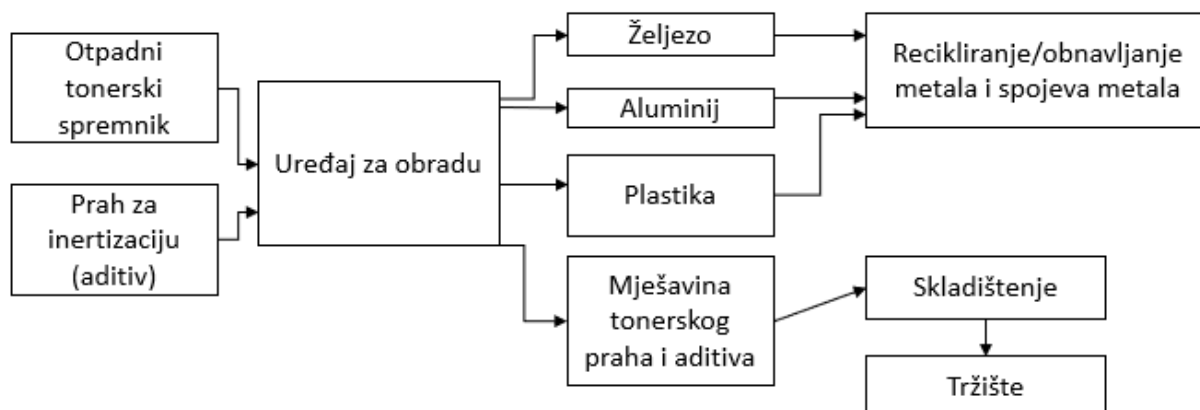
Usporedba ovakvog načina uporabe i ručnog rastavljanja samih otpadnih tonerskih spremnika je napravljena temeljem parametara kapaciteta uporabe, ekonomske potrošnje i onečišćenja okoliša (Jujun et al., 2011). Prema rezultatima prikazanim u tablici 6 vidljivo je, kako je obrada otpadnih tonerskih spremnika s aspekta sva tri promatrana parametra povoljnija u slučaju primjene tehnološke linije.

Tablica 6 Usporedba ručnog rastavljanja i industrijskog načina uporabe otpadnih tonerskih spremnika (Ruan et al. 2011)

Tehnologija uporabe	Vrijeme procesa (h)	Ekonomska potrošnja (dolar)	Onečišćenje (stopa uporabe tonerskih spremnika)
Ručno rastavljanje	2,5	1.500	Niska stopa i gubitak tonerskog praha
Tehnološka linija	1	32,5	95% spremnika je sakupljeno i obrađeno u zabrtvljenoj teh. liniji

1.5.1.2 Mehanička obrada otpadnih tonerskih spremnika uz dodavanje aditiva

Mehanička obrada otpadnih tonerskih spremnika u Republici Hrvatskoj provodi se u postrojenju tvrtke Spectra Media d.o.o. iz Donje Bistre, koja je koncesionar za recikliranje i oporabu otpadnih tonerskih spremnika. Tehnološka shema procesa mehaničke obrade dana je na slici 9.



Slika 9 Tehnološka shema mehaničke obrade otpadnih tonerskih spremnika s dodatkom aditiva

Razlika između tehnološke sheme dane na slici 8 i slike 9 je dodavanje praha za inertizaciju (aditiv) na početku procesa mehaničke obrade otpadnih tonerskih spremnika čime se smanjuje mogućnost eksplozije u pogonu. Prilikom usitnjavanja otpadnog tonerskog spremnika dozator aditiva direktno ispušta aditiv u obliku praha po noževima usitnjivača. Aditiv na sebe veže *carbon black* tonerskog praha te ima ulogu sprječavanja emisije opasnog tonerskog praha u okolinu ili eksplozije. Prah za inertizaciju odnosno aditiv u ovoj tehnologiji je kalcijev karbonat, CaCO_3 .

Separacija metala, nemetala i plastike se odvija po fizikalnim principima nakon čega se isti mogu plasirati na tržište kao sekundarne sirovine. Plastika, aluminij i čelik odlaze na daljnju obradu na sljedeću procesnu liniju. Linija se sastoji od granulatora, dva vibracijska stola, magnetskog separatora i vrtložno-strujnog separatora (engl. *eddy current*).

Postrojenje za obradu otpadnih tonerskih spremnika je potpuno osmišljeno u samoj tvrtki Spectra Media d.o.o. i patentirano te je prikazano na slici 10.



Slika 10 Uređaj za obradu otpadnih tonerskih spremnika

Ovaj uređaj može obraditi do 600 kg/h otpadnih tonerskih spremnika maksimalnih dimenzija 400 x 100 x 100 mm i masom manjom od 0,9 kg.

Postupak obrade otpadnih tonerskih spremnika započinje ručnim ubacivanjem spremnika u usipni bunker. Ubačeni spremnici se pomoću transportne trake prenose do usitnjivača, gdje se odvija proces usitnjavanja. Kvaliteta usitnjavanja ovisi o fizikalnim karakteristikama materijala koji uključuju tvrdoću, čvrstoću, žilavost, elastičnost, plastičnost, svojstvo lijepljenja i veličinu komponenata. Kako sastav materijala otpadnih tonerskih spremnika ima veliku tvrdoću i malu čvrstoću, za usitnjavanje se koristi četveroosovinski usitnjivač - šreder s 12 noževa. Iznad usitnjivača se nalazi dozator kalcijevog karbonata. Tako usitnjeni dijelovi tonerskog spremnika zajedno s kalcijevim karbonatom putem cilindričnog vibracijskog stola transportiraju se u rotacijsko sito. Sito ima veličinu otvora 2 mm pa se materijal unutar sita zadržava otprilike 15 minuta, a rotacijsko sito se okreće brzinom 5 okretaja/min. Unutar rotacijskog sita se nalaze lopatice koje uslijed rotacije usmjeravaju materijal prema izlazu (Mujkić, 2018).

Kako bi se smanjila eksplozivnost tonerskog praha pri obradi, istraživanjima je utvrđeno da se dodatkom kalcijevog karbonata može smanjiti eksplozivnost i to u jednakom omjeru kalcijevog karbonata i tonerskog praha (Anić Vučinić et al., 2013), kao što je opisano u poglavlju 1.2.2.3.

Mješavina pada u spremnik koji se nalazi ispod rotacijskog sita i putem pužnih transportera transportira se u vreću na prvom izlazu, kao što je prikazano na slici 11 (Mujkić, 2018).



Slika 11 Umješavanje aditiva na početku obrade i mješavina korištena u istraživanju

Na drugom izlazu, transportnom trakom izlaze preostali dijelovi obrađenih otpadnih tonerskih spremnika (plastika, aluminij i čelik). Stroj je opremljen s odsisnim ventilatorom, koji sprečava emisiju zaostalog praha i kalcijevog karbonata u okoliš. Pomoću ciklona i vrećastog filtra izdvajaju se u poseban spremnik.

U tablici 7 prikazane su količine oporabljenih otpadnih tonerskih spremnika u Republici Hrvatskoj u razdoblju od 2015.-2017. godine. Kako je navedeno u poglavlju 1.3.1. tonerski spremnici predstavljaju potrošni dio pisača i fotokopirnih uređaja te kao takvi ne spadaju u skupinu EE otpada. Stoga, njegovo zbrinjavanje nije pokriveno naknadama Fonda za zaštitu okoliša i energetske učinkovitosti. Jedna od cijena za zbrinjavanje otpadnog tonerskog spremnika na hrvatskom tržištu iznosi 4 kn/kg (+ PDV).

Tablica 7 Količine recikliranih otpadnih tonerskih spremnika u RH (Mujkić, 2018)

Godina	Količina recikliranih tonera u tonama	
	08 03 17* (otpadni tiskarski toneri koji sadrže opasne tvari)	08 03 18 (otpadni tiskarski toneri koji nisu navedeni pod 08 03 17*)
2015.	89,2 t/god	1,4 t/god
2016.	124,5 t/god	0,8 t/god
2017.	114,5 t/god	0,6 t/god

Obzirom da se u Republici Hrvatskoj skupi približno 115 tona otpadnih tonerskih spremnika godišnje, nakon dodavanja kalcijevog karbonata, generira se približno 18 t mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata. Umješavanjem kalcijevog karbonata i otpadnog tonerskog praha u omjeru 50:50 nastaje zapravo opasan otpad, što je više objašnjeno u poglavlju 4.1. U Republici Hrvatskoj ne postoji sustavan način zbrinjavanja ovog otpada te se u pravilu on odvozi iz države na obradu.

1.5.2 Obrada otpadnog tonerskog praha

Ako se obradi otpadnog tonerskog praha koji se izdvoji u procesu mehaničke obrade pristupa u duhu kružnog gospodarstva, potrebno ga je adekvatno oporabiti, materijalno ili energetski. U postojećoj literaturi navedeno je nekoliko mogućih pravaca obrade otpadnog tonerskog praha i to:

- umješavanje otpadnog tonerskog praha u asfalt i bitumene,
- umješavanje otpadnog tonerskog praha u betone,
- termička obrada otpadnog tonerskog praha,
- ostale mogućnosti uporabe otpadnog tonerskog praha.

1.5.2.1 Umješavanje otpadnog tonerskog praha u asfalt i bitumene

U industriji bitumena polimeri se koriste kako bi se modificirao bitumen i asfalt na način da se poboljšaju fizikalne i reološke karakteristike i performanse. Otpad i reciklirani materijali se također mogu upotrebljavati kao modificirajuća sredstva u bituminoznim materijalima, kao na primjer reciklirani polimer, otpadna guma, otpad iz petrokemijske industrije (Essawy et al., 2013; Eweed, 2011), dok Yildirim et al. (2004) spominju mogućnost korištenja recikliranog asfalta, plastike i otpadnog tonerskog praha.

Bitumen je viskozna, nehlapiva tekućina ili krutina koja se dobiva preradom sirove nafte. Po kemijskom sastavu smjesa je različitih ugljikovodika s molekulama kisika, sumpora i dušika. Bitumen je smeđe ili crne boje, vodootporan, dobar adheziv i grijanjem postupno omekšava (Cerić, 2012). Proizvodi se oksidacijom ostataka nafte, a koristi se kao cestograđevni i industrijski materijal za sve vrste izolacija i pokrivanja, u elektroindustriji, industriji gume, za izradu premaza, lakova, itd. (Kišić, 2015).

Kada se ne-bitumenska komponenta dodaje u bitumensku mješavinu, potrebno je utvrditi utjecaj na svojstva nove mješavine. To uključuje fizikalne i kemijske promjene svojstava originalnih komponenata, koje se mogu dogoditi uslijed dodavanja određenog aditiva i metode dodavanja odnosno umješavanja. Kemijska kompatibilnost komponenti ima fundamentalnu ulogu na trajanje odnosno „životni vijek“ proizvoda. Izvedivost projekta i ekonomičnost su također određeni dostupnošću dovoljnih količina recikliranog materijala. Troškovi, performanse i utjecaj na okoliš se moraju ocijeniti kako bi se utvrdilo da li proizvod ima dodanu vrijednost. Materijal s dodanom vrijednosti smanjuje troškove uštedom materijala (agregat i vezivo) i njegove performanse su iste ili bolje od mješavina koje se sastoje samo od originalnih materijala (Yildirim et al., 2004).

Postoje dva načina umješavanja otpadnog tonerskog praha u asfaltnu mješavinu. Jedan je izravno dodavanje suhog otpadnog tonerskog praha u agregat, dok je druga umješavanje otpadnog tonerskog praha u asfaltni cement (Solaimanian et al., 1998) odnosno bitumen specijalno pripremljen za upotrebu na kolnicima. Asfaltni cement se obično upotrebljava kao komponenta u 'vrućoj mješavini' u koju se još dodaju grubi i fini agregat.

Ova mješavina, koja se još naziva asfaltni beton, se miješa na visokoj temperaturi, stavlja se na posteljicu ceste i kompaktira se rolerima kako bi se dobila glatka površina za vožnju (Tripathi et al., 2000). Prema Solaimanian et al. (1998) umješavanje u asfaltni cement može se također provesti na dva načina: dodavanjem suhog otpadnog tonerskog praha u asfalt ili korištenje ulja ili vode i emulzijskog sredstva kao medija (disperzivnog sredstva). Miješanje suhog otpadnog tonerskog praha s agregatom se ne preporuča, jer pri miješanju može doći do stvaranja oblaka prašine te tako izazvati zdravstvene probleme ili se otpadni tonerski prah može ponašati samo kao punilo te se njegova polimerna svojstva neće iskoristiti. Ukoliko se ulje koristi kao medij za dispergiranje otpadnog tonerskog praha u asfaltu, to može rezultirati omekšavanjem veziva, dok upotreba vode može rezultirati pjenastim asfaltom. Nijedan se od tih pristupa ne preporuča. Solaimanian et al. (1998) su u svom istraživanju umješavali suhi otpadni tonerski prah direktno u asfaltno vezivo i to na temperaturama iznad temperature taljenja tonerskog praha. Miješanje je rađeno u miješalici s tri lopatice pri brzini 550 okretaja u minuti u trajanju od 2 sata i pri temperaturi od 163°C. Količina

otpadnog tonerskog praha koji se umješavala je u postotcima 5 i 16% od mase asfaltnog veziva.

Tripathi et al. (2000) su patentirali način umješavanja tonerskog praha s asfaltnim vezivom za poboljšanje performansi 'vruće mješavine'. Prema njima, najpoželjniji način je miješanje otpadnog tonerskog praha i asfalta na temperaturi barem 10 °C višoj od točke taljenja otpadnog tonerskog praha, koja je između 100 – 150 °C, kao što to navodi i Solaimanian et al. (1998). Najbolji su rezultati postignuti kada je temperatura miješanja održavana iznad 165 °C i pri duljini miješanja od 2 sata. Asfaltni cement i asfaltni beton kojima je dodan tonerski prah su pokazali značajno poboljšanje čvrstoće i otpornosti na temperature u usporedbi s nepromijenjenim asfaltom i asfaltnim betonom. Otpadni tonerski prah je prema autorima idealni materijal kao modifikator asfalta iz više razloga. Prvenstveno, poznato je da komponente tonerskog praha, stiren-akril kopolimer i *carbon black* imaju pozitivan učinak na svojstva asfalta. Kao drugo, dovoljne količine otpadnog tonerskog praha su dostupne po niskim cijenama te kao treće, otpadni tonerski prah dolazi kao fini prah kojem ne treba predobrada prije miješanja u asfalt. Kako navode autori patenta, ova je inovacija rezultat potrebe za zadovoljavajućim načinom zbrinjavanja otpadnog tonerskog praha i potrebe za poboljšanjem svojstava asfaltnog cementa s jeftinijim modifikatorima (Tripathi et al., 2000).

Prema Anić Vučinić et al. (2013) u Republici Hrvatskoj se u 2013. godini sakupilo 75 tona otpadnih tonerskih spremnika, a nakon mehaničke obrade i miješanja otpadnog tonerskog praha s kalcijevim karbonatom u omjeru 50:50 zaostaje 11,25 tona ove mješavine. Autori su testom izluživanja utvrdili da ova mješavina ne zadovoljava uvjete odlaganja na odlagalište neopasnog otpada prema tada važećem Pravilniku o načinima i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada (NN 117/07) zbog sadržaja ukupnog organskog ugljika (TOC) koji je premašivao maksimalnu propisom dozvoljenu koncentraciju. Iz tog razloga, otpadni se tonerski prah klasificirao kao opasni otpad, što zahtjeva dodatnu obradu u specijalnom postrojenju. Obzirom na svojstva ove mješavine, autori su mješavinu koristili kao punilo u bitumenu. U svom su istraživanju na industrijskom mjerilu dodali 10% mješavine tonerskog praha i kalcijevog karbonata (približno 160 kg) i opažali svojstva bitumena sukladno zahtjevima za prometnice. Uočene su manje promjene točke omekšavanja -

točnije povećava se visina točke omekšavanja, što sugerira da u otpadnom tonerskom prahu postoji dovoljna količina polimera koja izaziva ovu promjenu. Isto tako, dolazi do smanjenja elastičnih deformacija na nižim temperaturama, kao i adhezijskih svojstava, no autori predlažu detaljnija istraživanja ovih rezultata. Obzirom da korištena mješavina ima pozitivan učinak na konačni produkt, autori smatraju kako je ovo dobar način zbrinjavanja otpadnog tonerskog praha, jer se izbjegava dodatna obrada mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata, zbrinjavanje na odlagalištu dok se stvaraju dodatne ekonomske i ekološke dobrobiti za društvo (Anić Vučinić et al., 2013).

Rema et al. (2014) su umješavali otpadni tonerski prah iz fotokopirnih uređaja u bitumen u postotcima 8, 10, 12, 14 i 16% od mase bitumena te su rezultate usporedili sa standardnim asfaltom. Istraživanje je pokazalo kako je 10% otpadnog tonerskog praha optimalan postotak, koji je moguće umiješati u bitumen kako ne bi došlo do značajne promjene svojstva asfalta i negativnog utjecaja na svojstva asfalta.

1.5.2.2 Umješavanje otpadnog tonerskog praha u betone

„Zeleni beton“ je naziv za beton u kojem je dio primarnog sastava zamijenjen s udjelom sekundarne sirovine, betone čijom proizvodnjom se postiglo smanjenje utjecaja na okoliš ili pak za betone s visokim performansama i održivošću (Suhendro, 2014).

Beton je jedini građevni materijal koji se može dostaviti na radilište u plastičnom stanju. Ova jedinstvena odlika čini beton poželjnim kao građevnim materijalom, jer se može oblikovati u gotovo svaki oblik. Velika prednost betona su izvrsne mehaničke i fizičke karakteristike, ako je pravilno projektiran i proizveden (Aprianti, 2017). Beton nudi širinu u površinskim teksturama i bojama te se može koristiti za izgradnju širokog raspona struktura (Alilou and Teshnehlal, 2010).

Tradicionalna betonska industrija još uvijek se bazira na linearnom modelu, u kojem se za potrebe proizvodnje betona koristi velika količina prirodnih neobnovljivih resursa, emitira velika količina stakleničkih plinova te proizvede velika količina otpada. Godišnje se u Europi proizvede preko 750 milijuna m³ betona, što bi značilo da stanovnik Europe godišnje upotrijebi 4 tone betona (Bjegović et al., 2014).

Takva masovna proizvodnja i potrošnja svrstava betonsku industriju u jednog od najznačajnijih potrošača prirodnih resursa i proizvođača otpada. Stoga betonska industrija ima velike potencijale za promjenu poslovanja prema održivijoj proizvodnji i smanjenju ekološkog otiska. Jedna od mogućih strategija jest korištenje otpadnih materijala i nusproizvoda iz drugih industrija kao vrijednih sirovina u betonskoj industriji, približavajući na taj način betonsku industriju što više kružnom modelu industrija. Postoje mnoge industrije širom svijeta s kojima betonska industrija može stupiti u industrijsku simbiozu, jer tijekom svog proizvodnog procesa proizvode otpadne materijale koji bi se mogli koristiti u betonskoj industriji (Bjegović et al., 2014).

Neki od takvih otpadnih materijala jesu pepeli i muljevi iz termoelektrana, željezne industrije, aluminijske industrije, sustava pročišćivanja otpadnih voda, jednako kao i samo otpadno staklo ili otpadne automobilske gume. Navedeni materijali imaju ili kemijski sastav poželjan u betonu ili pojedina svojstva, koja bi betonskim proizvodima mogli osigurati dodatne funkcionalne vrijednosti (Bjegović et al., 2014).

Kao primjer OEEO koja privlači pažnju je LCD staklo, odnosno upotreba recikliranog LCD stakla kao zamjene za agregat u betonu (Her-Yung, 2009; Wang, 2009; Wang and Huang, 2010) ili kao materijal u proizvodnji staklene keramike (Lin et al., 2009; Lin, 2007).

Pretraživanjem znanstvenih članaka i druge literature pronađen je tek jedan rad u kojem se otpadni tonerski prah umješavao u beton. Konkretno, Newlands et al. (2012) su u određenim postotcima zamijenili cement u betonskim uzorcima otpadnim tonerskim prahom. Svojim su istraživanjem patentirali mješavinu surfaktanata (površinski aktivnih tvari) za upotrebu u građevinskim konstrukcijama koje se temelje na cementu i gipsu, a u koje se kao pigment za bojanje dodaje otpadni tonerski prah i voda u obliku paste. Navedena se mješavina sastoji od anionskog surfaktanta, neionskog surfaktanta i destilirane vode, gdje je omjer neionskog surfaktanta i anionskog surfaktanta 3:1 i omjer vode i anionskog surfaktanta 36:1. Mješavina surfaktanata zapravo koristi za disperziju otpadnog tonerskog praha u betonskoj mješavini. Obojeni beton se uglavnom koristi za proizvodnju crijepova, ploča za popločavanje, unutarnje podove i radne površine, dok se obojani malter (žbuka) koristi za vanjske i unutarnje radove te unutarnje dekorativno ukrašavanje.

Autori patenta su otkrili kako se hidrofoban otpadni tonerski prah može reciklirati na ekološki prihvatljiv način kombinirajući hidrofobni otpadni tonerski prah sa hidrofilnim cementom ili gipsom sa ciljem dobivanja poboljšanih, trajnih i cjelovito obojanih proizvoda. Hidrofobni otpadni tonerski prah se učinkovito raspršuje i suspendira u mješavini surfaktanata, odnosno površinski aktivnih tvari. Pigment u ovom patentu se sastoji od otpadnog tonerskog praha i vode, a sadrži 40% otpadnog tonerskog praha. Dodaje se mješavina surfaktanata u količini do 2% količine tonerskog praha, dok je optimalna količina mješavine 0,30 do 0,35%.

Autori patenta su mijenjali dio cementa u betonu sa patentiranom mješavinom i tonerskim prahom u slijedećim bojama – žuta, *cyan*, *magenta*, crna. Tako dobivenom betonu ispitane su konzistencija (engl. *slump test*), tlačne čvrstoće nakon 7 i 28 dana, penetracija vode pod tlakom i kapilarna apsorpcija. Zamjena cementa bila je s 30% mješavine. Zamijećen je pad čvrstoća betona s ovom zamjenom, dok su vrijednosti *slump testa* povećane za sve betone s udjelom otpadnog tonerskog praha u odnosu na referentni beton te su rezultati dani u tablici 8. Povećanje visine penetracije vode pod tlakom u betonske uzorke ukazuje na štetan nedostatak cementa, što je i razlog lošijim rezultatima tlačne čvrstoće. Rezultati kapilarne apsorpcije vode ukazuju da je ulazak vode u testne betone smanjen pri atmosferskom tlaku što se pripisuje svojstvu tonerskog praha da odbija vodu i začepljuje pore (Newlands et al., 2012).

Tablica 8 Rezultati tlačne čvrstoće eksperimentalnih betonskih uzoraka sa 30%-tnom zamjenom cementa prema (Newlands et al., 2012)

Toner 30% zamjena cementa	Slump test (mm)	Tlačna čvrstoća (MPa)	
		7 dana	28 dana
Referentni beton	70	26,0	40,0
Žuti	90	18,0	28,0
Cyan	75	22,5	31,0
Magenta	80	19,0	28,0
Crni	80	21,0	28,5

U radu je bio naglasak na istraživanju tehničkih svojstava betona, odnosno na boljem umješavanju hidrofobnog otpadnog tonerskog praha u beton, dok se primjerice nije promatrao mogući utjecaj na okoliš ovakvih betona.

1.5.2.3 Termička obrada otpadnog tonerskog praha

Termička obrada otpada je skupina postupaka kojima se smanjuje volumen otpada, pri čemu se izdvajaju i/ili uništavaju potencijalno opasne tvari iz otpada. Uz to, termičkom je obradom moguće iskoristiti energetska vrijednost otpada za proizvodnju električne energije i/ili toplinske energije. Patronov & Tonchev (2011) su tako u svom istraživanju kako bi utvrdili mogućnost spaljivanja otpadnog tonerskog praha i otpadnih tonerskih spremnika i pisača određivali njihov sadržaj pepela nakon spaljivanja i kalorijsku vrijednost. Upotrijebljeni su uzorci otpadnog nemagnetskog i magnetskog otpadnog tonerskog praha i njihova mješavina u različitim omjerima, plastični dijelovi otpadnih tonerskih spremnika i pisača. Sadržaj pepela je određen gorenjem na 850 °C do stalne mase. Kalorijska vrijednost je određena kalorimetrom KL-10 (tip Berthelot). Rezultati dobiveni istraživanjem su uspoređeni sa konvencionalnim fosilnim gorivima (ugljen, briketi) i biomasom i dani su u tablici 9.

Tablica 9 Sadržaj vlage, sadržaj pepela i kalorijska vrijednost različitih uzoraka tonerskih prahova prema (Patronov and Tonchev, 2011)

No	Uzorak	Vlaga, %	Sadržaj pepela, %	Kalorijska vrijednost, MJ/kg
1.	Nemagnetski tonerski prah (nm)	-	3,4	30,70
2.	Magnetski tonerski prah (m)	-	45,5	22,33
3.	Mješavina nm:m=3:1	-	13,6	29,13
4.	Mješavina nm:m=1:1	-	25,1	26,35
5.	Mješavina nm:m=1:3	-	35,1	23,92
6.	Otpadni tonerski prah 1	-	12,8	29,65
7.	Otpadni tonerski prah 2	-	28,4	24,65
8.	Otpadni tonerski spremnik	-	1,6	35,44
9.	Otpadna plastika pisača	-	6,7	31,76
10.	Briketi ugljena (c)	12,3	14,6	19,78
11.	Briketi biomase (b)	8,9	11,1	16,60
12.	Miješani briketi (c+b)	12,1	14,3	17,93
13.	Drveni peleti	7,3	0,6	19,51
14.	Crni ugljen	15,9	12,7	22,96
15.	Antracit			32,5 - 34,0
16.	Koks			28,0 – 31,0

Rezultati prikazani u tablici su približni ili veći od konvencionalnih fosilnih goriva i biomase te istraživanje koje su proveli Patronov & Tonchev (2011) ukazuje da zahvaljujući visokoj kalorijskoj vrijednosti ispitivani uzorci mogu biti upotrijebljeni kao gorivo. Opaska je autora da spaljivanje treba provesti u odgovarajućim uvjetima u reaktoru s pročišćavanjem otpadnih plinova (Patronov and Tonchev, 2011).

Yordanova et al. (2014) su u svom istraživanju određivali energetske karakteristike četiri uzorka tonerskog praha (crni, *cyan*, *magenta*, žuti) slijedećim metodama: termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna termalna analiza (DTA) i diferencijalna kalorimetrija (DSC). U tablici 10 sumirani su rezultati istraživanja.

Tablica 10 Karakteristike gorenja otpadnog tonerskog praha (Yordanova et al., 2014)

Tonerski prah (boja)	Početna temperatura (°C)	Finalna temperatura (°C)	Stopa gorenja (%)	Entalpija (J/g)
Crna	246,1	633,1	73,63	3373,163
Cyan	181,9	574,6	94,79	2301,726
Magenta	260,2	621,5	95,46	4736,197
Žuta	253,5	610,3	93,42	6169,897

Iz tablice je vidljivo da najveću vrijednost entalpije ima žuti tonerski prah – 6169,897 J/g. Rezultati pokazuju pozitivne vrijednosti entalpije za sve uzorke što sugerira da su pogodni za termičku obradu sa ciljem energetske oporabe (Yordanova et al., 2014). Ovi autori navode kako ipak ovaj način zbrinjavanja nije rješenje za otpadni tonerski prah iz dva razloga. Prvi razlog je složeni sastav otpadnog tonerskog praha pa je teško predvidjeti tipove onečišćivala koji će nastati gorenjem, a drugi iznimno mala veličina čestica praha zbog koje bi čestice lako mogle završiti u otpadnim plinovima.

S obzirom na rezultate dobivene ovim istraživanjem, jasno je kako postoji potencijal energetske obrade otpadnog tonerskog praha obzirom na njegovu kalorijsku vrijednost.

Tako na primjer, proizvođač pisača i tonerskih spremnika Lexmark omogućuje svojim korisnicima besplatno preuzimanje otpadnih tonerskih spremnika. Iako provode politiku „nula spaljivanja“ i „nula odlaganja“ pa dijelove tonerskih spremnika ponovno upotrebljavaju ili recikliraju, ipak otpadni tonerski prah koji zaostaje šalju na obradu u

postrojenja za energetske oporabu. U 2015. godini količina otpadnog tonerskog praha iznosila je 3% ukupne mase materijala oporabljenih kroz njihov program sakupljanja otpadnih tonerskih spremnika, točnije radi se o 272 tone praha (Waugh et al., 2018).

Ruan et al. (2017) u svom su istraživanju pomoću vakuumske plinifikacije i kondenzacije oporabili organske komponente iz otpadnog tonerskog praha. Organske komponente su razgrađene, ohlađene i skupljene u obliku plina i ulja. Za ovim procesom zaostali su magnetit (Fe_3O_4) i silicijev (IV) dioksid (SiO_2). Plinifikacija i kondenzacija su provedene u vakuumu, što omogućava ubrzanu reakciju i smanjenu potrebnu temperaturu procesa. U usporedbi sa pirolizom, vakuumska plinifikacija i kondenzacija su energetski povoljnije metode.

Li et al. (2018) u svom su istraživanju termički obrađivali otpadni tonerski prah na temperaturama 400, 600 i 800 °C, kako bi dobili željezove okside presvučene ugljikom, za koje su htjeli utvrditi mogućnost upotrebe u litij-ion baterijama kao materijal za anodu. Ispitivanjem strukture, morfologije i elektrokemijskih svojstava dobivenih željezovih oksida utvrdili su, kako se termičkom obradom polimeri u otpadnom tonerskom prahu razlažu i formiraju premaz na površini željezovih oksida, što je korisno za poboljšanje elektrokemijskih performansi, kada bi se željezovi oksidi koristili kao materijal za anode u litij-ion baterijama. U sličnom pravcu istraživali su i Kumar et al. (2018).

Navedene mogućnosti nisu još uvijek zaživjele u praksi i u komercijalnoj upotrebi te je potrebno provesti daljnja istraživanja u ovim pravcima.

1.5.2.4 Ostale mogućnosti zbrinjavanja otpadnog tonerskog praha

Sepperumal et al. (2014) su u svojem radu istraživali mogućnosti upotrebe otpadnog tonerskog praha kao podloge za rast bakterija. Ovi su znanstvenici pomiješali do 10 g otpadnog crnog tonerskog praha s 10 g šumske zemlje te su mješavinu opažali 5 tjedana. Nakon svakih tjedan dana izmjerili su količinu ukupnih heterotrofičnih bakterija (engl. *total heterotrophic bacteria*, THB). Istraživanje je za cilj imalo ispitati hoće li bakterije iz šumskog tla iskoristiti otpadni tonerski prah kao hranu, obzirom da ova vrsta bakterija koristi ugljik za svoj rast i razvoj. Rezultati dobiveni u ovom eksperimentu pokazuju da bakterije šumskog tla poput *B.Licheniformis* i *B.Pumilus* (skupina *B.Subtilus*), *Pseudomonas spp.* i *Pseudomonas aeuroginosa* mogu koristiti otpadni crni tonerski prah za rast. Među različitim koncentracijama otpadnog tonerskog praha, značajno povećanje broja bakterija THB pokazalo se pri količini od 2 g otpadnog crnog tonerskog praha, dok je kod ostalih mješavina zabilježen pad s obzirom na kontrolnu mješavinu (bez tonerskog praha). Stoga se može zaključiti da bi se otpadni tonerski prah mogao koristiti za proizvodnju bakterija velikih razmjera.

Shi et al. (2018) su u svom istraživanju pripremili hidrofobnu spužvu, a u svrhu korištenja spužve u odvajanju emulzije ulje – voda. Hidrofobni tonerski prah su nanijeli na spužvu, zagrijali spužvu sa prahom u peći na temperaturi 180 – 200 °C na 10 minuta i nakon hlađenja određivali apsorpcijsku sposobnost ovako pripremljene spužve. Pokazali su kako spužva ima svojstvo hidrofobnosti i dobru moć apsorpcije ulja iz emulzije.

Kao i prethodno opisane mogućnosti iskorištavanja otpadnog tonerskog praha termičkim postupcima, ni ove mogućnosti nisu još uvijek zaživjele u praksi i u komercijalnoj upotrebi te je potrebno provesti daljnja istraživanja.

2 EKSPERIMENTALNI DIO

2.1 Plan istraživanja

Istraživanje u provedeno u ovom doktoratu koncipirano je u nekoliko različitih razina, kako je prikazano na slici 12 na stranici 51. Kroz laboratorijska i industrijska ispitivanja istražena je mogućnost upotrebe mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata kao zamjenskog agregata u betonu.

Obzirom na masovnu proizvodnju betona prilikom koje se troše velike količine prirodnih resursa, a ujedno proizvodi velika količina otpada, beton se smatra vrlo pogodnim proizvodom u kojem je moguće zamijeniti određene sastojke s nekim vrstama otpada. Međutim, za takve nove inovativne proizvode potrebno je provesti inženjersku i ekološku analizu. Inženjersku analizu kojom će se utvrditi utjecaj na svojstva betona, dok će ekološka analiza utvrditi koji su ekološki učinci upotrebe otpadnog materijala u betonskim proizvodima.

Ovakvo zatvaranje kruga, gdje otpad jedne industrije postaje sirovinom za drugu industriju, moguće je samo ako se u obzir uzmu svojstva pojedinog otpadnog materijala te se ta svojstva iskoriste, kako bi se poboljšalo neko svojstvo betona ili ostvarila neka dodatna tehnička vrijednost betonskog proizvoda.

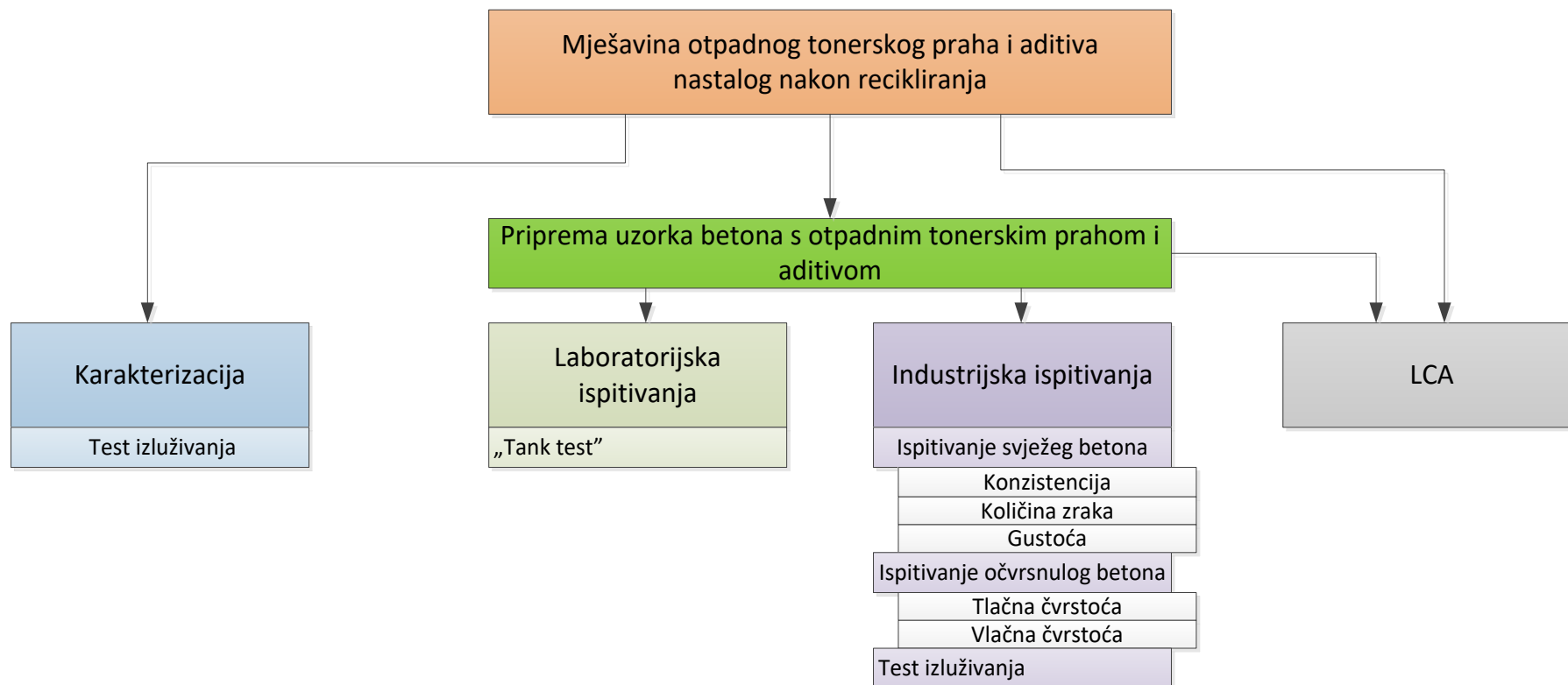
Laboratorijskim ispitivanjem istraživao se mogući utjecaj na okoliš praćenjem izluživanja tvari kroz duži vremenski period kako bi se dobio uvid u ponašanje monolitnih uzoraka morta tijekom razdoblja upotrebe proizvoda (engl. *tank test*).

Industrijskim ispitivanjem istraživala su se tehnička svojstva betona dobivenih umješavanjem različitih postotaka zamjene agregata i utjecaj na okoliš testom izluživanja (engl. *leaching test*) za svaki postotak zamjene.

Mješavina otpadnog tonerskog praha i aditiva (kalcijev karbonat) koja zaostaje nakon mehaničke obrade otpadnih tonerskih spremnika analizirana je standardnim testom izluživanja. Analizirane su i komponente koje su sastavni dio mješavine (otpadni tonerski prah, kalcijev karbonat) koji je bio predmet istraživanja. Kao mogući način zbrinjavanja ovog otpada, obzirom da u Republici Hrvatskoj ne postoji sustavno

zbrinjavanje ove vrste otpada, pristupilo se umješavanju u beton kao mogućem rješenju i utvrđivanju mogućnosti inkapsulacije štetnih tvari u betonu.

Mješavina otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata je u određenim postotcima zamjenjivala fini agregat (pijesak) u betonu. U sklopu laboratorijskih ispitivanja test izluživanja je proveden na laboratorijskim uzorcima morta s različitim udjelima zamjene agregata mješavinom otpadnog tonerskog praha, dok je u sklopu industrijskih ispitivanja provedeno više standardnih analiza kojima je za cilj bio utvrđivanje osnovnih parametara kvalitete betonskih uzoraka s različitim udjelima otpadnog tonerskog praha. Dodatna komponenta istraživanja obuhvaća analizu životnog vijeka proizvoda (engl. *life cycle assessment*, LCA), koja se primijenila kao alat za utvrđivanje utjecaja na okoliš generiranih obradom otpadnog tonerskog praha u postrojenju za obradu opasnog otpada, s jedne strane, te proizvodnje betona s ugrađenom mješavinom kao zamjenom za dio agregata s druge strane. Rezultati ove analize mogu poslužiti gospodarskom sektoru, akademskoj zajednici, ali i široj zainteresiranoj populaciji, kao uspješan primjer kružnog gospodarstva.



Slika 12 Plan istraživanja

2.2 Materijali

2.2.1 Otpadni tonerski prah

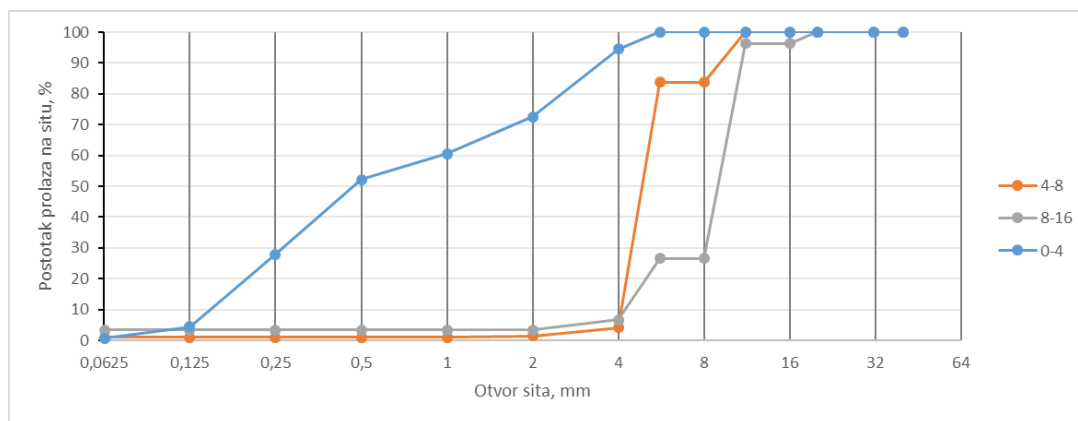
Za provedbu ovog istraživanja korišten je otpadni tonerski prah nastao nakon mehaničke obrade i pomiješan s aditivom na bazi kalcijevog karbonata, kako je opisano u poglavlju 1.5.1.2. Ova smjesa dostavljena je iz pogona za recikliranje i uporabu OEEO tvrtke Spectra Media d.o.o. iz Donje Bistre u laboratorij tvrtke Zagorje Tehnobeton d.d. u Varaždinu za potrebe izrade betonskih uzoraka korištenih u industrijskim ispitivanjima, odnosno u Laboratorij za materijale Građevinskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu za izradu uzoraka morta potrebnih za laboratorijska ispitivanja.

2.2.2 Materijal za pripremu betonskih uzoraka

Za potrebe laboratorijskih ispitivanja na uzorcima morta korišten je drobljeni dolomit frakcije 0 - 4 mm kamenoloma Očura proizvođača Holcim Hrvatska d.o.o. Kao vezivo u mješavinama betona korišten je isključivo miješani portlandski cement, CEM II/B-M (S-V) 42.5N, trgovačkog naziva Holcim Ekspert® cement (HRN EN 197-1:2013). U pripremi betona korištena je voda iz vodoopskrbnog sustava sobne temperature.

Kod provedbe istraživanja u industrijskom mjerilu kao mineralno punilo u pripremi betonskih uzoraka korišteni su agregati istovjetni onima koji se ugrađuju u betone u tvornici Zagorje Tehnobeton d.d. Mineralna punila odnosno fini (0-4 mm) i grubi agregat (4-8 mm, 8-16 mm) industrijski su proizvod tvrtke Colas mineral d.o.o. dobivena eksploatacijom i oplemenjivanjem građevnog šljunka i pijeska na eksploatacijskom polju Hrastovljan. Granulometrijska krivulja agregata korištenog u industrijskom ispitivanju dana je na slici 13.

Za izradu betonskih t kocki u industrijskom istraživanju je kao vezivo korišten cement Specijal, CEM II/A-S 42,5 R, odnosno portlandski cement sa dodatkom zgure razreda čvrstoće 42,5R izrađen prema normi HRN EN 197-1:2013. Proizveden je u cementari Nexe grupa d.d. Našice.



Slika 13 Granulometrijska krivulja agregata korištenog u betonskim uzorcima iz industrijskih ispitivanja

2.3 Metode

2.3.1 Karakterizacija otpadnog tonerskog praha

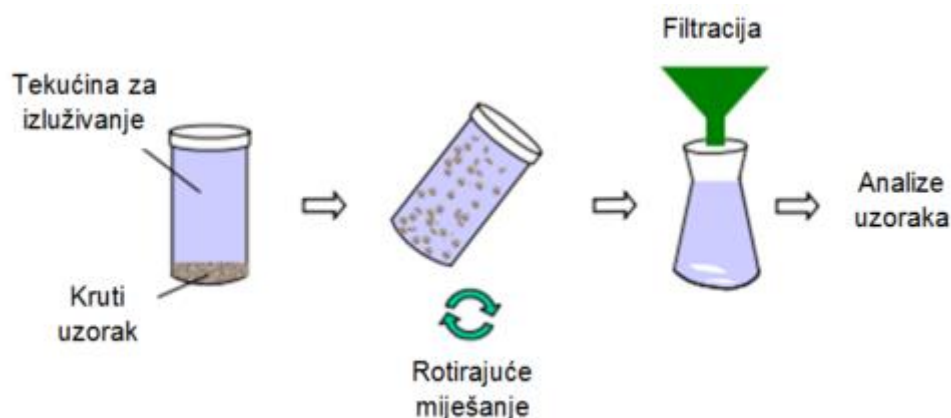
Testovi izluživanja služe kao metoda za utvrđivanje mogućnosti izluživanja potencijalno opasnih elemenata i spojeva pri dugogodišnjoj izloženosti materijala (otpada) padalinama, što je posebice važno ukoliko se otpad zbrinjava na odlagalištima.

Dio betonskih kocki je poslužio za test izluživanja (*leaching test*) proveden nakon 28 dana i 986 dana prema postupku opisanom u podpoglavlju 2.3.1.1., dok su prizmice morta iskorištene za *tank test*, odnosno za ispitivanje izluživanja iz monolitnih uzoraka opisano u podpoglavlju 2.3.1.2.

2.3.1.1 Ispitivanje izluživanja štetnih tvari (*leaching test*)

Teško je odrediti i definirati točan sastav otpada i procjednih voda pa se za tu svrhu koristi laboratorijska simulacija čiji rezultat je eluat. Eluat se sastoji od desorbiranih, dispergiranih i otopljenih tvari iz uzorka otpada, a vrijednosti parametara eluata predstavljaju osnovni kriterij za odlaganje otpada na odlagalište inertnog, neopasnog ili opasnog otpada (Anić Vučinić and Zebić, 2009).

Eluat je proizvod i/ili rezultat laboratorijske simulacije procjeđivanja vode (van der Sloot et al., 2011), a prikazan je na slici 14.



Slika 14 Shematski prikaz izluživanja prema normi HRN EN 12457-2:2005 (Nakić et al., 2017)

Postupak izluživanja provodio se prema postupcima koji su propisani od strane Hrvatskog zavoda za norme s obzirom na omjer tekuće-čvrsto te veličinu čestica otpada. Test izluživanja je proveden u Laboratoriju za inženjerstvo okoliša Geotehničkog fakulteta prema standardu (HRN EN 12457-2:2005 Karakterizacija otpada – Izluživanje – Provjera izluživanja zrnatoga otpadnog materijala i muljeva – 2. dio: Jednostupanjski postupak kod omjera tekuće-čvrsto od 10 l/kg za materijale s veličinom čestica manjom od 4 mm (sa smanjenjem)).

Izvagani uzorak mase materijala stavi se u staklenu bocu volumena 1 L i doda se otopina za izluživanje u količini da se postigne odgovarajući omjer tekuće/kruto (L/S). Ako nije drugačije propisano, za izluživanje se koristi voda, a omjer tekućine i krute tvari iznosi 10 litara na jedan kilogram uzorka. U ovom istraživanju korištena je destilirana voda. Takva začepljena boca miješa se 24 sata uz brzinu od 2 rpm (rotacije u minuti) kao što je prikazano na slici 15. Nakon miješanja uzorka se ostavi 15 ± 5 min da se istalože suspendirane čestice. Eluat se filtrira kroz membranski filter promjera pore $0,45 \mu\text{m}$ (mikrometara) pomoću vakuuma. Eluat se podijeli na potrebni broj uzoraka za kemijsku analizu i čuva prema propisima.



Slika 15 Izvođenje testa izluživanja u Laboratoriju za inženjerstvo okoliša

Tako pripremljeni uzorci dalje su se u Laboratoriju za geokemiju okoliša Geotehničkog fakulteta analizirali pomoću sljedećih uređaja:

1. Spektrometar: Perkin Elmer AAnalyst 800

1 Grafitna tehnika

U grafitnoj tehnici uzorak se uvodi direktno u grafitnu cijev, gdje se zagrijava čime se uklanja otapalo i glavna matrica komponenti te se atomizira preostali uzorak na otprilike 2000-2500 °C. Kod grafitne tehnike je povećana osjetljivost zbog atomizacije čitavog uzorka u kratkom vremenu. Grafitna tehnika omogućuje određivanje više od 40 elemenata u jednom mikrolitru (μL) uzorka. U ovom istraživanju grafitna tehnika se koristila za određivanje arsena i kadmija.

2 Plamena tehnika

Najstarija i najčešće korištena tehnika koja koristi zrak - acetilen plamen s temperaturom od oko 2300°C ili dušikov oksid - acetilen plamen s temperaturom od oko 2700°C.

Uzorak se analitičkim raspršivačem pretvara u aerosol, koji se uvodi u sprej komoru, gdje se miješa s plamenim plinovima na način da samo najfinije aerosolne kapljice ($<10 \mu\text{m}$) ulaze u plamen. Na vrhu komore nalazi se glava plamenika koja proizvodi

plamen kroz koji prolazi snop zračenja. Plamenom tehnikom koristi se za određivanje barija, kroma, bakra, molibdena, nikla, olova, selen i cinka.

3 Hidridna tehnika

Sam postav instrumenta sličan je kao kod plamene tehnike, ali uz izuzetak nebulizera i dodatak instrumenta za hidriranje. Ova metoda se koristi za određivanje metaloida kao što su antimon, arsen, selen, telur, živa, bizmut, germanij, olovo, kositar. Hidridnom metodom koristi se za određivanje žive.

Sve tri metode rađene su na jednom aparatu Perkin Elmer AAnalyst 800.

2. Spektrofotometar Hach Lange DR 5000

Spektrofotometar je instrument koji se koristi u UV/VIS spektroskopiji i mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla. Najčešće se mjere tekući uzorci, iako se mogu mjeriti i kruti i plinoviti uzorci. Uzorak je smješten u prozirnoj posudi (kiveti) koja je načinjena od kvarca. Ovim uređajem određuje se klor, fluor, fenoli i sulfati. U istraživanju je korišten Hach Lange DR 5000.

3. Shimadzu TOC – V_{CPN}

Uređaj za analizu otopljenog organskog ugljika (DOC). Uzorci su zakiseljeni klorovodičnom kiselinom da bi se uklonio anorganski ugljik. Takav uzorak se ubrizgava u grijanu komoru u kojoj se nalazi katalizator, voda isparava, a organski ugljik oksidira u ugljični dioksid i vodu. Ugljični dioksid se mjeri pomoću infracrvenog detektora, a količina CO₂ je proporcionalna koncentraciji ugljika u uzorku.

4. Konduktometar HACH Sension 156

Konduktivitet je indirektna mjera za ukupnu količinu otopljenih tvari u vodi. Određivanjem konduktiviteta u uzorku mjerimo sposobnost provođenja struje u istom i možemo procijeniti količinu otopljenih tvari u vodi, jer se povećanjem primjesa (totalno otopljenih tvari) u vodi povećava električna vodljivost. U istraživanju je korišten konduktometar HACH Sension 156.

Rezultati testa izluživanja mogu se izraziti kao: (van der Sloot et al., 2011)

- koncentracija izlužene tvari (engl. *leachate concentration*) u [mg/l],
- izlužena tvar (engl. *constituent release*) u [mg/kg materijala] za granularne materijale,
- izlužena tvar (engl. *constituent release*) u mg/m² za monolitne materijale.

Rezultati testa izluživanja su često izraženi kao koncentracije eluata, jer je to oblik u kojem su rezultati dostupni nakon analize. Sukcesivne konverzije podataka su moguće ovisno o namjeni. Koncentracija eluata se upotrebljava za geokemijsko modeliranje. Neki propisi i zakoni upotrebljavaju koncentracije izražene u mg/l. Drugi propisi pak upotrebljavaju izlužene količine (mg/kg suhe tvari) ili druge derivirane jedinice kao što su mg/m² (van der Sloot et al., 2011).

Obzirom da su granične vrijednosti parametara eluata dane u Pravilniku o načinima i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada (NN 114/15) izražene u mg/kg, formula konverzije ((1) koristi se dalje u istraživanju i poglavlju 4 za tumačenje rezultata testa izluživanja.

Konverzija izmjerenih izluženih koncentracija je potrebna radi usporedbe podataka dobivenih iz različitih testova izluživanja s različitim omjerom tekuće/kruto (L/S) (van der Sloot et al., 2011).

Formula konverzije prema van der Sloot et al. (2011) je:

$$\text{Izlužena tvar [mg/kg]} = \text{koncentracija izlužene tvari [mg/l]} \times \text{L/S omjer (l/kg)} \quad (1)$$

Pravilnik o načinima i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada (NN 114/15) propisuje kategorije odlagališta otpada, postupke i druge uvjete za odlaganje otpada te se njime u nacionalno zakonodavstvo prenosi dio odredbi europske Direktive 1999/31/EZ o odlagalištima otpada, Direktive 2012/19/EU o otpadnoj električnoj i elektroničkoj opremi i Odluka Vijeća 2003/33/EZ, kojom se utvrđuju kriteriji i postupci za prihvrat otpada na odlagališta.

Također, prenose se granične vrijednosti parametara na temelju kojih se provodi kategorizacija otpada (inertan, neopasan, opasan otpad) te su iste dane u tablici 11. Rezultati dobiveni *leaching test*-om u ovom istraživanju su kategorizirani prema navedenim graničnim vrijednostima.

Tablica 11 Kategorizacija otpada na osnovi parametara eluata uz L/S = 10 l/kg (Pravilnik o načinima i uvjetima odlaganja otpada kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada, 2015)

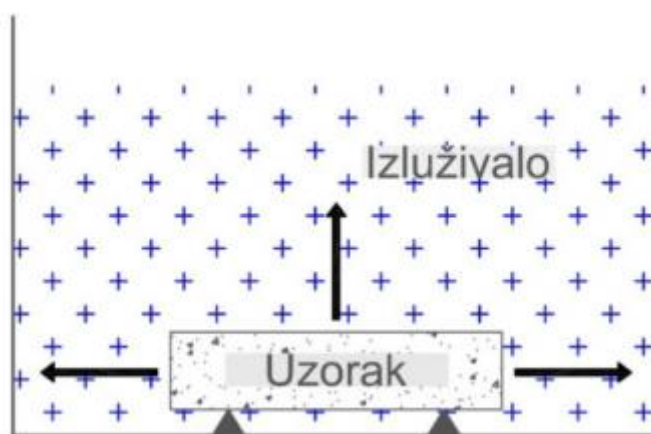
	Granična vrijednost parametra eluata (Pravilnik NN 114/15) T/K = 10 l/kg		
ELEMENTI	INERTNI OTPAD	NEOPASNI OTPAD	OPASNI OTPAD
As (mg/kg)	0,5	2	25
Ba (mg/kg)	20	100	300
Cd (mg/kg)	40	1000	5000
Cr (mg/kg)	0,5	10	70
Cu (mg/kg)	2	50	100
Hg (mg/kg)	10	200	2000
Mo (mg/kg)	0,5	10	30
Ni (mg/kg)	0,4	10	40
Pb(mg/kg)	0,5	10	50
Se (mg/kg)	0,1	0,5	7
Zn (mg/kg)	4	50	200
Cl (mg/kg)	800	15000	25000
F (mg/kg)	10	150	500
SO₄ (mg/kg)	1000	20000	50000
fenoli (mg/kg)	1	–	–
DOC (mg/kg)	500	800	1000
TDS (mg/kg)	4000	60000	100000

2.3.1.2 Ispitivanje izluživanja štetnih tvari iz monolitnih uzoraka (tank test)

Izluživanje iz betona može se regulirati difuzijom, otapanjem (element se oslobađa zbog svoje topljivosti u uvjetima ispitivanja) ili faza raspadanja (hidratizirana faza se raspada i omogućuje oslobađanje prethodno imobiliziranog elementa). Izluživanje određenog elementa može biti upravljano različitim mehanizmima ovisno o uvjetima. U svijetu se koriste brojne metode izluživanja, no europska norma za izluživanje iz

betona ne postoji. Najprikladniji test za laboratorijsku simulaciju ponašanja u uporabi je *tank test*, pri čemu se obično smatra da je otpuštanje kontrolirano difuzijom. Smanjenje veličine uzorka (npr. drobljenje ili mljevenje) ili uporaba agresivnih sredstava za izluživanje mogu biti prikladni za procjenu oslobađanja elemenata u teškim uvjetima, koji se obično ne susreću u životnom ciklusu betona. Relevantnost tih testova na betonu u okolišu bi trebala biti ispitana (Magistri et al., 2011).

Tank test se odnosi na ispitivanje provedeno u svrhu određivanja količine elemenata u tragovima, koji se izlužuju iz neobrađenog uzorka (uzorak morta, uzorak betona ili uzorak jezgre betona) koji je bio uronjen u izluživalo, kako je prikazano na slici 16 (Sugiyama et al., 2007).



Slika 16 Shematski prikaz provođenja testa izluživanja iz monolitnih uzoraka morta (Nakić, 2017)

Za monolitne materijale kao što je beton, *tank test* različitih konfiguracija razvijeni su u Nizozemskoj, Njemačkoj, Francuskoj i Austriji za procjenu vremenske ovisnosti izluživanja. Za granularne materijale glavne metode karakterizacije su utvrđene, dok za monolitne materijale još traju procesi standardizacije (van der Sloot et al., 2011).

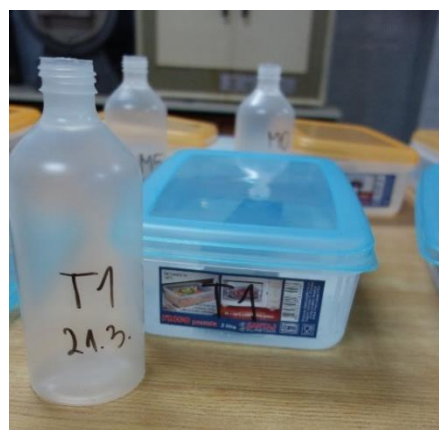
U Nizozemskoj je razvijen standard NEN 7345: *Leaching characteristics of building and solid waste materials – leaching tests – Determination of the leaching behaviour of inorganic components from monolithic building and waste materials* (van der Sloot et al., 2011; van der Sloot and Dijkstra, 2004) u kojem se monolitni materijal smješta u tank (spremnik) i dodaje se voda. Na definirane rokove izmjere se koncentracije

izluženih tvari u eluatu, koji se zamijeni svježom količinom vode (van der Sloot and Dijkstra, 2004).

Sam test proveden je tako da je uzorak prizmice morta 4 cm x 4 cm x 16 cm pri starosti 28 dana potopljen u demineraliziranoj vodi. Omjer volumena tekućina i izložene površine morta $L/S = 50 \text{ l/m}^2$ (što znači da na uzorak oplošja 1 m^2 dolazi 50 l izluživala, odnosno demineralizirane vode). Izluživanje je provedeno bez dodatnog miješanja i pri vlastitom pH otopine (12 - 12.5).

Prizmice morta su stavljene u vodu 15.3.2016. i voda je uzimana nakon 2, 6, 23 i 56 dana. Za svaki postotak zamjene agregata je tako prikupljeno 4 uzorka eluata, odnosno sveukupno 16 uzoraka.

Tank test-om je bila obuhvaćena i referentna prizmica morta, odnosno mort bez zamjene agregata.



Slika 17 Uzorci za analizu nakon tank testa

Sakupljeni uzorci prikazani na slici 17 su analizirani prema parametrima iz tablice 11, odnosno parametrima iz Pravilnika (NN 114/15).

Tank test je proveden u Laboratoriju za inženjerstvo okoliša, dok su analize provedene u Laboratoriju za geokemiju okoliša na Geotehničkom fakultetu.

2.3.2 Laboratorijska ispitivanja

Za potrebe provođenja laboratorijskih ispitivanja za potrebe ovog doktorskog rada, izrađene su prizmice morta dimenzija 4 x 4 x 16 cm u Laboratoriju za materijale na Građevinskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Prizmice morta su korištene za utvrđivanje izluživanja tvari iz morta prilikom tzv. *tank testa*. Prizmice morta su izvedene sa zamjenom finog agregata u postotcima 1, 3, 5, 10%. Nakon miješanja u trajanju od 4 minute, svježa mješavina je stavljena u kalupe. Mort je ugrađivan u kalupe uz vibriranje na vibro-stolu te uz zaglađivanje površine zidarskom žlicom. Vibriralo se s ciljem zbijanja morta i izbacivanja viška zahvaćenog zraka, a trajanje je prilagođeno svakoj mješavini, uz pažnju da ne dođe do segregacije. Nakon 24 sata uzorci su izvađeni iz kalupa i čuvani u vlažnoj komori (relativna vlažnost > 95%, temperatura 20 ± 2°C) kroz 28 dana.

Radi jednostavnosti zapisivanja i jednostavnije daljnje obrade rezultata mješavine betona sa zamjenom agregata u laboratorijskim i industrijskim ispitivanjima su označene na način opisan u tablici 12.

Tablica 12 Oznake betonskih ispitnih uzoraka

Oznaka	Značenje
TONER 1	Ispitni uzorci betona i morta s 1% zamjene finog agregata s mješavinom otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata.
TONER 3	Ispitni uzorci betona i morta s 3% zamjene finog agregata s mješavinom otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata.
TONER 5	Ispitni uzorci betona i morta s 5% zamjene finog agregata s mješavinom otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata.
TONER 10	Ispitni uzorci betona i morta s 10% zamjene finog agregata s mješavinom otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata.

2.3.3 Industrijska ispitivanja

Za potrebe provođenja industrijskih ispitivanja na uzorcima betona sa zamjenom za fini agregat (pijesak veličine zrna 0-4 mm) u postotcima 1, 3, 5, 10% korištene su norme navedene u tablici 13. Betonske kocke su izrađene u industrijskom postrojenju, točnije tvrtki Zagorje Tehnobeton d.d. Varaždin. Na dobivenim betonskim kockama ispitivala su se svojstva svježeg betona (konzistencija, količina zraka, gustoća) i očvrsnulog betona (tlačna čvrstoća, vlačna čvrstoća cijepanjem).

Za izradu testnih betonskih kocaka korištena je receptura betona za razred čvrstoće C 20/25. U građevinskoj industriji, navedena klasa betona može se upotrijebiti za izradu elemenata nosive armiranobetonske konstrukcije, kao što su na primjer, zidovi, ploče, grede i stupovi.

Uzimanje uzoraka, priprema ispitnih uzoraka i ispitivanje svojstava svježeg betona provodi se prema normama niza HRN EN 12350, a ispitivanje svojstava očvrsnulog betona prema normama niza HRN EN 12390, kao što je prikazano u tablici 13.

Tablica 13 Popis korištenih normi

	Norma
Svježi beton	
Uzorkovanje	HRN EN 12350-1:2009
Ispitivanje slijeganjem	HRN EN 12350-2:2009
Sadržaj pora – tlačne metode	HRN EN 12350-7:2009
Očvrsnuli beton	
Oblik, dimenzije i drugi zahtjevi za uzorke i kalupe	HRN EN 12390-1:2012
Izrada i njega ispitnih uzoraka za ispitivanje čvrstoća	HRN EN 12390-2:2009
Tlačna čvrstoća ispitnih uzoraka	HRN EN 12390-3:2009
Vlačna čvrstoća cijepanjem ispitnih uzoraka	HRN EN 12390-6:2009

U laboratorijskoj miješalici je za pojedini postotak zamjene izrađeno 33 dm^3 ($0,0330 \text{ m}^3$) pokusne mješavine, odnosno 9 betonskih testnih kocaka po jednom postotku zamjene.

Industrijska izrada pokusnih mješavina, ispitivanja svojstava svježeg betona i ispitivanja očvrslulog betona (testnih betonskih kocki) provela su se prema važećim hrvatskim normama u Laboratoriju za ispitivanje kvalitete betona u tvrtki Zagorje Tehnobeton d.d. Prilikom izrade testnih betonskih kocki ispitivala su se najprije svojstva svježeg betona: konzistencija, količina zraka i gustoća. Prvotno se izradila serija referentnog betona (0% zamjene). Prilikom miješanja sastojaka za beton u laboratorijskoj miješalici, dodavala se mješavina otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata kao zamjena za fini agregat u postotcima 1, 3, 5, 10%.

U betonske se mješavine uz agregat, cement i vodu, dodao superplastifikator Dynamon LZF 35, kako bi se poboljšala ugradljivost i obradljivost betonskih mješavina.

U tablici 14 dana je radna receptura pokusnih mješavina betona sa svim postotcima zamjene agregata i receptura referentnog, kontrolnog betona za klasu betona C 20/25.

Tablica 14 Radna receptura za 1,0 m³ pokusnih mješavina klase betona C20/25

Udio mješavine u punilu, %	TONER 0		TONER 1		TONER 3		TONER 5		TONER 10	
Komponenta	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg
Mješavina	0,0	0,0	1,0	6,0	3,0	17	5,0	29	10,0	58
0-4	43,0	803	42,0	784	40,0	747	38,0	713	33,0	616
4-8	18,0	336	18,0	336	18,0	336	18,0	338	18,0	336
8-16	39,0	728	39,0	728	39,0	728	39,0	732	39,0	728
Cement 42,5 R		280		280		280		280		280
Voda	0,6393	179	0,6393	179	0,6393	179	0,6393	179	0,6393	179
Dynamon LZF 35	0,3	0,84	0,3	0,84	0,3	0,84	0,3	0,84	0,3	0,84
UKUPNA MASA		2328		2315		2289		2268		2199

Sukladno normi HRN EN 12390-1:2012 – 1. dio: Oblik, dimenzije i drugi zahtjevi za uzorke i kalupe korišteni su kalupi dimenzija stranice 150 mm (kocka). Nakon toga sukladno normi HRN EN 12390-2:2009 Ispitivanje očvrsluća betona - 2.dio: Izrada i njega ispitnih uzoraka za ispitivanje čvrstoća, premazala se unutrašnjost kalupa s tankim slojem nereaktivnog materijala kako bi se spriječilo prianjanje betona za kalup te je odmah po ugradnji (raspodjeli u kalupe) beton kompaktiran, kako bi ne bi došlo do segregacije ili pojave cementnog mlijeka. Nakon toga su testni uzorci propisno označeni, stavljeni u vlažnu komoru temperature 20 ± 2 °C i relativne vlažnosti $\geq 95\%$, ostavljeni 24 sata u kalupu, nakon čega su izvađeni i ostavljeni u vlažnoj komori do dana ispitivanja, odnosno sveukupno 28 dana.

Na slikama 18 i 19 prikazane su pripremljene svježe betonske mješavine i njihova raspodjela u standardne kalupe za izradu kocki dimenzija 150 x 150 x 150 mm, koje su korištene dalje u istraživanju.



Slika 18 Prikaz pokusne mješavine s 1% zamjene (TONER 1)



Slika 19 Prazni kalupi za probna tijela i ispunjeni svježim betonom

2.3.3.1 Ispitivanje svježeg betona

Svježi beton je netom izrađena smjesa komponenata betona podobna za preoblikovanje tokom transporta i ugradnje. Nakon ugradnje postepeno prelazi u čvrsto stanje (Majcen, 2010).

Obradivost svježeg betona je vrlo važno svojstvo, koje kontrolira razne druge karakteristike svježeg i očvrsnulog betona kao što su gustoća, sadržaj zraka i čvrstoća, a ovisi o karakteristikama sastavnica betona. To je pojam koji opisuje stanje svježeg betona dok se isporučuje na gradilište, a odnosi se na lakoću kojom svježi beton može teći i ugrađivati se (de Brito and Saikia, 2013).

2.3.3.1.1 Konzistencija svježeg betona

Obradivost betona mjeri se konzistencijom koja se ispituje na nekoliko načina. U ovom doktorskom istraživanju odabrano je ispitivanje konzistencije postupkom slijeganja (engl. *slump test*).

Ispitivanje slijeganja koristi se za označavanje stupnja vlažnosti ili obradivosti betona. Vlažnije mješavine bit će obradljivije od suhih mješavina, ali beton iste konzistencije

može varirati u obradivosti (GMC Concrete Ltd). Treba napomenuti da vlažniji beton znači slabiju čvrstoću za zadani dizajn mješavine. To se može spriječiti povećanjem sadržaja cementa, međutim, to može povećati troškove nekih mješavina betona (de Brito and Saikia, 2013).

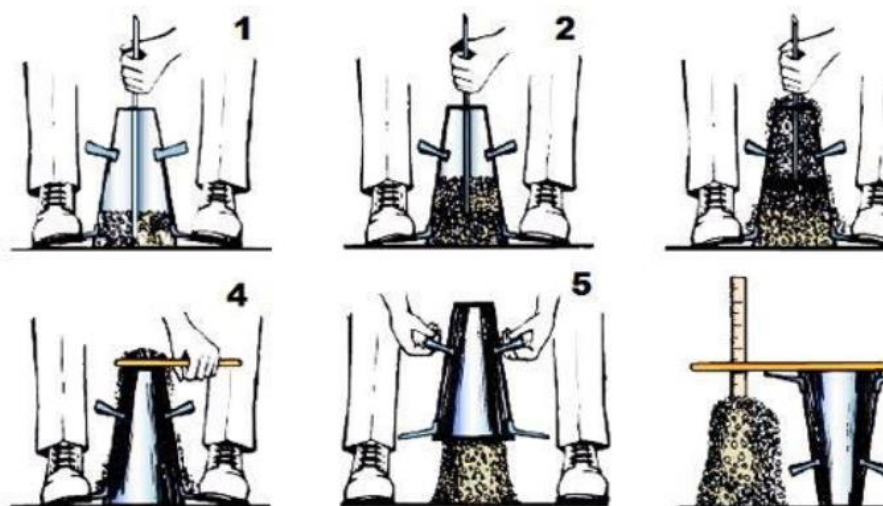
Konzistencija svježeg betona u istraživanju ispitivala se u skladu s normom HRN EN 12350-2:2009 Ispitivanje svježega betona - 2. dio: Ispitivanje slijeganjem 2009a.

Ispitna metoda određivanja konzistencije betona postupkom slijeganja se izražava veličinom slijeganja krnjeg stošca koji je propisno ugrađen u kalup standardnih dimenzija: (Nekić, 2017)

- promjer dna: 200 mm,
- promjer vrha: 100 mm,
- visina: 300 mm.

Kalup se ispunjava u tri sloja, svaki sloj je otprilike $\frac{1}{3}$ volumena i zbija se s 25 udaraca štapom. Udarce se distribuira ravnomjerno unutar poprečnog presjeka za svaki sloj. Ako se slučajno tijekom zbijanja dogodi da beton nije u ravnini s gornjim poprečnim presjekom kalupa, dodaje se betona koliko nedostaje. Prije izvlačenja kalupa potrebno je očistiti postolje od eventualnih nečistoća. Trajanje izvlačenja kalupa je od 2 s do 5 s i mora biti vertikalno te se ne smije dogoditi torzijski ili bočni pokret. Odmah nakon izvlačenja kalupa slijedi mjerenje slijeganja. Mjeri se razlika između visine kalupa i najviše točke uzorka svježeg betona (Nekić, 2017).

Na slici 20 prikazan je princip ispitivanja *slump test*-om, dok je na slici 21 prikazan *slump test* pokusne mješavine.



Slika 20 Ispitivanje svježeg betona slijeganjem (*slump test*) (Nekić, 2017)



Slika 21 Mjerenje slijeganja pokusnih mješavina (*slump test*)

Na temelju testa slijeganja, svježi beton je moguće podijeliti u pet razreda koji su prikazani u tablici 15.

Tablica 15 Razredi slijeganja (Nekić, 2017)

Razred	Slijeganje (mm)	Odstupanje (mm)
S1	od 10 do 40	+/- 10
S2	od 50 do 90	+/- 20
S3	od 100 do 150	+/- 30
S4	od 160 do 210	+/-30
S5	≥ 220	-

Izbor razreda konzistencije ovisi o tipu konstrukcije i transportnom sredstvu za vanjski i unutrašnji transport. U tablici 16 dane su preporuke za odabir konzistencije slijeganjem prema vrsti konstrukcijskog elementa.

Tablica 16 Preporuke za odabir konzistencije slijeganjem prema vrsti konstrukcijskog elementa (Radić, 2006)

Tip konstrukcije	Transportna sredstva	Konzistencija slijeganje (mm)
Slabo armirani ili nearmirani temelji i blokovi	trake, specijalne posude	10 - 50
Armirani temelji, ploče, zidovi, stupovi	pumpa, posuda na kranu	60 - 120
Jako armirani presjeci stupova i greda	pumpa, posuda na kranu	80 - 160
Kolničke ploče, industrijski podovi	trake, kamioni	10 - 50
Betoniranje pod vodom	pumpe, cijevi	120 – 180
Masivni hidrotehnički betoni	trake, kamioni, silobusi	10 - 50
Zalijevanje sidara, podlijevanje ploča strojeva	posude	130 - 200

2.3.3.1.2 Količina zraka u svježem betonu

Po svojoj strukturi beton je porozni materijal. Pore u betonu mogu se podijeliti u četiri skupine. Prvu skupinu čine pore gela. Hidratacijom cementa nastaju produkti hidratacije. Glavni su produkti hidratacije kalcij-silikat-hidrati (C-S-H) koji stvaraju kvazislojevitú strukturu s prosječnim razmakom između slojeva 1 nm - 3 nm. Prostori između slojeva ispunjeni su međuslojnom vodom vezanom van der Waalsovím i vodikovím vezama. Takvi prostori nazivaju se pore gela, jer produkti hidratacije cementa imaju svojstva slična gelu. Količina pora gela, za hidratizirani dio cementnog kamena, praktično je konstantna za sve cemente i na njihovu se količinu ne može utjecati (Mikulić et al., 2007).

Drugu skupinu čine kapilarne pore. Te su pore nastale na mjestima koja nisu ispunili produkti hidratacije, a njihova količina ovisi o količini vode upotrijebljenoj za izradu betona. Kapilarne pore povezane su u mrežu koja se proteže kroz cijelu strukturu cementnog kamena i kroz njih se može odvijati protok tvari. Tipični promjeri kapilarnih pora kreću se od 5 nm-1000 nm (Mikulić et al., 2007).

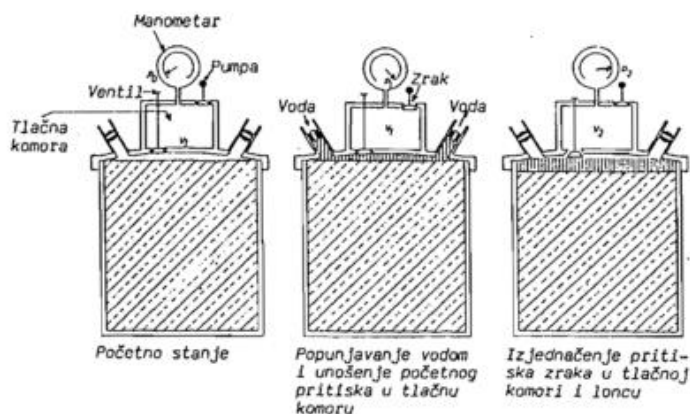
Treću skupinu pora čini zahvaćeni zrak. Zahvaćeni zrak su pore koje su nastale tijekom miješanja i ugradnje betona ili zbog naknadnog izdvajanja vode. Svaki beton sadrži određenu količinu ovih pora. Razlikuju se od ostalih skupina pora po veličini (1 mm i više) i nepravilnom obliku (nisu sferične) (Mikulić et al., 2007).

Četvrtu skupinu pora čini uvučeni zrak. Uvućeni je zrak namjerno stvoren u betonu s pomoću dodataka za uvlačenje zraka (aeranata); sferičnog su oblika s tipičnim promjerima od 5 µm-1250 µm (Mikulić et al., 2007).

Količina zahvaćenog zraka u svježem betonu obično se ne kontrolira tijekom redovne kontrole betona. Količina zahvaćenog zraka je pokazatelj o kvaliteti granulometrijske krivulje agregata (Radić, 2006).

Sadržaj pora se u ovom istraživanju određivan u skladu sa normom HRN EN 12350-7:2009 Ispitivanje svježega betona - 7. dio: Sadržaj pora - Tlačne metode, što je prikazano na slici 22.

a)



b)



Slika 22 a) Porometar za svježi beton (Ukrainczyk, 1994); b) porometar korišten u istraživanju

Posuda i poklopac se prije testa moraju lagano navlažiti tako da na površinama nema slobodne vode. Nakon što se beton postavi u uređaj mora se izvršiti zbijanje pomoću uranjajućeg vibratora, zatim se površina betona poravna te se dobro obriše rub posude i pokrije poklopcem. Između rezervoara se napumpa zrak, zatim se otvori ventil i dio zraka ispusti se u donju posudu te se pritisak u rezervoaru i posudi izjednači. Manometar porometra je baždaren tako da se direktno očitava sadržaj zraka, z , u % volumena posude za beton (Radmilo, 2014).

2.3.3.1.3 Gustoća svježeg betona

Gustoća betona je odnos mase i volumena betona. Prema gustoći beton se dijeli na:

- običan beton (gustoće od 2000-2600 kg/m³),
- lagani beton (gustoće od 800-2000 kg/ m³),
- teški beton (gustoće veće od 2600 kg/ m³) (Paić, 2015).

Gustoća svježeg betona ovisi o agregatima, cementu, sadržaju vode i sadržaju praznina. Gustoća također utječe na nekoliko svojstava očvrsnulog betona. Primjerice, za istu količinu agregata i cementa, manja gustoća svježeg betona može ukazivati na niže čvrstoće betona, jer se gustoća smanjuje povećanjem sadržaja vode i praznina (de Brito and Saikia, 2013).

Gustoća svježeg betona se ispituje svaki puta kada se mjeri konzistencija, ispituje sadržaj zraka ili kada se uzimaju uzorci za ispitivanje čvrstoće betona. Ispituje se ugrađivanjem i zbijanjem u posudi poznatog volumena. Betoni s manjom količinom cementne paste (cementa + voda), tj. većom količinom agregata imaju veću gustoću. Najveći utjecaj na promjene u gustoći betona ima promjena u količini zraka pa se mjerenjem gustoće betona ujedno može odrediti i količina zraka u betonu (Ukrainczyk, 1994). Ispituje se ugrađivanjem i zbijanjem u posudi poznatog volumena. Rezultat se uspoređuje sa proračunskom gustoćom svježeg betona (Radić, 2006).

Gustoća svježeg betona na uzorcima za industrijsko ispitivanje određena je u skladu s normom HRN EN 12350-6:2000 Ispitivanje svježega betona - 6. dio: Gustoća.

U ispitivanjima, a u skladu sa spomenutom normom korištena je slijedeća oprema:

- posuda (min. 5 L, nepropusna, dovoljne krutosti, pravilne geometrije),
- uređaj za zbijanje betona (pervibrator, vibro-stol, šipka za zbijanje kružnog poprečnog presjeka, šipka za zbijanje kvadratnog presjeka),
- vaga (točnosti 0,1% mase betona),
- grabilica (širine 100 mm),
- spremnik za miješanje, zidarska žlica, kvadratna lopata, ravni nožasti strugač.

Posuda, poznate mase (m_1) i obujma (V), puni se uzorkom svježeg betona i vrši suzbijanje. Beton se, neposredno nakon stavljanja u posudu, zbija u najmanje dva sloja na takav način da se postigne puna zbijenost bez suviše segregacije ili izdvajanja cementnog mlijeka. Zbijanje se vrši mehanički (pomoću pervibratora) ili ručno pomoću šipke za zbijanje. Nakon što je gornji sloj zbijen, čeličnom zidarskom žlicom se poravna površina betona svrhom posude. Ravnim nožastim strugačem se skine višak s površine i ruba posude i očiste se vanjske plohe posude. Izvaže se posuda zajedno s betonskim uzorkom da bi se odredila masa (m_2) te se gustoća izračuna pomoću izraza:

$$D = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad (2)$$

Gdje je:

D - gustoća svježeg betona, kg/m^3 ,

m_1 - masa posude u kilogramima,

m_2 - masa posude i masa uzorka betona u posudi, u kilogramima,
V - obujam posude.

2.3.3.2 Ispitivanje betona u očvrslom stanju

Da bi se odredila upotrebljivost betona pojedinačne mješavine, na probnim tijelima određeni su parametri mehaničke čvrstoće. Mehanička svojstva se služe za određivanje primjenjivosti betona i gotovo uvijek se odnose na srednju tlačnu čvrstoću. Ispitivanje upotrebljivosti mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata kao zamjene za agregat provedeno je:

1. ispitivanjem utjecaja udjela mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata na tlačnu čvrstoću betona i
2. ispitivanjem utjecaja udjela mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata na vlačnu čvrstoću betona.

Izrada i ispitivanje betonskih kocki je provedeno u Laboratoriju za kvalitetu betona tvrtke Zagorje Tehnobeton d.d. Na slici 23 prikazane su betonske kocke za vrijeme njegovanja u vlažnoj komori u sklopu laboratorija.



Slika 23 Njegovanje betonskih testnih kocki u vlažnoj komori

Dio betonskih kocki nije ispitan po isteku 28 dana, već je dopremljen na Geotehnički fakultet kako bi se naknadno, s većim vremenskim odmakom, mogao ponovno ispitati

utjecaj zamjena na tlačne odnosno vlačne čvrstoće betona sa različitim postotcima zamjene agregata sa mješavinom otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata, ali i utvrditi utjecaj na okoliš pomoću testa izluživanja (*leaching test*).

2.3.3.2.1 Ispitivanje tlačne čvrstoće betonskih kocki

Najbitnije svojstvo koje se definira za očvrtnuli beton je tlačna čvrstoća (Radić, 2006). Tlačna čvrstoća je definirana kao otpor materijala slomu pri nanošenju opterećenja. U slučaju betona, tlačna čvrstoća je važan parametar za utvrđivanje ponašanja betona za vrijeme njegovog radnog vijeka i uzima se kao osnovno mjerilo njegove kvalitete. Ispitivanjem tlačne čvrstoće očvrtnulog betona može se dobiti uvid u karakteristike betona te da li je pravilno izveden.

Ispitivanje tlačne čvrstoće betonskih ispitnih uzoraka dimenzija 150x150x150 mm izvedeno je sukladno standardu HRN EN 12390-3:2009 Ispitivanje očvrtnuloga betona - 3.dio: Tlačna čvrstoća ispitnih uzoraka nakon 28 dana njegovanja u vlažnoj komori na uređaju tvrtke Form+Test Prüfsysteme prikazanom na slici 24.



Slika 24 Ispitivanje tlačne čvrstoće betonskih kocki u laboratoriju

Ispitivanje se obavlja tako da se prethodno pripremljeni uzorci stave u uređaj i opterećuju dok ne dođe do njihovog sloma, a zatim se očitava naprezanje i sila u trenutku sloma. Za svaki ispit korištena su tri uzorka, jer vrijednost naprezanja varira pa se kao

mjerodavna uzima srednja vrijednost kod tri uzorka (Radmilo, 2014). Tlačna čvrstoća se izračunava prema danoj jednadžbi:

$$f_c = \frac{F}{A} \quad (3)$$

Gdje je:

f_c – tlačna čvrstoća, [MPa] ili [N/mm²];

F – sila loma, [N];

A – površina plohe ispitnog tijela na koju djeluje opterećenje, [mm²].

Prema HRN EN 206 -1:(2006) tlačna čvrstoća se izražava kao razred čvrstoće. Karakteristična tlačna čvrstoća (klasa betona) određuje se na osnovi računa vjerojatnosti korištenjem rezultata ispitivanja probnih uzoraka u obliku valjka dimenzija 150/300 mm, starih 28 dana. Međutim, neke zemlje određuju tlačnu čvrstoću betona preko rezultata dobivenih ispitivanjem kocki stranice 150 mm ($f_{ck, cube}$), što je slučaj i u Republici Hrvatskoj. Zahtijeva se da najmanje 95% svih rezultata pokaže čvrstoću veću ili jednaku propisanoj klasi betona, odnosno da najviše 5% rezultata može biti manje čvrstoće od određene klase betona (5% fraktil) (Bamforth et al., 2008).

Tlačna čvrstoća valjka je približno 20% manja od tlačne čvrstoće kocke. Kako bi se prilagodilo tome, klasa betona se definira i čvrstoćom valjka i čvrstoćom kocke, npr. C 30/37 – C valjak/kocka) te je navedeno prikazano u tablici 17 (Bamforth et al., 2008).

Tablica 17 Razredi čvrstoće betona (Bamforth et al., 2008)

Razredi tlačne čvrstoće	Najmanja karakteristična čvrstoća valjka $f_{ck, valj}$ [N/mm ²]	Najmanja karakteristična čvrstoća kocke $f_{ck, koc}$ [N/mm ²]
C 8/10	8	10
C 12/15	12	15
C 16/20	16	20
C 20/25	20	25
C 25/30	25	30
C 30/37	30	37
C 35/45	35	45
C 40/50	40	50

Karakteristična čvrstoća f_{ck} je čvrstoća ispod koje 5% rezultata može pasti. Pojedinačni rezultati ispod f_{ck} mogu se dogoditi, ali općenito treba samo ispitati one koji padnu više od 4 MPa ispod vrijednosti f_{ck} (Bamforth et al., 2008).

Pretpostavlja se da je srednja tlačna čvrstoća karakteristična čvrstoća uvećana za 8 MPa za valjak, odnosno 10 MPa za kocke (Bamforth et al., 2008).

Ciljana srednja čvrstoća, f_{cm} , je također vrijednost za utvrđivanje sastava mješavine i uzima u obzir normalnu varijabilnost u proizvodnji betona. Granica od 8 MPa za valjke je u skladu s normalnom distribucijom sa standardnom devijacijom (SD) od oko 5 MPa, odnosno za kocke, granica od 10 MPa odgovara standardnoj devijaciji od 6 MPa (Bamforth et al., 2008):

$$f_{ck} = f_{cm} - 8 \quad (4)$$

Gdje je:

f_{ck} - karakteristična čvrstoća, [MPa]

f_{cm} - ciljana srednja čvrstoća, [MPa].

U Tablica 18 su dane srednje tlačne čvrstoće valjka i kocke za različite razrede čvrstoće betona.

Tablica 18 Srednje tlačne čvrstoće valjka i kocke za različite razrede čvrstoća (Bamforth et al., 2008)

Razredi tlačne čvrstoće	C16/20	20/25	C25/30	C30/37	C35/45
Karakteristična čvrstoća valjka f_{ck}	16	20	25	30	35
Ciljana srednja čvrstoća valjka f_{cm}	24	28	33	38	43
Karakteristična čvrstoća kocke $f_{ck, cube}$	20	25	30	37	45
Ciljana srednja čvrstoća kocke $f_{cm, cube}$	30	35	40	47	55

2.3.3.2.2 Ispitivanje vlačne čvrstoće betonskih kocki

Vlačna čvrstoća predstavlja omjer maksimalne postignute sile pri vlačnom ispitivanju i površine plohe ispitnog uzorka. Vlačna čvrstoća betona iznosi približno 10% njegove tlačne čvrstoće, stoga se radi ojačanja, u vlačne zone nosivih betonskih elemenata ugrađuje betonski čelik (armirani beton), čije standardne vrijednosti vlačne čvrstoće iznose 400 – 500 MPa.

Vlačna čvrstoća betona definirana je prema obliku uzorka i metodi ispitivanja na vlak. Tako se razlikuje:

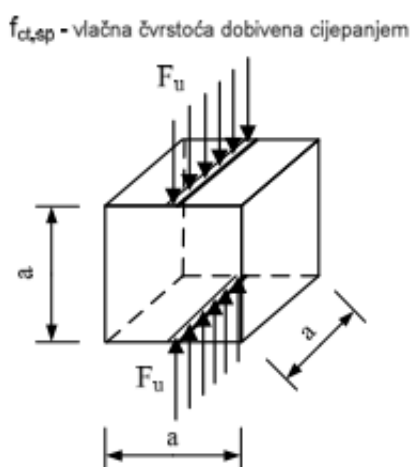
$f_{ct,ax}$ - vlačna čvrstoća dobivena ispitivanjem uzorka jednoosnim vlačnim ispitivanjem,

$f_{ct,sp}$ - vlačna čvrstoća dobivena cijepanjem i

$f_{ct,fl}$ - vlačna čvrstoća dobivena savijanjem uzorka (Gukov, 2017).

Izravna vlačna čvrstoća je vrijednost koja se rijetko određuje ispitivanjem te ne postoji europski ili međunarodni standard, dok se vlačna čvrstoća cijepanjem određuje standardom HRN EN 12390-6 odnosno vlačna čvrstoća savijanjem standardom HRN EN 12390-5 (Bamforth et al., 2008).

Ispitivanje vlačne čvrstoće betonskih testnih kocki rađeno je prema standardu HRN EN 12390-6:2009 Ispitivanje očvrsluloga betona - 6.dio: Vlačna čvrstoća cijepanjem ispitnih uzoraka. Princip ispitivanja vlačne čvrstoće prikazan je na slikama 25 i 26.



Slika 25 Princip ispitivanje vlačne čvrstoće cijepanjem (Gukov, 2011)



Slika 26 Ispitivanje vlačne čvrstoće betonskih kocki u laboratoriju

U nastavku je dana formula kojom se preračunavanjem dobiva vrijednost vlačne sile cijepanjem:

$$f_{ct} = \frac{2 \times F}{\pi \times L \times d} \quad (5)$$

Gdje je:

f_{ct} – vlačna sila cijepanjem, [MPa];

F – sila loma, [N];

L – duljina kontaktne linije uzorka, [mm];

d – promjer uzorka, [mm].

Kao što se može primijetiti iz tablice 19 različite metode utvrđivanja vlačne čvrstoće daju različite vrijednosti vlačnih čvrstoća. Zbog velike varijabilnosti ispitivanja vlačne čvrstoće, prepoznato je da sukladnost treba temeljiti na mjerenju tlačne čvrstoće (Bamforth et al., 2008).

Tablica 19 Vrijednosti vlačne čvrstoće u odnosu na razred čvrstoće (Bamforth et al., 2008)

Razredi čvrstoće	C16/20	C 20/25	C25/30	C30/37	C35/45
Srednja aksijalna vlačna čvrstoća f_{ctm}	1,9	2,2	2,6	2,9	3,2
Srednja vlačna čvrstoća cijepanjem $f_{ctm,sp}$	2,1	2,5	2,8	3,2	3,6
Srednja vlačna čvrstoća savijanjem $f_{ctm,fl}$	2,9	3,3	3,8	4,3	4,8

Budući da vlačna čvrstoća u pravilu jako varira za neku klasu betona, a može biti značajna u analizi sigurnosti i trajnosti, uvodi se srednja vrijednost za vlačnu čvrstoću između donje granice za karakterističnu vlačnu čvrstoću $f_{ctk,0.05}$ i gornje granice $f_{ctk,0.95}$, odnosno one s 5%-tnim i druge s 95%-tnim fraktilom kao što je prikazano na tablici 20 (Bamforth et al., 2008; Gukov, 2011).

Tablica 20 Srednja aksijalna vlačna čvrstoća betona prema razredima betona (Bamforth et al., 2008)

Razredi čvrstoće	C16/20	C 20/25	C25/30	C30/37	C35/45
Srednja aksijalna vlačna čvrstoća f_{ctm}	1,9	2,2	2,6	2,9	3,2
Vlačna aksijalna čvrstoća $f_{ctk,0.05}$	1,3	1,5	1,8	2,0	2,2
Vlačna aksijalna čvrstoća $f_{ctk,0.95}$	2,5	2,9	3,3	3,8	4,3

3 ANALIZA ŽIVOTNOG VIJEKA PROIZVODA

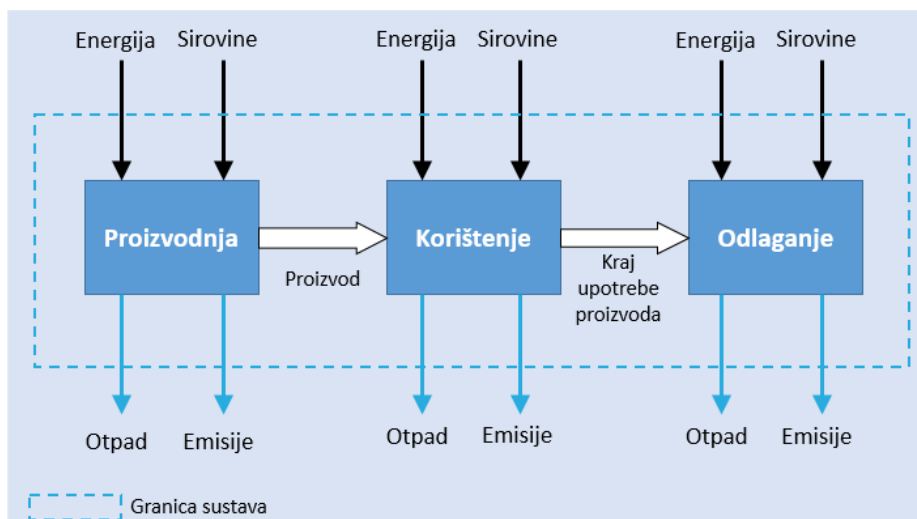
Analiza životnog vijeka proizvoda (engl. *life cycle assesment*, LCA) je postupak procjene utjecaja na okoliš povezanih s nekim proizvodom ili procesom putem identifikacije i kvantifikacije svih materijalnih (sirovine) i energetske ulaza u sustav te izlaza u obliku otpada i emisija (u zrak, vode i tlo) (Slika 27). LCA predstavlja kvalitetan alat za usporedbu djelovanja na okoliš dvaju ili više varijantnih rješenja nekog proizvoda ili procesa.

Na osnovu provedenih eksperimentalnih ispitivanja izluživanja iz betonskih kocki s ugrađenom mješavinom otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata, pristupilo se analizi životnog vijeka proizvoda.

Analiza životnog vijeka proizvoda široko je rasprostranjena metodologija za relativnu usporedbu okolišnih utjecaja različitih varijantnih rješenja pojedinih procesa i proizvoda. Iz perspektive LCA, korištenje otpadnih materijala znači i koristi za okoliš uslijed ušteda u proizvodnji i stoga očuvanju primarnih materijala i smanjenju količina otpada koji se odlaže na odlagališta, ali također može predstavljati i dodatne okolišne terete uslijed izluživanja potencijalno opasnih i toksičnih elemenata i spojeva.

LCA se smatra primjerenim alatom i za procjenu utjecaja na okoliš generiranih u postupcima proizvodnje cementa i betona, kao i njima pridruženih proizvodnih lanaca (Valderrama et al., 2013).

Metodologija provođenja LCA zasniva se na ISO normama (ISO 14040, ISO 14041, ISO 14042 i ISO 14043). Prema normi ISO 14040 i službenoj definiciji, LCA je alat za procjenu okolišnih aspekata i potencijalnih utjecaja proizvoda ili procesa, a sastoji se od sastavljanja popisa (inventara) relevantnih ulaza i izlaza zatvorenog sustava, procjene njihovih potencijalnih utjecaja na okoliš te interpretacije rezultata u odnosu na postavljene ciljeve, kako je prikazano na slici 27 (Cox et al., 2008).



Slika 27 Postupci koji se obično uzimaju u obzir kod provođenja LCA za proizvod (modificirano <http://www.tangram.co.uk>)

Prema ISO 14040, procjena životnog ciklusa podržava četiri glavne faze:

1. Cilj i opseg,
2. Inventar životnog ciklusa,
3. Procjena utjecaja životnog ciklusa,
4. Interpretacija (JRC, 2010).

LCA analizira aspekte okoliša i potencijalne utjecaje tijekom života "proizvoda" (tj. „od kolijevke do groba“) od stjecanja sirovina kroz proizvodnju, uporabu i odlaganje. To se postiže sastavljanjem inventara relevantnih inputa i rezultata sustava (analiza inventara), procjenjivanjem mogućih utjecaja tih ulaza i rezultata (procjena utjecaja) i tumačenja rezultata (interpretacija) u odnosu na ciljeve studije (definirano kroz cilj i opseg na početku studije) (Finnveden, 1999).

Ovakva analiza predstavlja kvalitetan alat za usporedbu djelovanja na okoliš dvaju ili više varijantnih rješenja nekog proizvoda ili procesa. Provođenjem analiza ove vrste omogućava se, primjerice, analiziranje utjecaja zamjene originalnih sirovina u nekom proizvodnom procesu otpadnim materijalima. U praktičnoj primjeni svi utjecaji na okoliš promatraju se kroz nekoliko zasebnih kategorija kojima su definirani potencijalni problemi koji se javljaju u okolišu. Najčešće korištene kategorije su: iscrpljivanje neobnovljivih resursa, globalno zatopljenje, oštećenje ozonskog omotača, toksičnost

za ljude, toksičnost za okoliš, fotokemijska oksidacija, acidifikacija (zakiseljavanje), eutrofikacijski potencijal, korištenje zemljišta, potencijal onečišćenja zraka, tla ili vode i druge (JRC, 2010; Zbicinski and Stavenuiter, 2006).

Unutar svake od navedenih kategorija svi utjecaji svode se na jedinstvenu mjeru, a pojedini utjecaji mogu se preklapati i u više kategorija. Primjerice, za najčešće korištenu kategoriju procjene okolišnih utjecaja, potencijal globalnog zatopljenja, sva djelovanja svode se na zajedničku mjeru [kg CO_{2eq}].

Potrebno je naglasiti da se kroz postupak analize životnog ciklusa pretpostavljaju potencijalni utjecaji na okoliš, odnosno oni se ne moraju nužno pojaviti. Stoga ovakav način analiza zapravo pretpostavlja svojevrsni „najgori slučaj“ (engl. *worst case scenario*), tj. analizu najnepovoljnijih mogućih djelovanja na okoliš nekog proizvoda ili procesa.

LCA je popularan alat koji se koristi za procjenu utjecaja na okoliš sustava gospodarenja komunalnim krutim otpadom naročito u ocjenjivanju postupaka gospodarenja otpadom (Banar et al., 2008; Cleary, 2009; Finnveden, 1999; Hong et al., 2010; Zhao et al., 2009), kod planiranja sustava gospodarenja otpadom za nova naselja i gradske četvrti (Slagstad and Brattebø, 2012).

Korištenje otpadnih materijala kao komponenti uz sirovine u proizvodnim procesima zahtjeva i ishođenje posebnih dozvola sa stajališta zadovoljenja zakonskih propisa, koji zahtijevaju dokazivanje očuvanja kvalitete proizvoda i predviđanja svih potencijalnih opasnosti koje se mogu pojaviti uslijed korištenja otpadnog materijala. Izrazito strogo zakonodavstvo EU, primjerice Direktiva o odlagalištima otpada (1999/31/EZ), kao i uvođenje odlagališnih poreza i naknada, danas, na određeni način, uvelike olakšavaju dokazivanje prihvatljivosti korištenja otpadnih materijala u proizvodnim procesima (Pacheco-Torgal et al., 2014).

3.1 Korištenje otpadnog tonerskog praha u betonskoj industriji

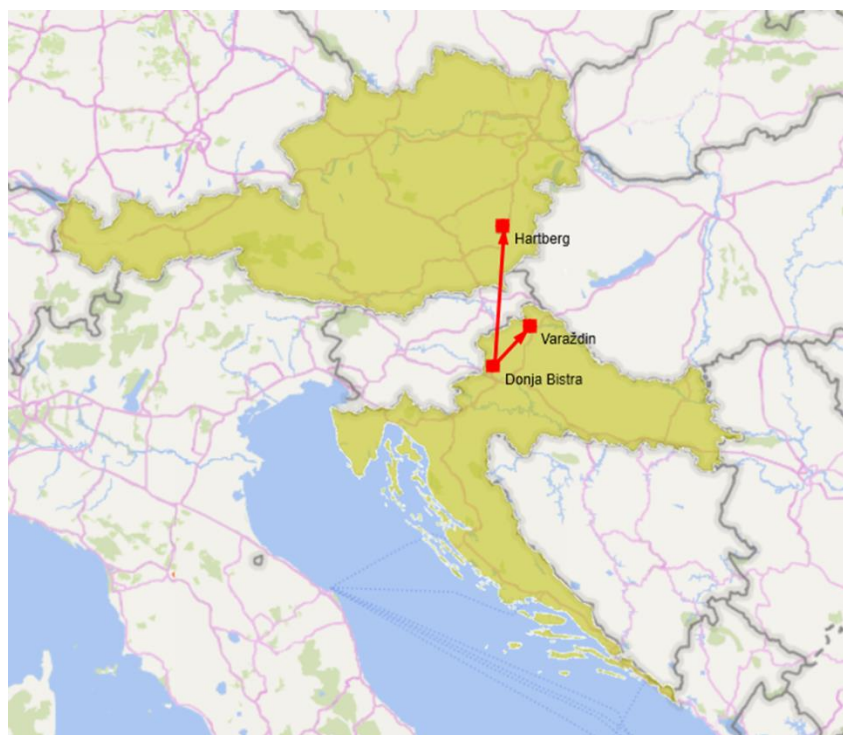
3.1.1 Opseg i cilj LCA

U sklopu ove disertacije, LCA se primijenila kao alat za usporedbu tereta na okoliš generiranih obradom otpadnog tonerskog praha u postrojenju za obradu opasnog otpada u Austriji, s jedne, te proizvodnje eksperimentalnog betona s ugrađenom mješavinom kao zamjenom za dio agregata s druge strane. Rezultati mogu poslužiti gospodarskom sektoru, akademskoj zajednici, ali i široj zainteresiranoj populaciji, kao uspješan primjer kružnog gospodarstva.

S obzirom da su prethodna istraživanja u sklopu ovog doktorata ukazala kako eksperimentalni beton s 5% zamjene agregata zadovoljava i tehničke i ekološke zahtjeve, odlučeno je LCA analizom utvrditi potencijalne utjecaje na okoliš, ukoliko se ista količina obrađuje u postrojenju za obradu opasnog otpada u odnosu na mogućnost umješavanja iste količine za dobivanje 1 m³ betona s ovom zamjenom agregata u betonskoj industriji.

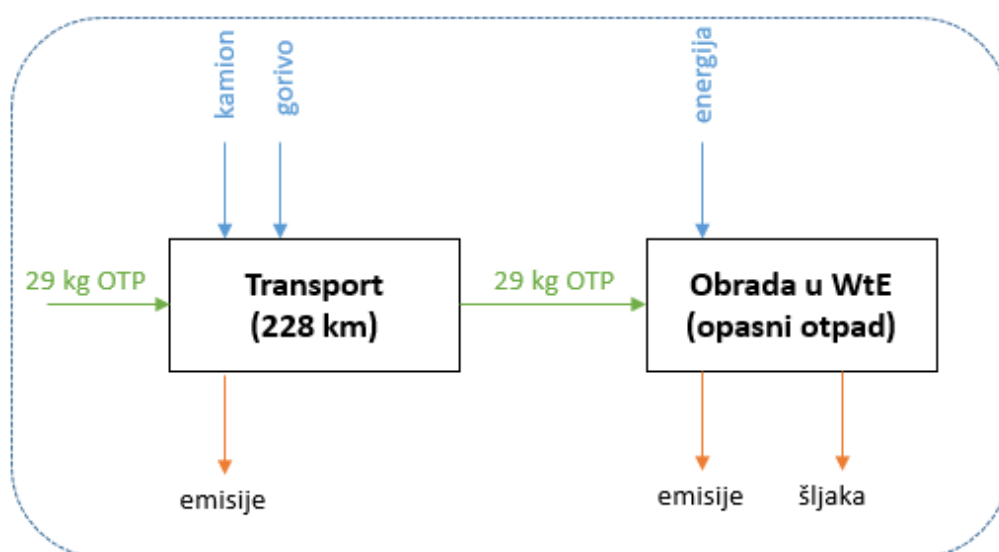
Stoga je kao funkcionalna jedinica modela definirana količina mješavina otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata (29 kg) potrebna za dobivanje 1 m³ betona s 5%-tnom zamjenom agregata.

Na slici 28 prikazane su lokacije postrojenja odabrane za proračun LCA s naznačenim smjerom prijevoza sirovina.



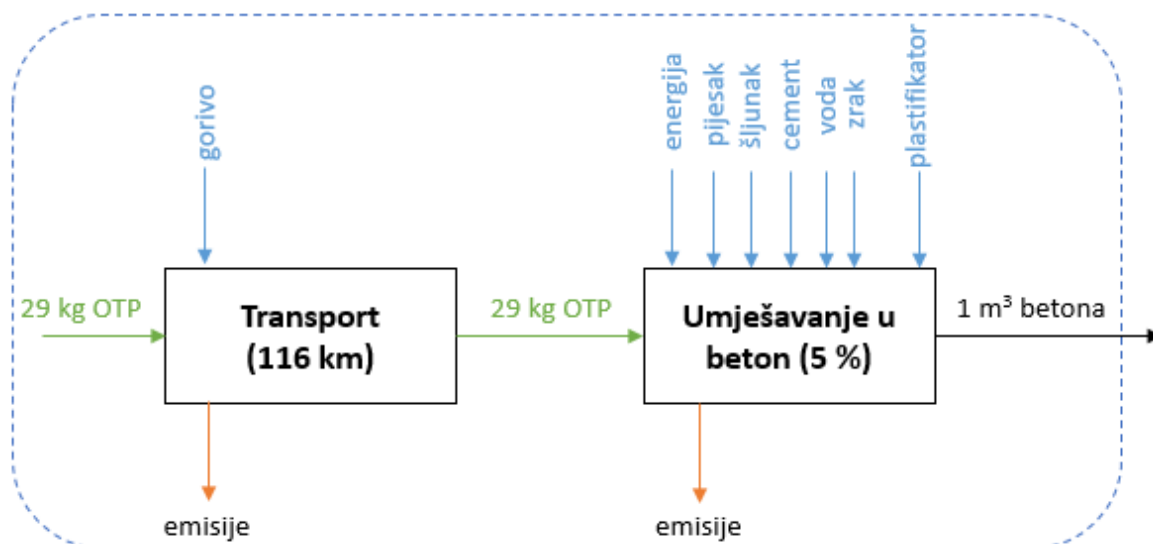
Slika 28 Lokacije pojedinih objekata uključenih u LCA s naznačenim smjerom prijevoza sirovina

U tu svrhu osmišljena su dva scenarija – scenarij 1 (Slika 29) koji obuhvaća prijevoz mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata iz tvrtke Spectra Media u Donjoj Bistri u postrojenje za obradu opasnog otpada u Hartberg (AT) i sam proces obrade spaljivanjem. U to postrojenje Spectra Media i inače prevozi mješavinu otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata.



Slika 29 Scenarij 1 – obrada mješavine u postrojenju za obradu opasnog otpada u Austriji

Drugi scenarij, Scenarij 2 (Slika 30), obuhvaća prijevoz mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata iz postrojenja u Donjoj Bistri i proizvodnju eksperimentalnog betona s 5% zamjene agregata.



Slika 30 Scenarij 2 – proizvodnja eksperimentalnog betona sa 5%-tnom zamjenom agregata u betonari

Procjena utjecaja na okoliš provedena je prema metodologiji CML 2001 te su promatrane slijedeće utjecajne kategorije: potencijal zakiseljavanja (engl. *acidification potential*), potencijal globalnog zatopljenja (engl. *global warming potential*, GWP 20a), potencijal eutrofikacije (engl. *eutrophication potential*), potencijal toksičnosti po slatkovodnih ekosustava (engl. *freshwater aquatic ecotoxicity potential*, FAETP 20a), potencijal toksičnost po slatkovodne sedimente (engl. *freshwater sediment ecotoxicity potential*, FSETP 20a), potencijal toksičnost po ljude (engl. *human toxicity potential*, HTP 20a), potencijal nastajanja neugodnih mirisa (engl. *malodours air potential*), potencijal toksičnosti po morske ekosustave (engl. *marine aquatic ecotoxicity potential*, MAETP 20a), potencijal toksičnost po morske sedimente (engl. *marine sediment ecotoxicity potential*, MSETP 20a), potencijal fotokemijske oksidacije (engl. *photochemical oxidation potential*, MIR) i potencijal ekotoksičnosti po tlo (engl. *terrestrial ecotoxicity potential*, TAETP 20a).

3.1.2 Inventar životnog vijeka

Za kreiranje LCA u ovom radu korišten je besplatan računalni program OpenLCA 1.7, a korištene su baze podataka Ecoinvent 3.4 (*cut-off model*) i ELCD 3.2 integrirane u računalni program.

4 REZULTATI S DISKUSIJOM

4.1 Karakterizacija uzorka

Otpadni tonerski prah koji se koristio u ovom doktorskom radu realan je industrijski uzorak nastao u procesu mehaničke obrade otpadnih tonerskih spremnika. U postupku recikliranja dodavan je aditiv (kalcijev karbonat), kako bi se smanjila eksplozivnost u postupku obrade. Kako je mješavinu otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata s kojim je provedeno istraživanje potrebno zbrinuti (daljnja obrada ili odlaganje), napravljen je test izluživanja za svaku pojedinu komponentu (otpadni tonerski prah, kalcijev karbonat).

U tablici 21 prikazani su rezultati testa izluživanja (*leaching test*) za uzorak otpadnog tonerskog praha, uzorak kalcijevog karbonata i same mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata te su dobivene vrijednosti uspoređene sa graničnim vrijednostima parametara eluata za odlagalište inertnog, neopasnog i opasnog otpada prema Pravilniku (NN 114/15).

Kao što se može zaključiti iz tablice 21 parametar otopljenog organskog ugljika (engl. *dissolved organic carbon*, DOC), elementi selen (Se) i barij (Ba) svrstavaju ovu mješavinu kao otpad za odlaganje na odlagalište opasnog otpada, iako ostali parametri ne prelaze granične vrijednosti za odlagalište inertnog odnosno neopasnog otpada sukladno Pravilniku (NN 114/15).

Rezultat ovog testa izluživanja za parametar otopljenog organskog ugljika DOC je bio očekivan obzirom na sastav tonerskog praha prethodno opisan u poglavlju 1.2.2 ovog rada.

Kako bi se utvrdio izvor selena i barija, dodatno je obavljen test izluživanja za otpadni tonerski prah i kalcijev karbonat.

Tablica 21 Rezultati testa izluživanja za mješavinu otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata

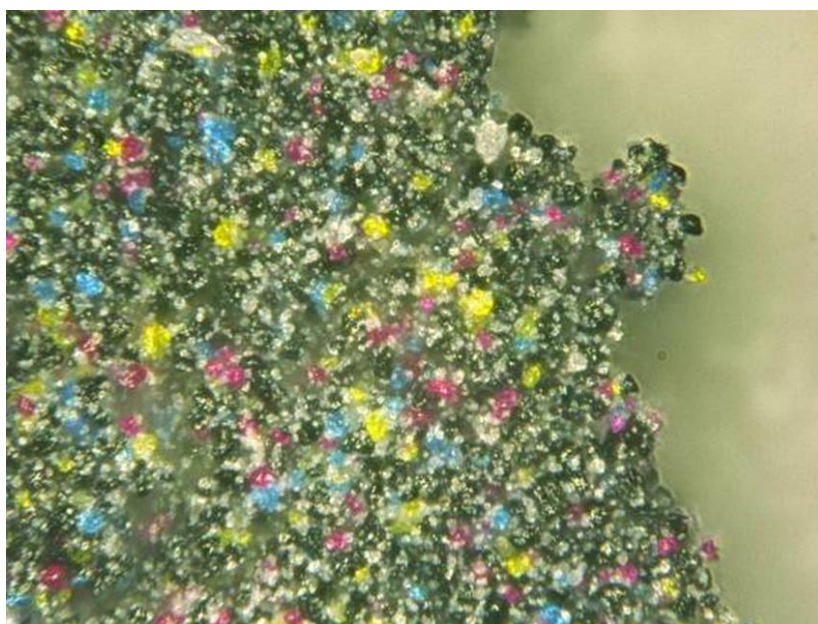
ELEMENTI	MJEŠAVINA (1)+(2)	OTPADNI TONERSKI PRAH (1)	KALCIJEV KARBONAT (2)	Granična vrijednost parametra eluata ****T/K = 10 l/kg (Pravilnik NN 114/15)		
				INERTNI OTPAD	NEOPASNI OTPAD	OPASNI OTPAD
As (mg/kg)	0,03901	0,04152	<DL	0,5	2	25
Ba (mg/kg)	103,7	3,25	<DL	20	100	300
Cd (mg/kg)	0,0006	0,0001	<DL	40	1000	5000
Cr (mg/kg)	0,3552	<DL	<DL	0,5	10	70
Cu (mg/kg)	<DL	<DL	<DL	2	50	100
Hg (mg/kg)	0,813	0,01267	0,00041	10	200	2000
Mo (mg/kg)	7,287	<DL	<DL	0,5	10	30
Ni (mg/kg)	0,0182	0,0125	0,0016	0,4	10	40
Pb (mg/kg)	0,0462	0,041	<DL	0,5	10	50
Se (mg/kg)	0,5627	0,5839	<DL	0,1	0,5	7
Zn (mg/kg)	0,01	1,02	0,45	4	50	200
Cl (mg/kg)	390	360	9	800	15000	25000
F (mg/kg)	3	3,9	2,6	10	150	500
SO ₄ (mg/kg)	<DL	<DL	10	1000	20000	50000
fenoli (mg/kg)	0,24	0,31	<DL	1	–	–
DOC (mg/kg)	952,9	804,5	422,2	500	800	1000
TDS (mg/kg)	54200	58100	330	4000	60000	100000

Testom izluživanja otpadnog tonerskog praha utvrđena je povećana prisutnost selena iznad vrijednosti postavljene za inertni otpad, dok isti nije zabilježen u uzorku kalcijevog karbonata.

Pretpostavlja se da je razlog tome je što je fotokonduktorski bubanj premazan poluvodičem selenom. Kada svjetlost udari o fotokonduktorski bubanj uz prisutno električno polje, ono je apsorbirano i djeluje tako da generira paru naboja. Prijenos ili provođenje ovih naboja omogućuje neutralizaciju površinskog naboja. U amorfnim poluvodičima kao što je selen, atomi selena su sposobni generirati paru naboja i transportirati naboje (Gregory, 1996).

Jednako tako, utvrđena je prisutnost barija u otpadnom tonerskom prahu, dok isti nije zabilježen u uzorku kalcijevog karbonata (Tablica 21). Koncentracija barija u uzorku otpadnog tonerskog praha zadovoljava granični parametar za odlagalište inertnog otpada, no ipak kada je riječ o mješavini svrstava mješavinu kao otpad na odlagalište opasnog otpada.

Na slici 31 dan je mikroskopski snimak uzorka mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata u omjeru 50:50 uvećan 1000 puta iz koje se može zaključiti kako su u mješavini prisutni, osim crnog tonerskog praha i tonerski prahovi u boji.



Slika 31 Mikroskopski snimak mješavine korištene u istraživanju, uvećanje 1000x (Immark AG, 2013)

4.2 Utjecaj umješavanja OTP u beton na kvalitetu betona

Beton se pravi miješanjem većeg broja sastojaka, a to su: cement, voda, pijesak i zrnje stijena. Pijesak i zrnje stijena čine agregat ili granulat. Osim tih sastojaka često se upotrebljavaju aditivi, a u smjesi je uvijek prisutan i zrak. Svježe pomiješani cementni prah s vodom tvori cementnu pastu. Odmah nakon miješanja počinje kemijski vrlo složeni proces hidratacije, koji traje vrlo dugo (godinama). Tim procesom cementna pasta prelazi u cementni kamen, koji očvršćava. Kemijsku reakciju prate određeni fizikalni procesi, pri čemu osobito važnu ulogu ima voda (Ukrainczyk, 1994).

Agregat čini približno tri četvrtine volumena određene mase betona. Veličine čestica agregata se mijenjaju obično kontinuirano od sitnog pijeska do najčešće 32 mm podrijetlom riječnog ili od stijene drobljenog zrnja. Približno četvrtina prostora koju ne zauzima agregat ispunjena je cementnim kamenom. To je temeljni materijal, jer on betonu daje čvrstoću i omogućuje njegovu uporabu kao konstrukcijsko gradivo. Beton je heterogeni kompozit, ali i sam cementni kamen je heterogeni materijal koji se sastoji od produkata hidratacije cementa, pora vrlo različite veličine, adsorbirane i kapilarne vode i ostataka još nehidratiziranog cementnog klinkera (Ukrainczyk, 1994).

Tijekom pripreme mješavina betona s različitim udjelima otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata zapažena je promjena boje i na mjestima isplivavanje mješavine na površinu, kao što je prikazano na slici 32.

Navedeno se može objasniti hidrofobnošću tonerskog praha. Naime, ovo je svojstvo karakteristično za tonerski prah zahvaljujući aditivu SiO_2 , koji se dodaje za bolju fluidnost tonerskog praha, kao što je navedeno u tablici 2 u poglavlju 1.2.2. Kojima & Elliott (2013) su tako dodavali nanočestice SiO_2 u prah mikrometarskih čestica (tonerski prah) kako bi poboljšali njihovu sposobnost tečenja (fluidnosti).

Ngo & Chun (2016) su u svom istraživanju u različitim omjerima dodavali nanočestice hidrofobnog SiO_2 tonerskom prahu, kako bi postigli svojstvo superhidrofobnosti tonerskog praha i utvrdili optimalan udio SiO_2 u tonerskom prahu. Superhidrofobne površine su površine koje se izuzetno teško mogu namočiti. Kontaktni uglovi između kapi vode i površine veći su od 150° . Prema ovim autorima ovakav tonerski prah može naći široku primjenu u mnogim potencijalnim primjenama koje se odnose na

mikrofluidne uređaje, prijenos tekućine, samočišćenje i kontrolu geometrije vode i položaja.



Slika 32 Bojanje svježeg betona i isplivavanje mješavine na površinu

Očekivano, povećanjem udjela mješavine u betonskoj smjesi boja betona je bila tamnija (Slika 33). Tako je kod pokusne mješavine TONER 10 utvrđena najtamnija boja, dok pokusna mješavina TONER 1 najsvjetlija. Navedeno potvrđuje istraživanje Newlandsa i suradnika (2012), koji su patentirali tonerski prah kao pigment za bojanje betonskih proizvoda. Stručnjaci sa *Moock Environmental Solutions Ltd.* u suradnji sa Sveučilištem Dundee iz Škotske su na temelju prethodno opisanog patenta pronašli rješenje, kako iskoristiti otpadni tonerski prah kao visokokvalitetni pigment za betonske proizvode, i to u sve četiri boje tonerskog praha (*Moock Environmental Solutions Ltd.*, 2018). Pigment je vrsta mineralnog dodatka, uglavnom u obliku sitnih čestica koje su gotovo netopljive u mediju u kojem se primjenjuju i čija je svrha obojati građevne materijale na osnovi cementa i vapna (Radić, 2006).

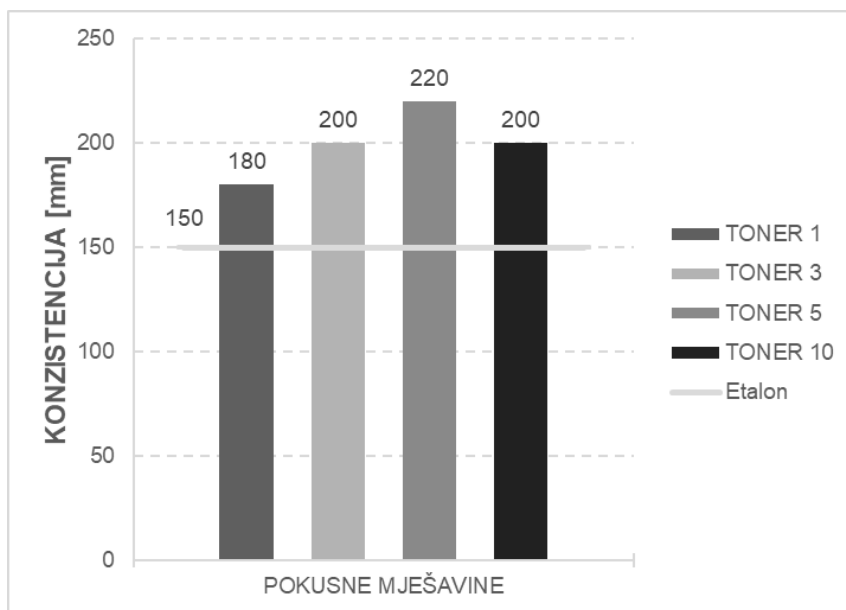


Slika 33 Bojanje betonskih uzoraka ovisno o postotku zamjene

4.2.1 Ispitivanje karakteristika svježeg betona

Standardno, u graditeljstvu provode se ispitivanja betonskih uzoraka prije njihove ugradnje kako bi se utvrdili indikativni parametri koji će dokazati da beton odgovara propisanim tehničkim standardima i zahtjevima za kvalitetom za gradnju. Jedan od parametara koji igra vrlo važnu ulogu je obradivost betona. Obradivost betona mjeri se konzistencijom koja se ispituje na nekoliko načina. U praksi su najviše u primjeni postupak slijeganja krnjeg stošca (engl. *slump-test*) i postupak rasprostiranja na potresnom stolu (Majcen, 2010; Ukrainczyk, 1994). Određivanje konzistencije slijeganjem izražava se veličinom slijeganja krnjeg stošca betona ugrađenog po propisanom postupku u konusni kalup standardnih dimenzija.

Na slici 34 prikazani su rezultati mjerenja konzistencije *slump testom* četiri pokusnih mješavina.



Slika 34 Rezultati ispitivanja konzistencije pokusnih betonskih mješavina sa i bez dodatka mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata

Kako je prethodno opisano u poglavlju 2.3.3.1.1, prema rezultatima slijeganja svježih beton je moguće svrstati u 5 razreda. S povećanjem udjela zamjene agregata mješavinom otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata raste i slijeganje svježih pokusnih betonskih mješavina. Rezultati testa slijeganja najbliži referentnom betonu zabilježene su za beton s 1% zamjene agregata mješavinom.

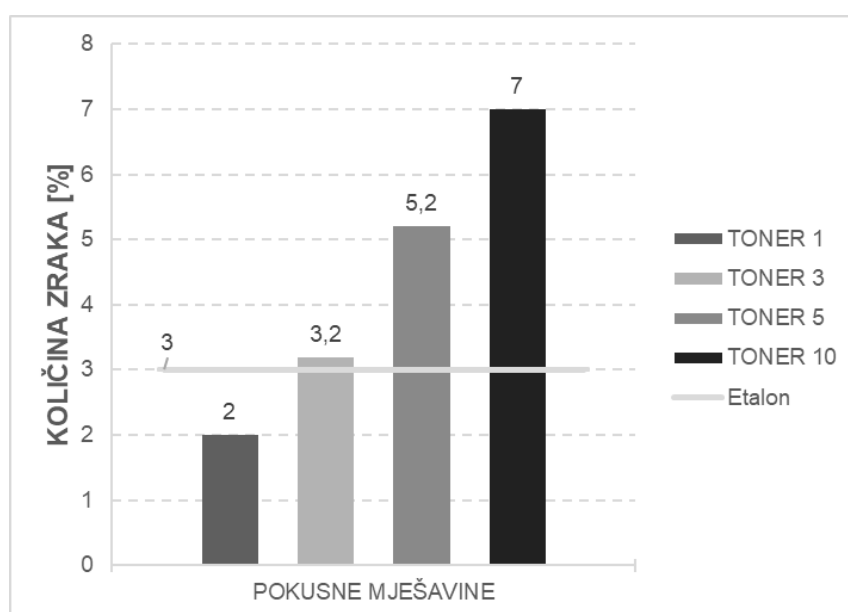
Temeljem analize dobivenih rezultata vidljivo je da s povećanjem udjela zamjene agregata mješavinom otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata raste i slijeganje svježih pokusnih betonskih mješavina. Najveće vrijednosti slijeganja evidentirane su za pokusnu mješavinu TONER 5 sa 5% zamjene agregata mješavinom otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata, a iznosila je 220 mm. Sukladno rezultatima, pokusne mješavine TONER 1, TONER 3 i TONER 10 mogu se svrstati u razred slijeganja S4, dok pokusna mješavina TONER 5 spada u razred S5.

Povećanje razreda slijeganja se prema Neville (2011) može objasniti primjerice povećanjem vlažnosti agregata, dok također istu promjenu može izazvati i promjena u granulometrijskoj krivulji agregata, kao na primjer manjak finog agregata (pijeska).

Iako su Newlands et al. (2012) u svom istraživanju zamijenili udio cementa sa tonerskim prahom suspendiranim u mješavini surfaktanata i oni su utvrdili povećanje slijeganja za sve pokusne mješavine u odnosu na referentni beton.

Nakon ugradnje, čak i uz vrlo pažljivo zbijanje, ostaje u cementnom kamenu izvjesna količina zahvaćenog zraka. Stoga se u svježem betonu, prije njegove ugradnje obavezno mjeri količina zraka. U dobro sastavljenom svježem betonu neizbježna količina zahvaćenog zraka ne prelazi 2 do 5% volumena betona (Ukrainczyk, 1994). Danas u modernoj tehnologiji betona miješaju se dodaci betonu (aeranti), kojima se namjerno uvlače male zračne pore u količini od 3 do 8% volumena betona (Majcen, 2010), a dodaju se za postizanje otpornosti na mraz i sol betona i mortova.

Na slici 35 prikazani su rezultati mjerenja zraka u pokusnim mješavinama.



Slika 35 Rezultati ispitivanja količine zraka u svježem betonu sa i bez dodatka mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata

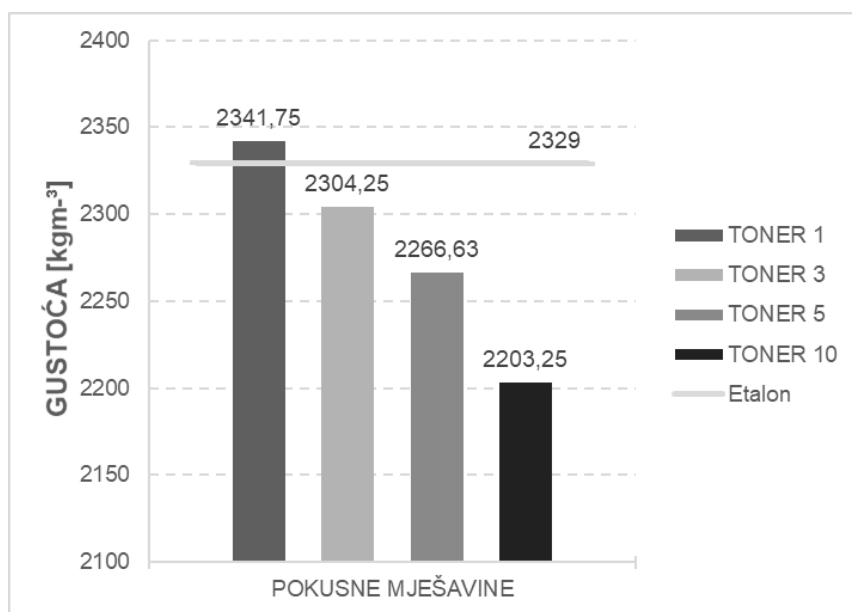
Analizom rezultata istraživanja koja su provedena kako bi se utvrdila količina zraka u svježem betonu kojem je dodana različita količina mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata, može se zaključiti da je zamjena agregata s 1% mješavine (TONER 1) uzrokovala značajno smanjenje količine zraka u svježem betonu i to za 33% u odnosu na referentni beton, dok zamjena agregata s 3% mješavine (TONER 3) ne uzrokuje značajna odstupanja u udjelu zraka u odnosu na referentni beton. Daljnjim dodatkom mješavine u betonsku smjesu povećava se udio količine zraka u uzorku u odnosu na etalon. Tako je 10%-tna zamjena agregata mješavinom u svježoj betonskoj smjesi uzrokovala povećanje količine zraka od 133%. Temeljem dobivenih rezultata može se zaključiti da se dodatkom mješavine otpadnog tonerskog

praha i kalcijevog karbonata u postotku većem od 3% u svježem betonu povećava količina zraka zarobljenog u betonu.

Temeljem ovih pokazatelja, moguće je iskorištavati mješavinu otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata za potrebe povećanja količine zraka u betonu, odnosno kao aerant. Aerant je dodatak betonu za vrijeme miješanja pomoću kojeg se u beton uvodi kontrolirana količina zračnih pora, koje ostaju u betonu i nakon očvršćivanja.

Gustoća svježeg betona se ispituje svaki puta kada se mjeri konzistencija, ispituje sadržaj zraka ili kada se uzimaju uzorci za ispitivanje čvrstoće betona. Ispituje se ugrađivanjem i zbijanjem u posudi poznatog volumena. Betoni s manjom količinom cementne paste (cementa + voda), tj. većom količinom agregata imaju veću gustoću. Najveći utjecaj na promjene u gustoći betona ima promjena u količini zraka pa se mjerenjem gustoće betona ujedno može odrediti i količina zraka u betonu (Ukrainczyk, 1994).

Na slici 36 dan je pregled rezultata gustoće svježeg betona za sve postotke zamjene agregata.



Slika 36 Rezultati mjerenja gustoće svježih pokusnih mješavina betona sa i bez dodatka mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata

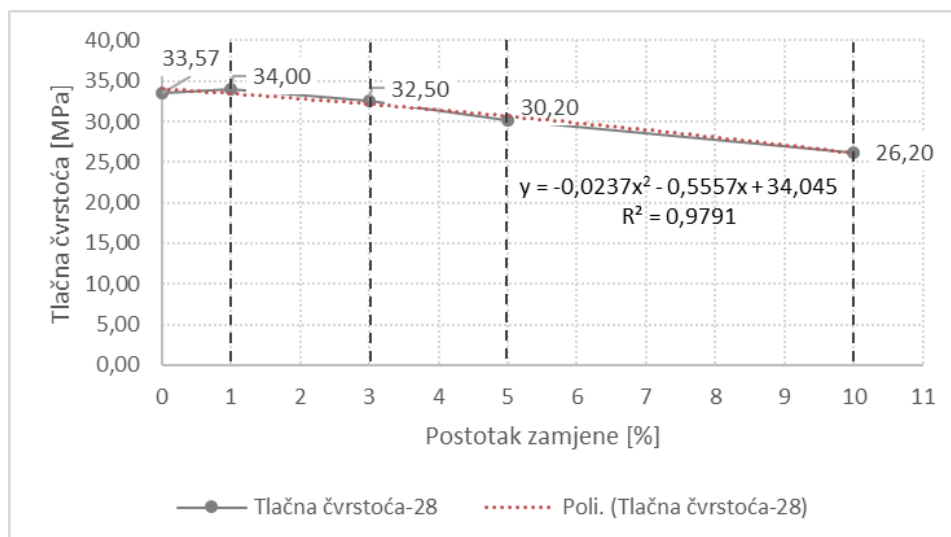
Temeljem analize rezultata dobivenih umješavanjem različitih udjela mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata u betonsku smjesu može se zaključiti da se povećanjem udjela ove mješavine u mješavini betona smanjuje gustoća betona. To se može objasniti činjenicom da mješavina otpadnog tonerskog praha i aditiva ima nižu gustoću od prirodnog agregata, obzirom da gustoću betona određuju upotrijebljeni agregati. Ukoliko se usporede rezultati dobiveni za gustoću s rezultatima količine zraka (Slika 35) u mješavinama betona s različitim udjelima zamjene agregata, tada je vidljivo da dodatak mješavine uzrokuje smanjenje gustoće betona zbog povećanja udjela zraka u svježoj betonskoj smjesi. Dobiveni rezultati u skladu su s literaturnim podacima, tj. prema Ukrainczyk (1994) najveći utjecaj na promjene u gustoći betona ima promjena u količini zraka pa se mjerenjem gustoće betona ujedno može odrediti i količina zraka u betonu. Odnosno, manja količina agregata znači i manju gustoću. Dodatkom 1% mješavine (TONER 1) kao zamjene za agregat u betonsku smjesu, gustoća je neznatno porasla u odnosu na referentni beton, dok se daljnjim povećanjem udjela mješavine u betonskoj smjesi (3, 5, 10%) gustoća značajno smanjuje. Tako zamjenom 10% agregata mješavinom (TONER 10), gustoća svježeg betona se smanjuje za 5% u odnosu na referentni beton.

Uspoređujući s podjelom betona prema gustoći opisanoj u poglavlju 2.3.3.1.3. svi betoni sa zamjenom agregata mješavinom otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata mogu se opisati kao obični betoni.

Niti kod jedne od pripremljenih mješavina svježeg betona s dodatkom mješavine otpadnog tonerskog praha i aditiva nisu zabilježeni problemi vezani uz segregaciju ili bubrenje, odnosno izdvajanje vode.

4.2.2 Ispitivanje karakteristika očvrsnulog betona

Najbitnije svojstvo koje se definira za očvrsnuli beton je tlačna čvrstoća (Radić, 2006). Na slici 37 prikazani su rezultati ispitivanja tlačne čvrstoće očvrsnulog betona nakon 28 dana sukladno prethodno opisanim metodama u poglavlju 2.3.3.2.1. Jedan podatak je srednja vrijednost dobivena mjerenjem tri uzorka.

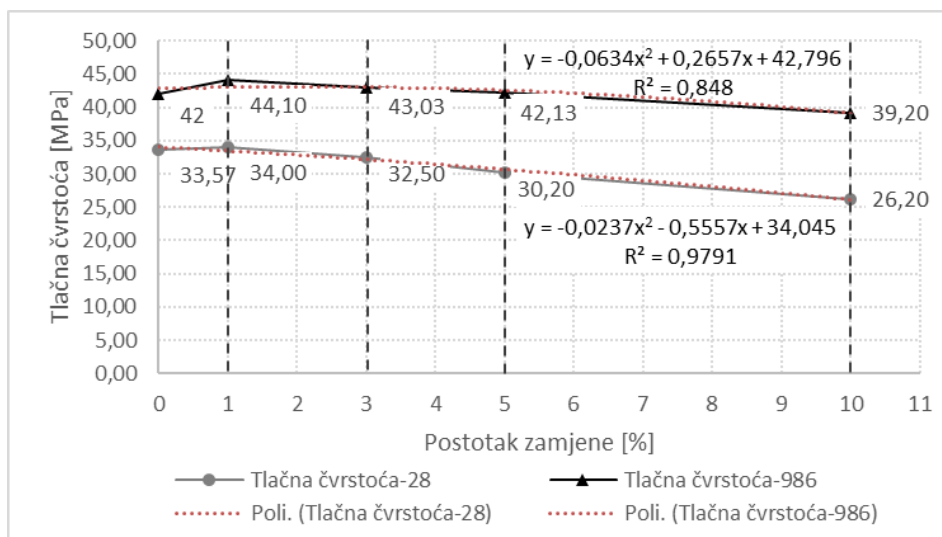


Slika 37 Rezultati tlačnih čvrstoća betona nakon 28 dana

Povećanjem postotka zamjene agregata mješavinom otpadnog tonerskog praha i kalcijskog karbonata bilježi se blagi pad tlačnih čvrstoća TONER 3, TONER 5 i TONER 10, dok TONER 1 bilježi neznatan porast tlačne čvrstoće. Pad tlačnih čvrstoća je očekivan obzirom da se betonu mijenja uobičajen sastav, odnosno količine i vrsta sirovina, za klasu betona C20/25.

Dio betonskih kocki nije ispitan po isteku 28 dana, već je dopremljen na Geotehnički fakultet kako bi se naknadno, s većim vremenskim odmakom, mogao ponovno ispitati utjecaj zamjena agregata mješavinom otpadnog tonerskog praha i kalcijskog karbonata na tlačne i vlačne čvrstoće betona.

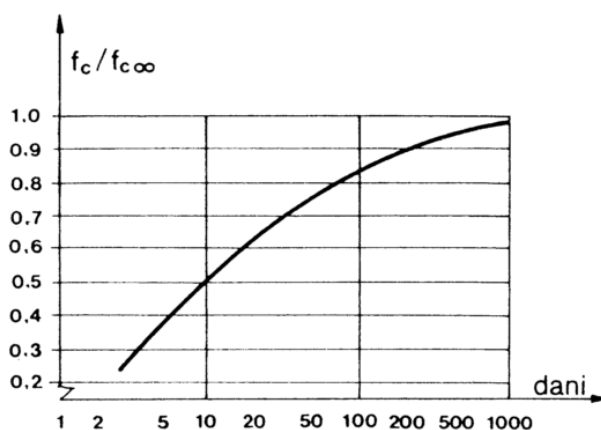
Na slici 38 dana je usporedba tlačnih čvrstoća betonski kocki nakon 28 dana i betonskih kocki nakon 2 godine, 8 mjeseci i 12 dana (986 dana). I ove su betonske kocke ispitane u Laboratoriju za kvalitetu betona tvrtke Zagorje Tehnobeton d.d. Varaždin.



Slika 38 Usporedba tlačnih čvrstoća nakon 28 dana i 986 dana

Temeljem analize rezultata dobivenih mjerenjem tlačne čvrstoće uzoraka nakon 28 i 986 dana može se zamijetiti kako rezultati tlačnih čvrstoća za pojedinu betonsku mješavinu i nakon dugog vremenskog perioda prate trendove pripadajućih tlačnih čvrstoća ispitanih nakon 28 dana, što je i za očekivati obzirom da čvrstoća betona raste s funkcijom vremena (Alilou and Teshnehlab, 2010; Gukov, 2017; Juričić et al., 2013). Dobiveni rezultati međusobno jako dobro koreliraju ($R^2 = 0,848$; $R^2 = 0,9791$) te se prema dobivenim jednadžbama mogu pretpostaviti vrijednosti tlačnih čvrstoća betona sa drugačijim postotcima zamjene agregata.

Razvoj čvrstoće starenjem betona u odnosu na konačnu f_c , kada vrijeme teži u beskonačnost, može se približno odrediti korištenjem teoretskog dijagrama na slici 39 (Gukov, 2017).

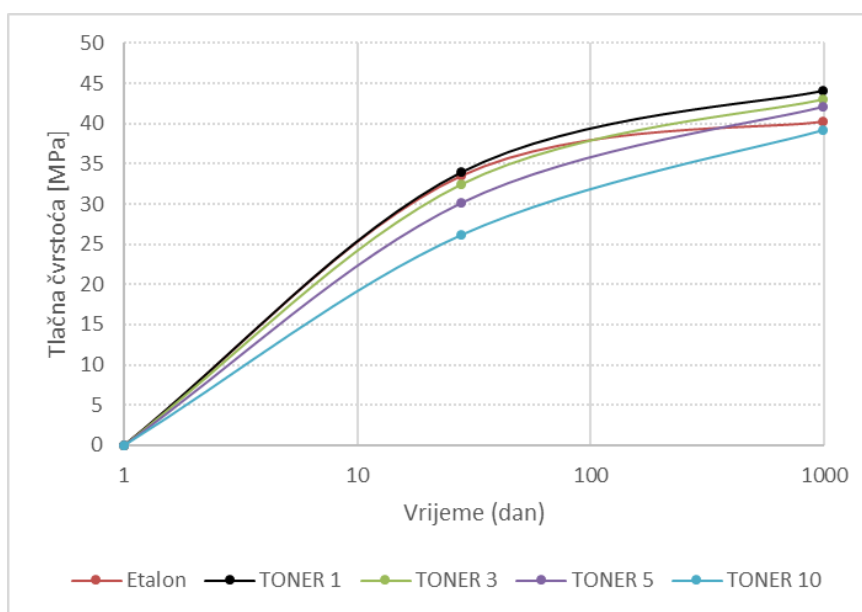


Slika 39 Promjena čvrstoće betona starenjem (Gukov, 2017)

Obzirom da se tlačna čvrstoća betona tijekom vremena povećava, tako 28-dnevna tlačna čvrstoća za beton TONER 1 iznosi 77,09% krajnje tlačne čvrstoće betona (44,10 MPa), odnosno došlo je do povećanja od 22,9% u odnosu na 28-dnevnu tlačnu čvrstoću (34,00 MPa).

Za TONER 3, njegova 28-dnevna tlačna čvrstoća je 75,52% tlačne čvrstoće nakon 986 dana odnosno došlo je do povećanja od 24,48%, za TONER 5 iznosi 71,6% odnosno bilježi se povećanje od 28,4%. Za TONER 10 je njegova 28-dnevna tlačna čvrstoća 66,83% krajnje tlačne čvrstoće odnosno bilježi povećanje čvrstoće nakon 986 za 33,16%.

Radi lakše usporedbe dobivenih rezultata, rezultati s grafa na slici 38 prikazani su u logaritamskom mjerilu (Slika 40).

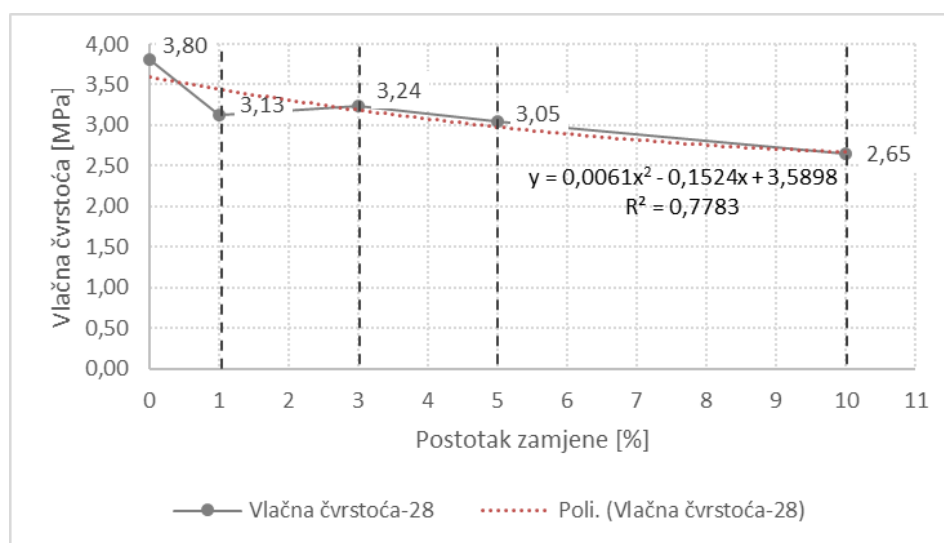


Slika 40 Promjena tlačnih čvrstoća betona starenjem

Iz analize grafova na slici 39 i slici 40 može se zaključiti kako tlačne čvrstoće svih pokusnih betona prate teorijski graf koji prikazuje promjenu čvrstoća u vremenu, do 1000 dana. Analizom grafova na slici Slika 40 vidi se da su grafovi tlačnih čvrstoća za TONER 1 i TONER 3 najbliži grafu etalona te da se djelomično preklapaju, iz čega se može zaključiti kako je moguća zamjena agregata mješavinom otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata u iznosu od 1 i 3% i dobivanje betona koji će najbolje odgovarati klasi betona C 20/25, u našem slučaju.

Beton ima znatno manju vlačnu nego tlačnu čvrstoću te se manja vlačna čvrstoća nadoknađuje ojačavanjem betona u području vlačnih naprezanja čeličnom armaturom, odnosno čelikom koji dobro prenosi vlačna naprezanja (armirani beton).

Na slici 41 prikazani su rezultati vlačnih čvrstoća nakon 28 dana metodom cijepanja, kako je opisano u poglavlju 2.3.3.2.2. Jedan podatak je srednja vrijednost dobivena mjerenjem tri uzorka.



Slika 41 Rezultati vlačnih čvrstoća betona nakon 28 dana

Rezultati pokazuju pad vlačne čvrstoće svih pokusnih mješavina. Najmanji pad vlačne čvrstoće u odnosu na referentnu vlačnu čvrstoću ima mješavina TONER 3, a najveći mješavina s najvećim postotkom zamjene agregata odnosno TONER 10, što je očekivan rezultat obzirom na visok postotak zamjene agregata. TONER1 i TONER3 pokazuju približno iste rezultate za vlačne čvrstoće.

Vlačna čvrstoća betona je mnogostruko manja od tlačne čvrstoće (1/5 do 1/15), Orijentacijski se uzima da je odnos vlačne i tlačne čvrstoće betona 1/10 (Herak-Marović, 2007).

Navedena se pretpostavka provjerila na vrijednostima tlačnih i vlačnih čvrstoća u dobivenih u sklopu ovog istraživanja te su odnosi prikazani u tablici 22. Za pojedinu betonsku mješavinu izračunat je odnos vlačne i tlačne čvrstoće nakon 28 dana, odnosno 986 dana.

Tablica 22 Odnos vlačne i tlačne čvrstoće nakon 28 dana i 986 dana

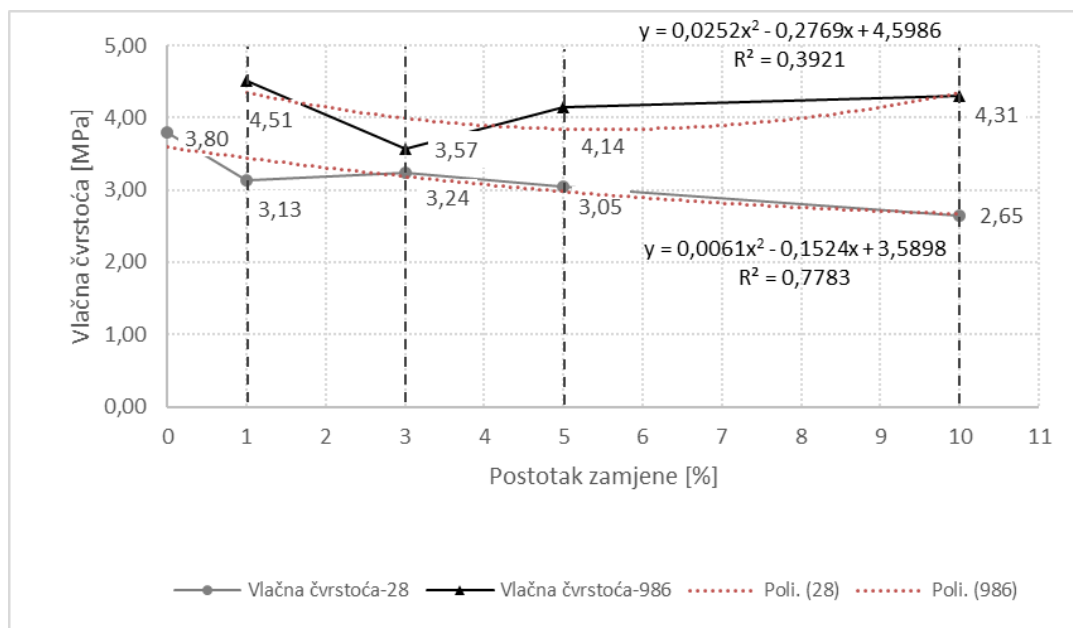
$f_c / f_{ct,sp}$	28 d	986 d
Etalon	0,11327	0,11327
TONER 1	0,09198	0,1023
TONER 3	0,09975	0,0828
TONER 5	0,1008	0,0983
TONER 10	0,1012	0,1099

Temeljem analize dobivenih rezultata se može zaključiti kako su dobiveni odnosi tlačne i vlačne čvrstoće u skladu sa orijentacijskom preporukom, odnosno da je vlačna čvrstoća u prosjeku 10% tlačne čvrstoće. Umješavanje mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata u betone ne uzrokuje odstupanja u odnosu na zadane vrijednosti odnosa vlačne i tlačne čvrstoće.

Ukoliko se usporede vrijednosti navedene u tablici 20 (Srednja aksijalna vlačna čvrstoća betona prema razredima betona), sve pokusne mješavine još uvijek zadovoljavaju vlačnu čvrstoću za razred betona C 20/25.

Dio betonskih kocki nije ispitan po isteku 28 dana, već je dopremljen na Geotehnički fakultet kako bi se naknadno, s većim vremenskim odmakom, mogao ponovno ispitati utjecaj zamjene agregata u betonskoj smjesi s mješavinom otpadnog tonerskog praha na vlačne čvrstoće betona.

Na slici 42 dani su i uspoređeni rezultati vlačnih čvrstoća betonskih uzoraka svih pokusnih mješavina nakon 28 dana i 986 dana (2 godine, 8 mjeseci i 12 dana). I ove su betonske kocke ispitane u Laboratoriju za unutarnju kvalitetu tvrtke Zagorje Tehnobeton d.d. Varaždin.



Slika 42 Usporedba vlačnih čvrstoća

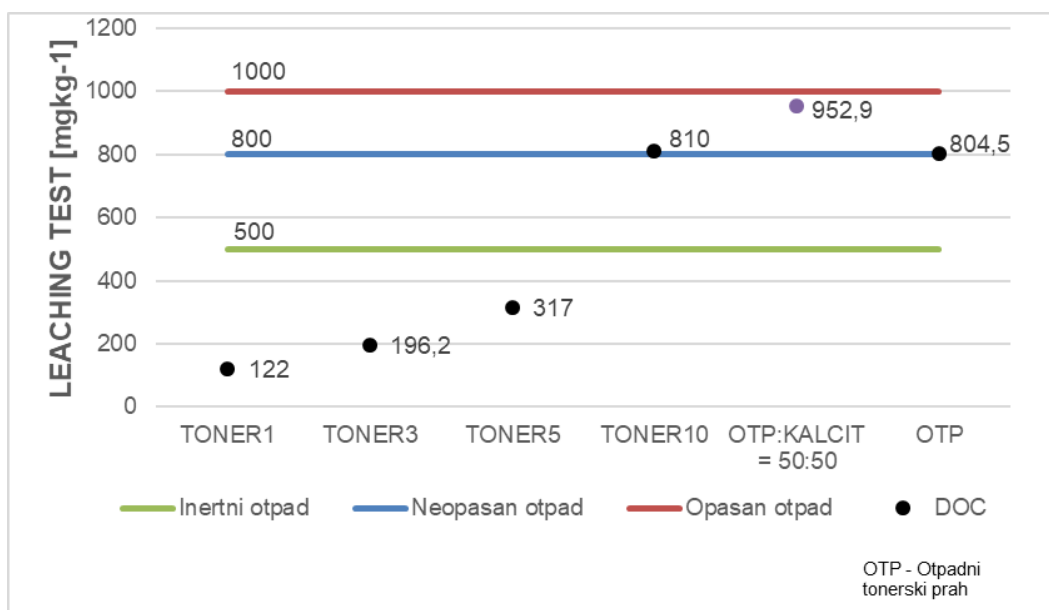
Temeljem analize dobivenih podataka prikazanih na slici 42, može se i ovdje, kao i u slučaju tlačnih čvrstoća, zaključiti kako su vrijednosti vlačnih čvrstoća za pojedine betone u korelaciji i nakon 986 dana. Porast vlačne čvrstoće za TONER 10 iznenađujući i najviši od ostalih vlačnih čvrstoća betonskih kocki.

4.2.3 Rezultati ispitivanja testom izluživanja (leaching test)

U segmentu gospodarenja otpadom, test izluživanja služi kao metoda za utvrđivanje mogućnosti izluživanja pojedinih potencijalno opasnih elemenata i spojeva pri padalinama, što je posebice važno ako se otpad zbrinjava na odlagalištima. Na osnovi dobivenih rezultata, svaki od analiziranih betona klasificiran je na osnovi graničnih vrijednosti pojedinih kategorija otpada propisanih u sklopu europske direktive o odlagalištima otpada (1999/31/EZ) i preuzetim u nacionalnom Pravilniku o načinima i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada (NN 114/15).

Kako ne postoje metode standardizirane za betone koji sadrže otpad, a koje bi ukazivale na izluživanje tvari iz betona, proveden je test izluživanja koji se primjenjuje za otpad prema normi HRN EN 12457-2:2005 prema kojoj je otpadni materijal potrebno usitniti na veličini do 4 mm.

Na slici 43 prikazani su rezultati testa izluživanja koji je proveden nakon 28 dana nakon izrade betonskih kocki, za betone sa četiri postotka zamjene agregata i za mješavinu otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata, koja se umješavala kao zamjena za agregat. Obzirom da je parametar otopljenog organskog ugljika (DOC) iz eluata mješavine svrstavao ovu mješavinu u opasni otpad, samo je taj parametar analiziran testom izluživanja za sve četiri pokusne mješavine.



Slika 43 Usporedba vrijednosti testa izluživanja betonskih uzoraka s graničnim vrijednostima iz Pravilnika (NN 114/15) za parametar DOC na betonu starom 28 dana

Temeljem analize dobivenih rezultata može se zaključiti kako sa povećanjem udjela mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata u betonu dolazi do povećanih izluženih koncentracija DOC-a iz betona sa zamjenom agregata, što je očekivano obzirom na visok udio ugljika sastavu tonerskog praha. Ukoliko se analiziraju vrijednosti koncentracija parametara izluženih iz betona sa zamjenom agregata i vrijednosti koncentracija parametara koje su propisane u Pravilniku o načinima i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada (NN 114/15), mješavine TONER 1, TONER 3 i TONER 5 udovoljavaju uvjetima za odlaganje na odlagalište inertnog otpada, dok vrijednost parametra DOC za mješavinu TONER 10 neznatno prelazi graničnu vrijednost neopasnog otpada (810 mg/kg, dok je granična vrijednost za neopasni 800 mg/kg).

Dobiveni rezultati ukazuju da se umješavanjem mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata u betonsku smjesu, koncentracija parametra DOC može smanjiti te se na ovaj način smanjuje štetnost utjecaja mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata na okoliš. Zaključak je kako se opisanom primjenom smanjuje izluživanje DOC-a, ali i drugih potencijalno opasnih i štetnih tvari i spojeva, njihovim zadržavanjem unutar očvrsnulog materijala te kako je moguća uspješna inkapsulacija mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata u betonu umješavanjem u udjelima 1, 3 i 5% u betonsku smjesu kao zamjena za agregat.

Bitno je napomenuti kako u hrvatskom zakonodavstvu, ali i u zakonodavstvu Europske unije, ne postoji pravilnik koji definira granične vrijednosti sadržaja pojedinih onečišćujućih tvari u otpadu i/ili gotovom proizvodu u kojem bi on bio korišten. Utjecaj na okoliš utvrđen je tako testom izluživanja i za betonske kocke nakon 986 dana te su rezultati prikazani u tablici 23. Test izluživanja proveden je i na betonskoj kocki referentnog betona (0% zamjene agregata), kao i za sve postotke zamjene te su rezultati uspoređeni s graničnim vrijednostima parametara sukladno Pravilniku NN 114/15.

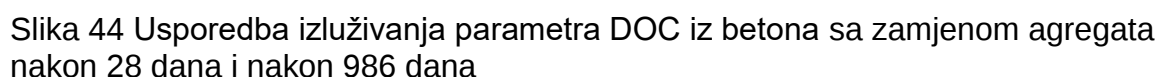
Analizom dobivenih rezultata (Tablica 23) se može zamijetiti kako se i nakon skoro 3 godine uzorci betona sa zamjenom agregata s obzirom na parametar otopljenog organskog ugljika DOC mogu klasificirati jednako kao i uzorci tih istih mješavina nakon 28 dana. Odnosno, betoni TONER 1, TONER 3 i TONER 5, gledajući samo parametar DOC, zadovoljavaju uvjet odlaganja na odlagalište inertnog otpada. Promatrajući i uspoređujući ostale parametre s graničnim vrijednostima za pojedinu kategoriju odlagališta, betoni TONER 1, TONER 3 i TONER 5 se zbog vrijednosti parametara Se, SO_4^{2-} i ukupno otopljene tvari (engl. *Total Dissolved Solids*, TDS) može klasificirati kao neopasan otpad i odložiti se na odlagalište neopasnog otpada. Beton s 10% zamjene agregata (TONER 10) još uvijek se klasificira kao opasan otpad zbog visoke koncentracije DOC-a u eluatu.

Isto tako, može se primijetiti da se i iz referentne betonske kocke također izlužuju DOC, Se, SO_4^{2-} i TDS, naravno u znatno manjim koncentracijama nego iz betonskih kocaka s različitim postotcima zamjene agregata mješavinom otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata.

Tablica 23 Rezultati testa izluživanja betonskih uzoraka nakon 3 godine

						Granične vrijednosti parametara eluata prema Pravilniku NN 114/15 (L/S = 10 l/kg)		
Parametri	T0	T1	T3	T5	T10	Odlagalište inertnog otpada	Odlagalište neopasnog otpada	Odlagalište opasnog otpada
As (mg/kg)	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0,5	2	25
Ba (mg/kg)	0,2067	0,2446	0,2418	0,2941	0,3134	20	100	300
Cd (mg/kg)	0,00041	0,00011	0,00030	0,00006	0,00007	40	1000	5000
Cr (mg/kg)	<DL	<DL	0,18	0,6	0,36	0,5	10	70
Cu (mg/kg)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	2	50	100
Hg (mg/kg)	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	10	200	2000
Mo (mg/kg)	0,04738	0,04765	0,04948	0,07273	0,09656	0,5	10	30
Ni (mg/kg)	<DL	<DL	<DL	0,0018	0,0037	0,4	10	40
Pb (mg/kg)	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0,5	10	50
Se (mg/kg)	0,09907	0,1406	0,1465	0,157	0,1601	0,1	0,5	7
Zn (mg/kg)	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	4	50	200
Cl ⁻ (mg/kg)	38	50	64	72	82	800	15000	25000
F ⁻ (mg/kg)	5	6,5	6,9	9,6	10,8	10	150	500
SO ₄ ²⁻ (mg/kg)	880	980	1060	1100	1120	1000	20000	50000
DOC (mg/kg)	123,0	296,0	305,0	401,4	841,1	500	800	1000
TDS (mg/kg)	4340	6360	6090	5330	6040	4000	60000	100000

Sažeti prikaz, s posebnim osvrtom na otopljeni organski ugljik DOC kao parametar od interesa, dan je na slici 44.



Prema Pravilniku NN 114/15 i zadanim graničnim vrijednostima parametara, beton sa zamjenom agregata mješavinom otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata u postotcima 1, 3 i 5% može se klasificirati kao inertni otpad i može se odložiti na odlagalište inertnog otpada. Podudarnost vrijednosti parametra otopljenog organskog ugljika DOC se može primijetiti kod betona sa 10% zamjene (TONER 10).

106

površina te je moguće više izluživanje, odnosno više koncentracija promatranih parametara u eluatu.

4.3 Rezultati ispitivanja utjecaja na okoliš

Utjecaj na okoliš dobivenih betonskih kocki utvrđivao se dvjema vrstama testova izluživanja, a rezultati su dani u slijedećim poglavljima.

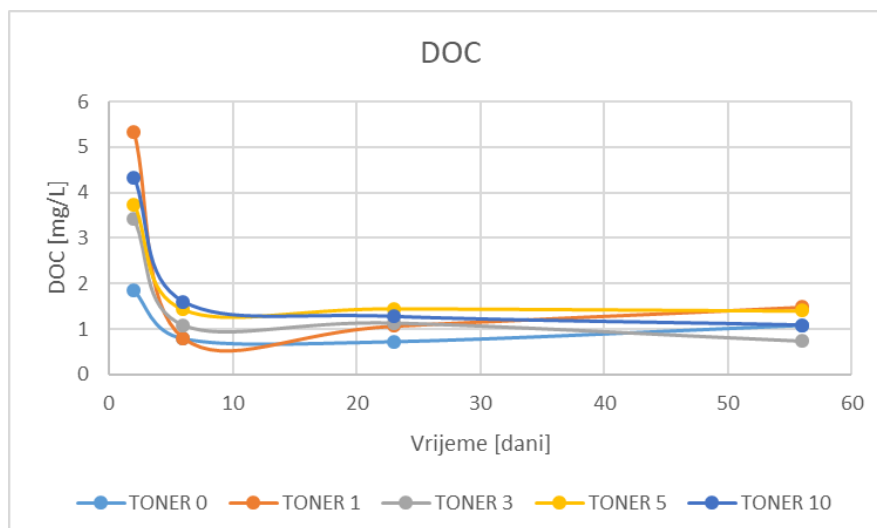
4.3.1 Rezultati ispitivanja izluživanja tank testom

Izluživanje iz monolitnih uzoraka betona sa mješavinom provedeno je tzv. tank testom, kako bi se ispitao razmatrani utjecaj na okoliš tijekom njihovog korištenja, odnosno uporabnog vijeka. Prikazani rezultati dobiveni su prema postupku iz poglavlja 2.3.1.2.

U nedostatku nacionalne ili jedinstvene europske regulative o graničnim vrijednostima izluživanja iz gotovih građevnih proizvoda, dobiveni rezultati su međusobno uspoređeni, odnosno izluživanja iz prizmica morta s određenim postotkom mješavine su uspoređena s razinama izluživanja iz referentne prizme (bez zamjene).

U grafičkom obliku prikazano je izluživanje samo onih elemenata za koje je prethodno, u sklopu ovog istraživanja, uočeno da predstavljaju najveći problem prilikom analiziranja izluživanja iz samog otpadnog tonerskog praha, odnosno mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata. Konkretno, u ovom slučaju, indikativan parametar je DOC (otopljeni organski ugljik). Ostali su parametri dani u tablicama u sklopu Privitka 1. Bitno je napomenuti kako kroz promatrani vremenski period nije zabilježeno izluživanje slijedećih parametara: bakar (Cu), barij (Ba), olovo (Pb), kadmij (Cd), krom (Cr) i cink (Zn). Obzirom da je parametar barija karakterizirao mješavinu kao opasni otpad, ovim testom je utvrđeno kako se barij može uspješno inkapsulirati.

Tank testom su bile obuhvaćene prizmice morta koje su laboratorijski pripremljene sa sva četiri postotka zamjene i referentna prizmica morta, odnosno uzorak bez udjela mješavine radi bolje međusobne usporedbe, što je prikazano na slici 45.

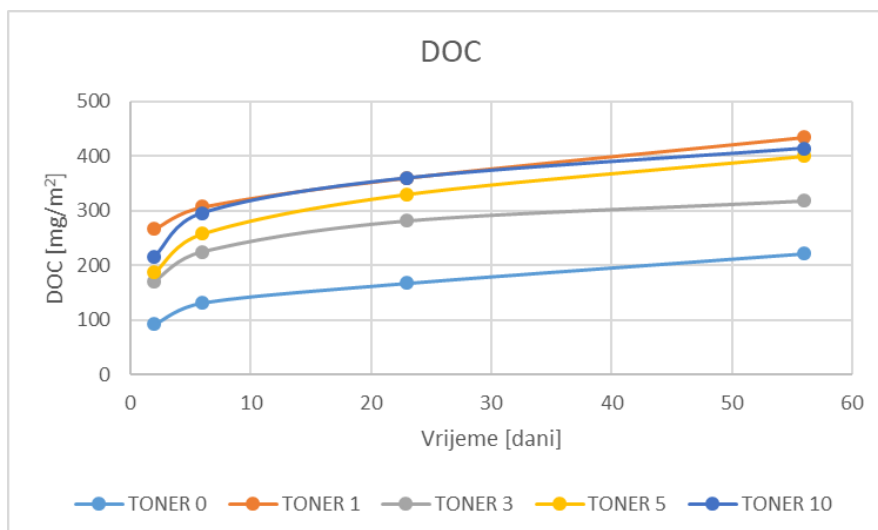


Slika 45 Koncentracija DOC-a (mg/l) u ovisnosti o vremenu

Temeljem dobivenih i analiziranih rezultata na slici 45 može se zaključiti kako je otpuštanje odnosno izluživanje DOC-a najviše u prva dva dana, odnosno na početku ispitivanja te kako se s vremenom izlužuje sve manje DOC-a. Isto tako, može se primijetiti da se i iz referentne prizmice morta također izlužuje DOC, naravno u znatno manjim koncentracijama, što pokazuje da sam udio zamjene agregata mješavinom otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata nema dominantan utjecaj na razinu izluživanja. Već pri drugom uzimanju uzoraka eluata nakon 6 dana zabilježene su koncentracije DOC, koje su ostale ujednačene do kraja ispitivanja odnosno do 56. dana.

Iz TONER 5 i TONER 10 zabilježeno je veće izluživanje DOC-a u odnosu na referentni mort, što je očekivano obzirom na više postotke zamjene agregata mješavinom.

Rezultati tank testa za monolitne uzorke se uobičajeno izražavaju u mg/m^2 (kumulativno) u odnosu na vrijeme (dani), obzirom da je izluživanje, odnosno otpuštanje, povezano sa površinom proizvoda i duljinom (trajanjem) izloženosti (van der Sloot and Dijkstra, 2004) te je na slici 46 prikazano kumulativno izluživanje DOC-a tokom vremena.



Slika 46 Kumulativno izluživanje DOC-a (mg/m^2) iz monolitnih uzoraka morta u ovisnosti o vremenu

Ukoliko se analiziraju rezultati dobiveni za izluživanje monolitinih uzoraka morta u ovisnosti o postotku zamjene, može se zaključiti sa slike 46 kako izluživanje DOC-a iz svih prizmica morta prati trend izluživanja DOC-a iz referentne mješavine (TONER 0). Kumulativno izluživanje iz prizmica TONER1 i TONER10 bilježi približno iste vrijednosti koncentracije parametra DOC.

Viši udio zamjene agregata mješavinom upućuje i na veće izluživanje DOC-a iz prizmica morta. To može upućivati na činjenicu kako izlužene koncentracije DOC-a mogu biti limitirajući faktor u upotrebi predmetne mješavine, ali isto tako bitno je naglasiti kako ove koncentracije, iako više od morta bez zamjene agregata, nisu nužno i iznad zakonom dozvoljenih granica, obzirom da ne postoji jedinstvena legislativa i smjernice na razini naše države ili Europske unije koji bi definirali parametre i maksimalne vrijednosti izluživanja iz ovakvih inovativnih betonskih uzoraka.

Iako je prihvatljivost za okoliš vrlo važna, sukladnost sa tehničkim zahtjevima za beton ostaje prvi i primarni kriterij za upotrebu otpada u betonskim proizvodima.

Rezultati jasno pokazuju kako ovakva vrsta betonskih proizvoda s ograničenim udjelom otpada kao zamjene sirovina može, na kraju svog životnog ciklusa, biti zbrinuta tj. odložena na odlagalište inertnog odnosno neopasnog otpada ili naći neku drugu uporabu, kao na primjer reciklirani agregat u cestogradnji.

4.4 Analiza životnog vijeka proizvoda (LCA)

U sklopu prethodnih poglavlja, na osnovi provedenih eksperimentalnih ispitivanja izluživanja iz betonskih kocki s ugrađenom mješavinom otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata, pokazano je da su ovi eksperimentalni betoni sigurni za korištenje te ne predstavljaju potencijalne izvore opasnosti za okoliš i zdravlje ljudi. Drugim riječima, eksperimentalni betoni s obzirom na utjecaje na okoliš putem izluživanja potencijalno opasnih elemenata pokazali su se jednako vrijednima kao i beton bez ugrađene zamjene.

Sam postupak proizvodnje betona karakteriziraju određeni utjecaji na okoliš, kao uostalom i bilo koji drugi proizvodni proces. Proizvodnja betona zahtijeva značajne količine sirovina u obliku cementa i agregata, a karakterizira ju i značajna potrošnja energije u proizvodnim procesima, ali i mogućnost korištenja različitih otpadnih materijala iz drugih industrija.

Analiza životnog vijeka proizvoda široko je rasprostranjena metodologija za relativnu usporedbu okolišnih utjecaja različitih varijantnih rješenja pojedinih procesa i proizvoda. Iz perspektive LCA, korištenje otpadnih materijala znači i koristi za okoliš uslijed ušteda u proizvodnji i stoga očuvanju primarnih materijala i smanjenju količina otpada koji se odlaže na odlagališta, ali također može predstavljati i dodatne okolišne terete uslijed izluživanja potencijalno opasnih i toksičnih elemenata i spojeva.

4.4.1 Procjena utjecaja životnog ciklusa prema metodologiji CML

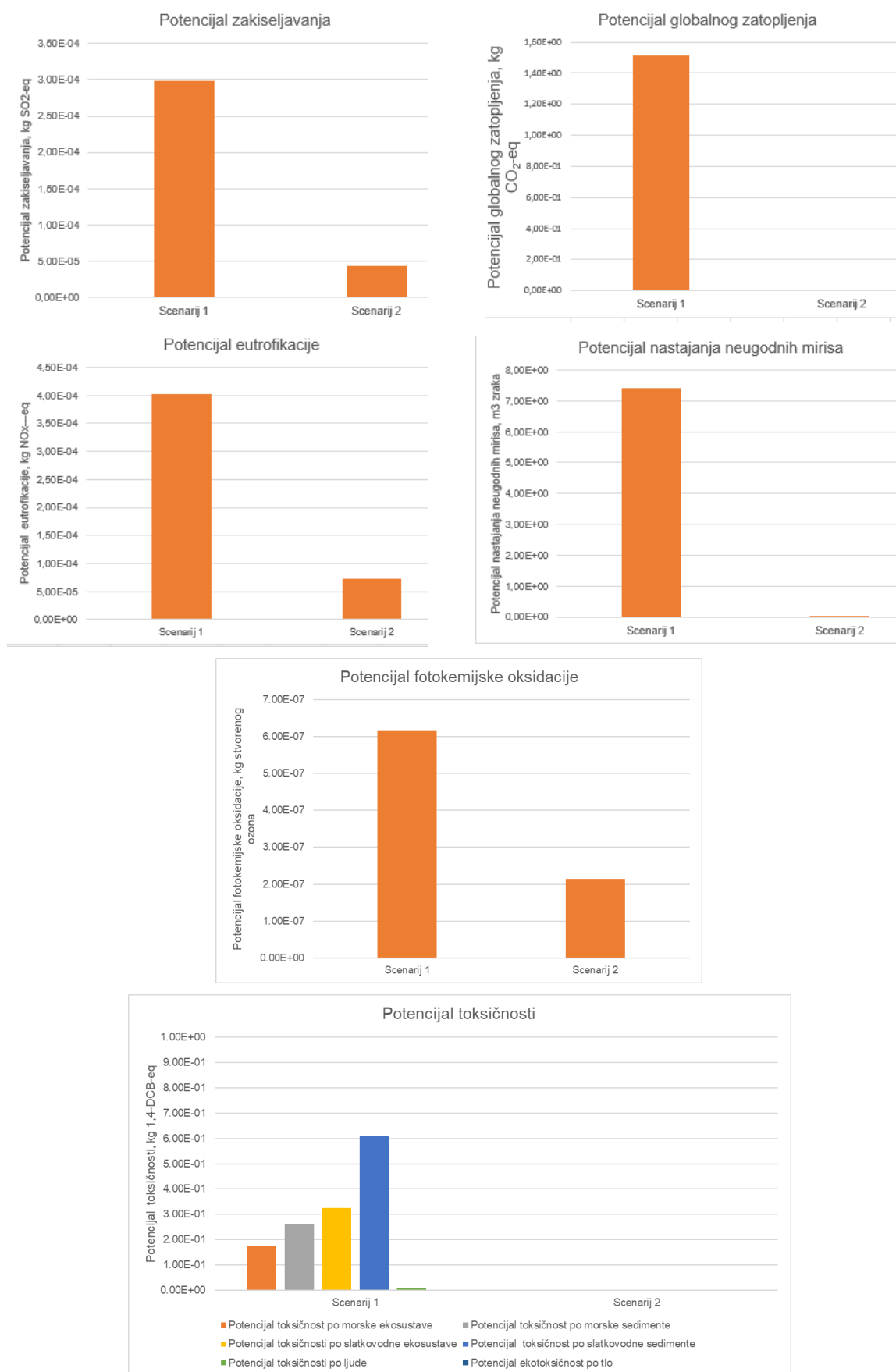
Nakon provedene procjene utjecaja na okoliš pretpostavljena dva scenarija (Scenarij 1 i Scenarij 2) prema metodologiji CML (*non-baseline*). Scenarij 1 obuhvaća prijevoz mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata iz tvrtke Spectra Media u Donjoj Bistri u postrojenje za obradu opasnog otpada u Hartberg (AT) i sam proces obrade spaljivanjem. Scenarij 2 podrazumijeva proizvodnju eksperimentalnog betona sa 5%-tnom zamjenom agregata u betonari u Varaždinu.

Rezultati dobiveni prema CML (*non-baseline*) metodologiji prikazani su u tablici 24.

Tablica 24 Rezultati LCIA za odabrane utjecajne kategorije prema CML metodologiji

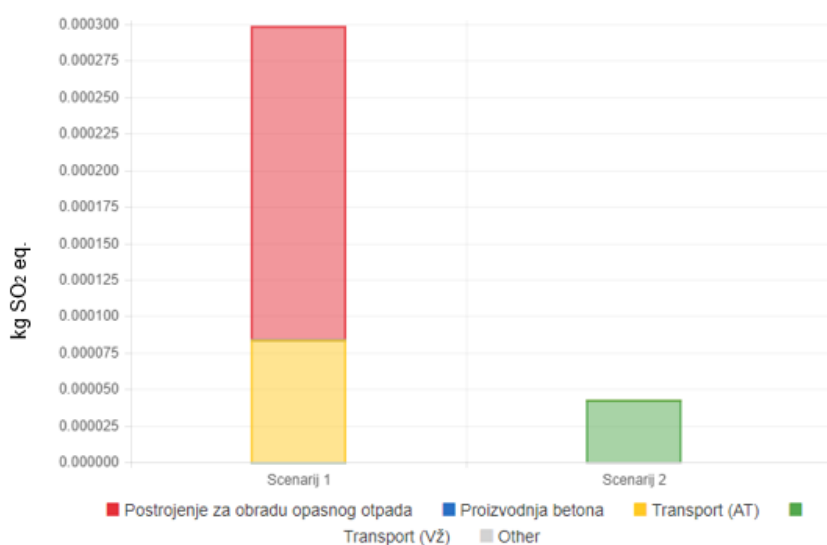
Utjecajna kategorija	Scenarij 1	Scenarij 2	Jedinica
Potencijal zakiseljavanja (acidification potential)	2,99*10 ⁻⁴	4,27*10 ⁻⁵	kg SO ₂ -eq
Potencijal globalnog zatopljenja (GWP 20a)	1,52	2,02*10 ⁻⁵	kg CO ₂ -eq
Potencijal eutrofikacije (eutrophication potential)	4,03E-04	7,29E-05	kg NO _x -eq
Potencijal toksičnosti po slatkovodne ekosustave (FAETP 20a)	3,25E-01	5,40E-12	kg 1,4-DCB-eq
Potencijal toksičnosti po slatkovodne sedimente (FSETP 20a)	6,10E-01	4,07E-12	kg 1,4-DCB-eq
Potencijal toksičnosti po ljude (HTP 20a)	7,19E-03	1,78E-04	kg 1,4-DCB-eq
Potencijal nastajanja neugodnih mirisa (malodours air potential)	7,40E+00	4,22E-02	m ³ zraka
Potencijal toksičnost po morske ekosustave (MAETP 20a)	1,73E-01	1,63E-10	kg 1,4-DCB-eq
Potencijal toksičnost po morske sedimente (MSETP 20a)	2,61E-01	8,01E-11	kg 1,4-DCB-eq
Potencijal fotokemijske oksidacije (photochemical oxidation potential – MIR)	6,14E-07	2,14E-07	kg stvorenog ozona
Potencijal ekotoksičnosti po tlo (TAETP 20a)	6,18E-07	1,04E-12	kg 1,4-DCB-eq
*DCB – diklorbenzen (engl. <i>dichlorbenzene</i>)			

Isti su rezultati prikazani grafički za sve kategorije na slici 47 radi lakše usporedbe dvaju scenarija.

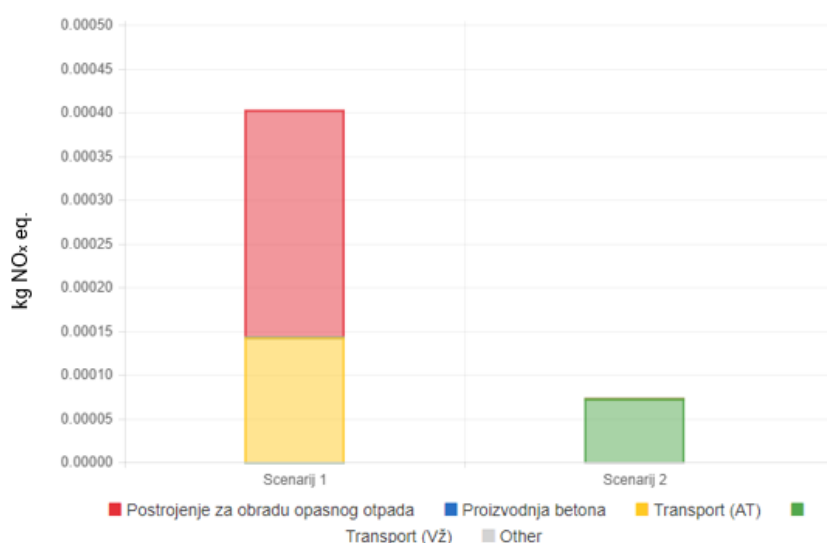


Slika 47 Grafički prikaz rezultata proračuna utjecajnih kategorija prema CML (*non-baseline*)

Grafovi prikazani na slici 48 i slici 49 prikazuju doprinos pojedinog procesa unutar svakog scenarija za odabrane utjecajne kategorije. To bi za scenarij 1 značilo doprinos procesa transporta otpada kamionom iz postrojenja u Donjoj Bistri u Austriju i obradu otpada u tamošnjem postrojenju za obradu opasnog otpada, odnosno za scenarij 2 doprinos procesa transporta od postrojenja u Donjoj Bistri do betonare tvrtke Zagorje Tehnobeton d.d. u Varaždinu i proizvodnje betona sa 5%-tnom zamjenom agregata (TONER 5).



Slika 48 Potencijal zakiseljavanja

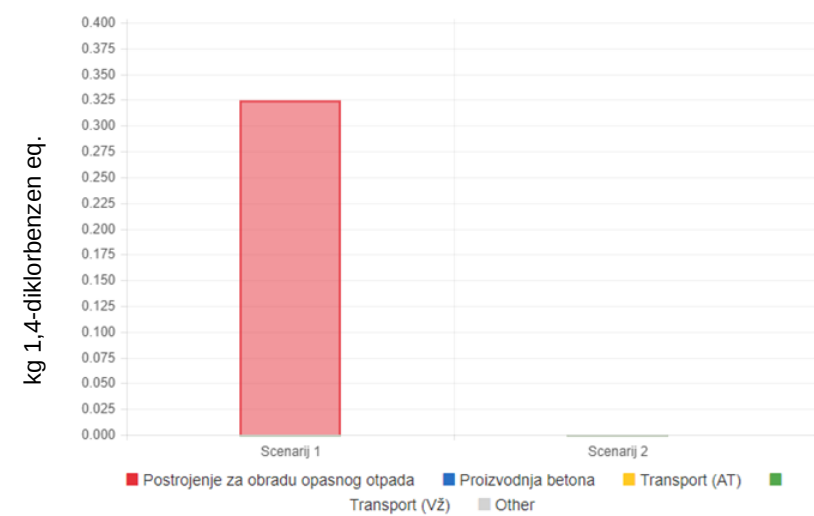


Slika 49 Potencijal eutrofikacije

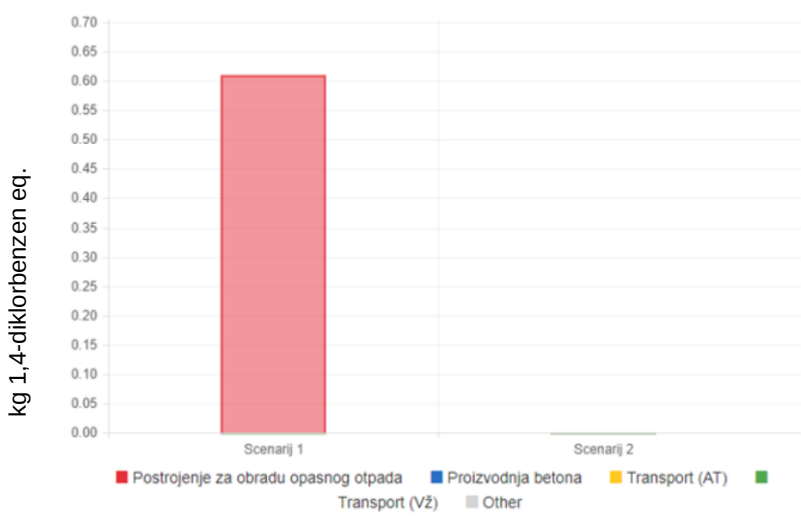
Temeljem dobivenih rezultata vidljivo je da najveći doprinos zakiseljavanju i eutrofikaciji u scenariju 1 ima sam proces obrade otpada u postrojenju za obradu opasnog otpada, s također značajnim doprinosom od strane procesa transportom do odredišta. U scenariju 2 najveći doprinos zakiseljavanju i eutrofikaciji daje proces transporta otpada do lokacije betonare nego sama proizvodnja betona.

Na slici 50 dani su grafovi koji predstavljaju potencijale toksičnosti za različite kategorije i vidljivo je, i za očekivati, kako obrada otpada u postrojenju za obradu opasnog otpada najviše doprinosi potencijalu toksičnosti scenarija 1, dok scenarij 2 nema značajan doprinos odabranim potencijalima toksičnosti, osim kod potencijala toksičnosti po ljude na, gdje veći doprinos ima proces transporta do betonare.

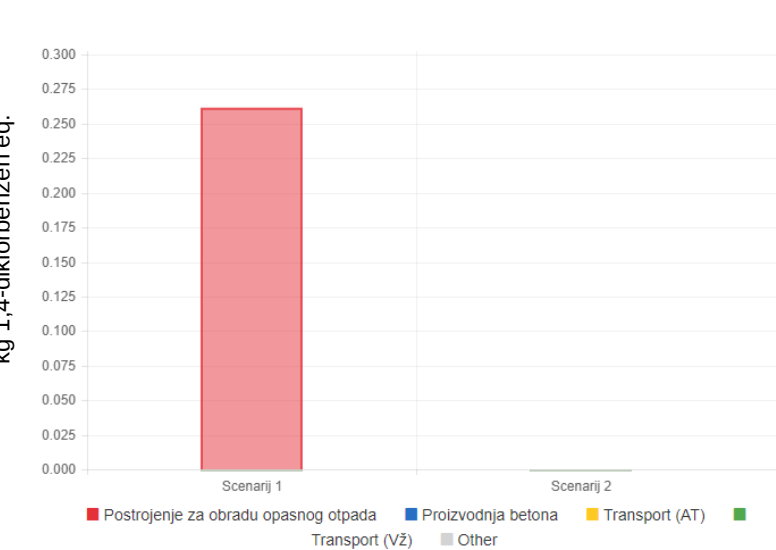
Potencijal toksičnosti po slatkovodne ekosustave (FAETP 20a)



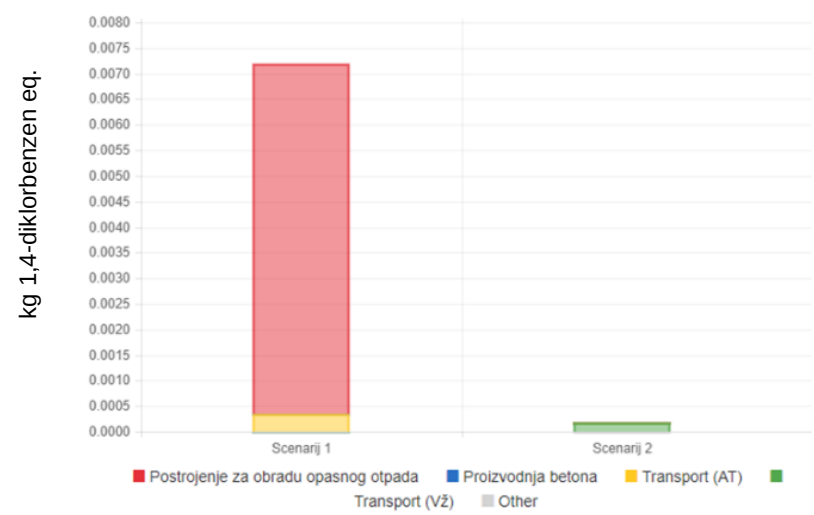
Potencijal toksičnosti po slatkovodne sedimente (FSETP 20a)



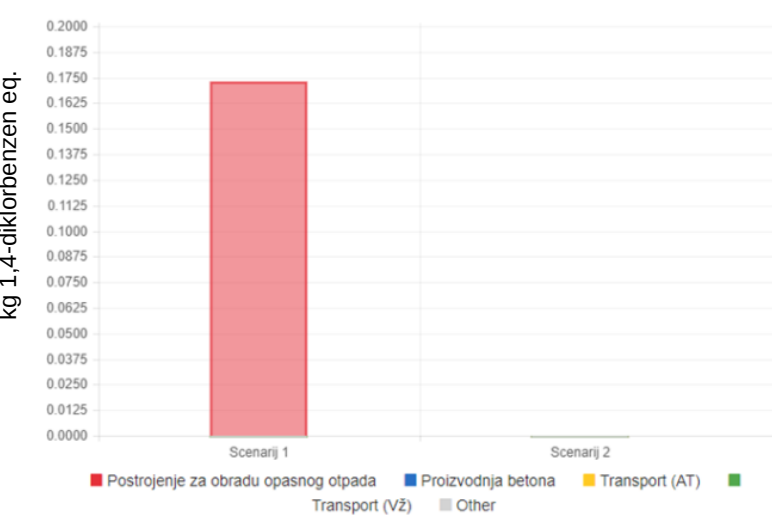
Potencijal toksičnost po morske sedimente (MSETP 20a)



Potencijal toksičnosti po ljude (HTP 20a)

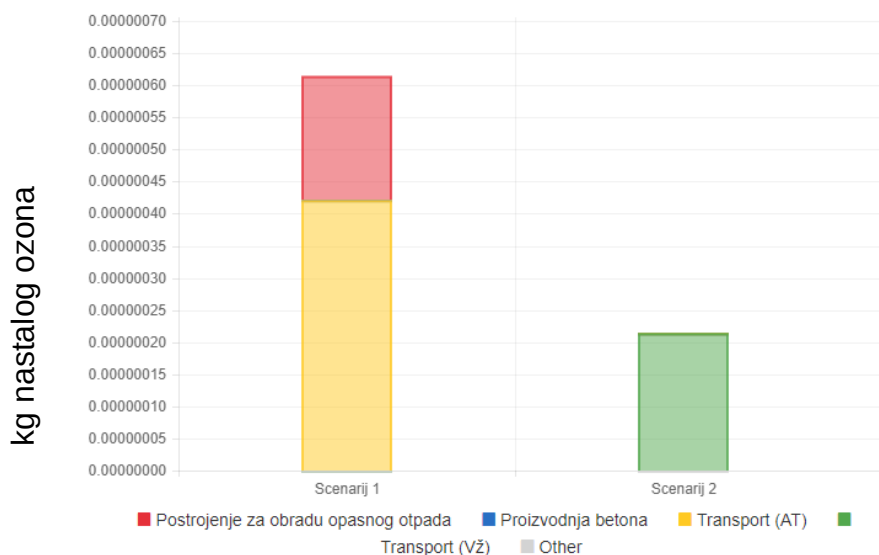


Potencijal toksičnosti po morske ekosustave (MAETP 20a)



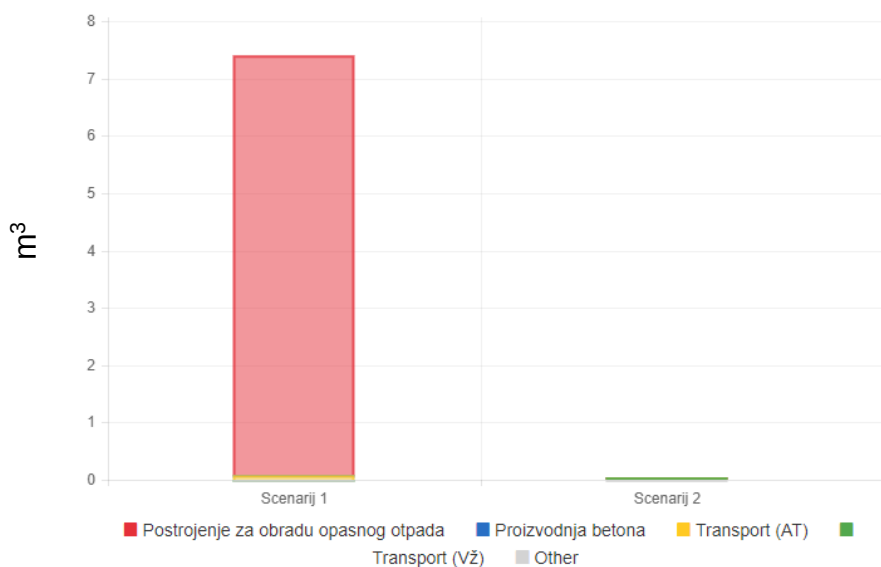
Slika 50 Potencijali toksičnosti za različite kategorije za dva scenarija

U scenariju 1 veći doprinos potencijalu fotokemijske oksidacije doprinosi proces transporta otpada u Austriju, dok manji doprinos ima sam proces obrade otpada (Slika 51). U scenariju 2 slična je situacija – proces transporta otpada iz postrojenja u Donjoj Bistri ima veći potencijal fotokemijske oksidacije od same proizvodnje eksperimentalnog betona.



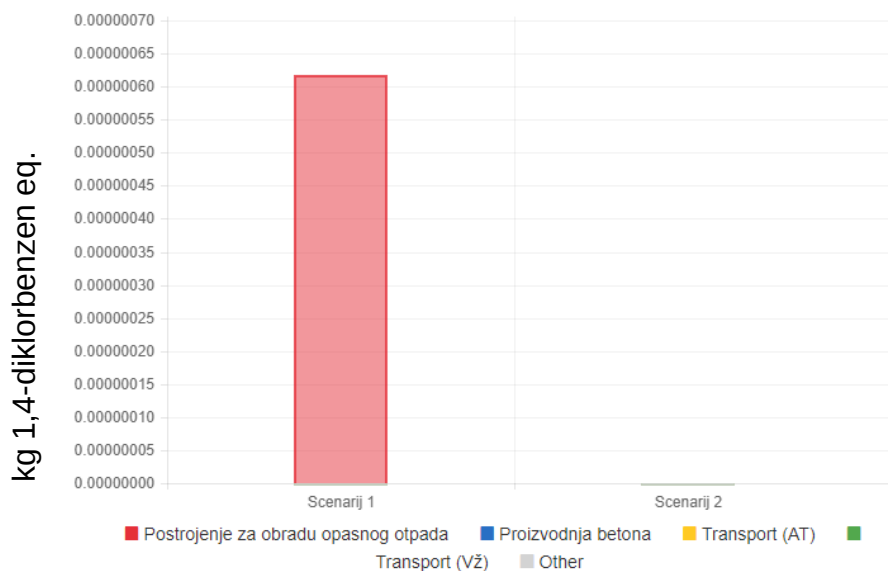
Slika 51 Potencijal fotokemijske oksidacije (*photochemical oxidation potential* – MIR)

U scenariju 1 najveći doprinos potencijalnom nastajanju neugodnih mirisa daje proces obrade otpada u postrojenju, dok je isti potencijal u scenariju 2 zanemariv (Slika 52).



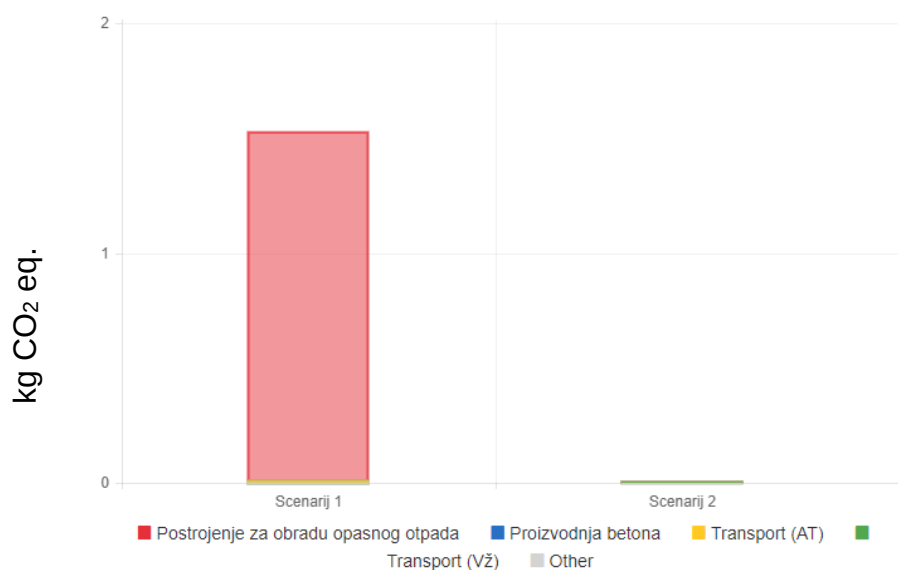
Slika 52 Potencijal nastajanja neugodnih mirisa (*malodours air potential*)

U scenariju 2 procesi transporta i proizvodnje eksperimentalnog betona u zanemarivim količinama doprinose potencijalu ekotoksičnosti po tlo, dok najveći doprinos ima upravo obrada otpada u specijaliziranom postrojenju (Slika 53).



Slika 53 Potencijal ekotoksičnosti po tlo (TETP 20)

Potencijal globalnog zatopljenja dolazi zapravo isključivo iz procesa obrade otpada, odnosno mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata, dok je potencijal globalnog zatopljenja za scenarij 2 zanemariv (Slika 54).



Slika 54 Potencijal globalnog zatopljenja (GWP 20a)

Točnije, obradom 29 kg mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata uštedi se 1,52 kg CO_{2-eq}. Kada bi se ovo prenijelo na ukupnu količinu mješavine koja nastaje, odnosno 18 tona godišnje koje zaostaju nakon mehaničke obrade tonerskih spremnika, uštedjelo bi se 943,45 kg CO_{2-eq} na godišnjoj razini.

Na osnovi prikazanih rezultata po preostalim kategorijama potencijalnih utjecaja, može se zaključiti da proizvodnja betona s djelomičnom zamjenom agregata mješavinom predstavlja povoljno djelovanje na okoliš neovisno o odabranoj kategoriji potencijalnih utjecaja.

4.4.2 Interpretacija

Rezultati provedene analize dokazuju da se korištenjem mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata kao zamjene za dio agregata u betonskoj industriji i eliminiranjem potrebe za obradom istog ostvaruju koristi za okoliš, a koje su u najvećoj mjeri rezultat smanjenih potreba za korištenjem sirovina iz prirode, odnosno smanjenja potreba za agregatom.

S obzirom na sve razvijeniju ekološku svijest, u novije vrijeme posebno je aktualna zamjena dijela originalnih sirovina u betonu otpadnim materijalima čime se ostvaruju višestruke koristi za okoliš (eliminira se potreba za odlaganjem otpadnih materijala na odlagalištima i ograničava se zauzimanje slobodnog zemljišta, a istovremeno se smanjuje potreba za proizvodnjom novih sirovih materijala iz prirode, što se ogleda i u smanjenim emisijama CO₂ povezanim s proizvodnjom i prijevozom i dr.). Ključni čimbenik u prihvaćanju otpadnih materijala u proizvodnji novih materijala je u njihovoj tehničkoj pogodnosti i mogućnosti zadovoljenja konstantne kvalitete finalnih proizvoda (Cox et al., 2008). Primjerice, korištenje letećeg pepela iz termoelektrana na ugljen u betonu pridonosi smanjenju problema vezanih uz razvoj topline hidratacije što je i bilo jedan od osnovnih pokretača za primjenu letećeg pepela u betonu kroz povijest (primjerice prilikom gradnje brana) (Cox et al., 2008).

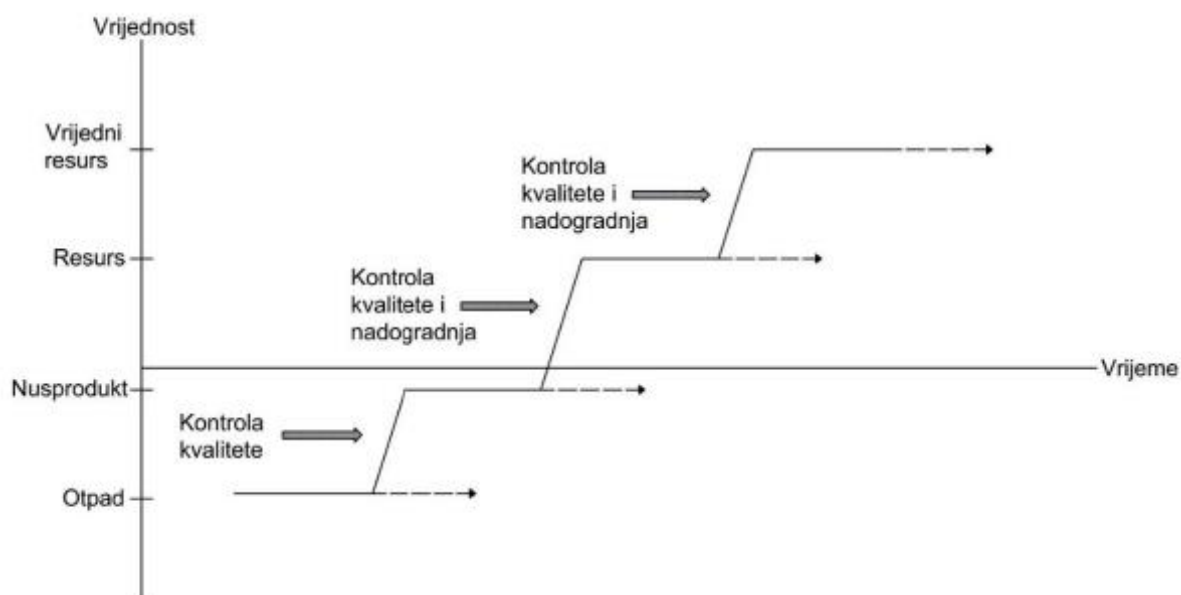
4.5 Postupak ukidanja statusa otpada i mogući problemi vezani uz korištenje mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata

S porastom utjecaja na okoliš općenito i rastućim zakonskim ograničenjima vezanim uz odlaganje otpadnih materijala, raste i zainteresiranost različitih industrija za prihvrat otpadnih materijala i njihovo iskorištavanje. U ovom pogledu građevinska industrija jedna je od najzainteresiranijih za prihvrat otpadnih materijala. Ipak, inovativni građevni proizvodi s ugrađenim otpadnim materijalima još uvijek nailaze na značajne probleme prilikom prelaska s laboratorijskih razina ispitivanja na razinu komercijalnog tržišta i šire primjene.

Inovativni građevni proizvodi s ugrađenom mješavinom otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata moraju zadovoljiti stroge nacionalne i brojne međunarodne zakonske propise povezane sa zaštitom ljudskog zdravlja i okoliša te ispitivanja takvih proizvoda prije konačnog puštanja u redovnu uporabu mogu biti izrazito dugotrajna.

S druge strane, značajnu prepreku u prihvaćanju inovativnih građevnih proizvoda s mješavinom otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata može predstavljati i negativna percepcija javnosti, a koja može biti rezultat nedovoljne informiranosti i educiranosti. Iz tog razloga potrebno je široj zainteresiranoj javnosti predstaviti rezultate provedenog znanstvenog istraživanja u sklopu ovog doktorskog rada.

Shematski prikaz razvoja korištenja otpadnih materijala općenito, odnosno otpadnog tonerskog praha u ovom slučaju, kroz poboljšanja i kontrolu njegove kvalitete dan je na slici 55.



Slika 55 Razvoj procesa korištenja otpadnog materijala kroz poboljšanja kvalitete (Cox et al., 2008)

Dakle, početni otpad uz kontrolu kvalitete i njezinu nadogradnju tijekom vremena, ali i uz neminovno ulaganje određenih ekonomskih sredstava, povećava svoju vrijednost poboljšanjem traženih svojstava te prelazi u kategorije nusprodukta, a potom i resursa ili sirovina s određenom vrijednosti. S uvođenjem odlagališnih poreza, koji se i u Hrvatskoj očekuju u skorije vrijeme, a na osnovi preuzetih obveza prema EU, ovakva praksa dodatno će dobiti na značaju.

Navedeno je u skladu i s važećom nacionalnom zakonskom regulativom, odnosno Pravilnikom o nusproizvodima i ukidanju statusa otpada (NN 117/14). Ovaj pravilnik definira i kriterije za određivanje nusproizvoda (ukidanje statusa otpada) kroz potrebu za postojanjem ugovora o prodaji stvari ili predmeta. Time je po prvi puta omogućeno da otpad nakon što je oporabljen i udovoljava propisanim uvjetima postane proizvod. Pritom se ističe potreba da posebnim propisima nije zabranjena uporaba te stvari ili predmeta te da ona udovoljava specifikaciji budućeg korisnika. Osnovni kriterij za ukidanjem statusa otpada za građevne proizvode, a koji nastaje oporabom, jest njegova prodaja drugoj osobi ili korištenje istog u slučaju da ga koristi osoba koja ga je i oporabila. Dakle, u konkretnom slučaju, osnovni kriterij je postojanje interesa i opravdanosti za korištenjem mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog

karbonata u betonskoj industriji. Pravilnikom je definiran i sadržaj potrebnih potvrda za upis u Očevidnik za ukidanje statusa otpada.

Do danas na razini Europske unije, a i Republike Hrvatske, nije donesen propis kojim bi bili uređeni građevni proizvodi koji sadrže otpad kao sirovinu. Sukladno tome, mogući su različiti načini tumačenja pojedinih odredbi postojeće zakonske regulative, što čini korištenje predmetne mješavine u betonskoj industriji praktički nemogućim. Prijedlog je ovog doktorskog istraživanja da se pristupi izmjenama i dopunama postojeće zakonske regulative, kako bi se izradio pravilnik i/ili smjernice kojima bi se uredila mogućnost korištenja otpadnih materijala u građevnim proizvodima.

5 ZAKLJUČAK

Recikliranje otpadne električne i elektroničke opreme pruža značajne mogućnosti u smislu dovođenja sekundarnih sirovina na tržište i predstavlja izvor željeza, aluminija, bakra, zlata i rijetkih zemnih elemenata, obzirom da je poznato kako električna i elektronička oprema ima visoke zahtjeve za materijalima, posebice rijetkim zemnim elementima i elementima u tragovima.

Koncept kružnog gospodarstva se u velikoj mjeri tretira kao rješenje niza izazova kao što su proizvodnja otpada, nedostatak resursa i održavanje ekonomskih benefita, jer na neki način uravnotežuje ekonomski rast i zaštitu okoliša.

Otpadni tonerski spremnici su komponente različite otpadne elektroničke i električne opreme. Kako sadrže opasne tvari, potrebno ih je sakupljati odvojeno od komunalnog otpada i predati ovlaštenoj tvrtki na zbrinjavanje.

Otpadni tonerski prah koji se koristio u ovom doktorskom radu realan je industrijski uzorak nastao u procesu mehaničke obrade otpadnih tonerskih spremnika u Republici Hrvatskoj. U postupku mehaničke obrade otpadnih tonerskih spremnika dodavan je aditiv (kalcijev karbonat) u omjeru 50:50, kako bi se smanjila eksplozivnost otpadnog tonerskog praha u postupku mehaničke obrade. Kako je mješavina otpadnog tonerskog praha i aditiva, ali i samog otpadnog tonerskog praha, kategorizirana kao opasan otpad zbog parametra otopljenog organskog ugljika (DOC), ovaj je otpad dalje potrebno obraditi u postrojenju za obradu opasnog otpada ili odložiti na odlagalište opasnog otpada. U Republici Hrvatskoj ne postoji takvo odlagalište ni postrojenje koje bi moglo preuzeti ovaj otpad.

Obzirom da je područje istraživanja vrlo usko i specifično, dosad nema značajnih znanstvenih radova. Stoga je kao osnovni cilj ovog dokorskog istraživanja ispitana mogućnost korištenja mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata kao sirovine u inovativnim proizvodima betonske industrije u skladu sa zahtjevima kružnog gospodarstva, čime bi se zaokružio proces recikliranja otpadnih tonerskih spremnika.

Ispitivana je mogućnost korištenja mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata dobivene mehaničkom obradom otpadnih tonerskih spremnika kao zamjena za fini agregat granulacije 0-4 mm u betonu u postotcima od 1, 3, 5 i 10%. Ovim je

istraživanjem dokazano kako je moguće dobiti proizvod s dodanom vrijednosti, otpad je pretvoren u sirovinu, a ujedno se minimiziraju količine koje se obrađuju u postrojenju za opasni otpad.

Provedenim testovima izluživanja na monolitnim uzorcima (*tank test*) i granuliranim uzorcima (*leaching test*) dokazana je inkapsulacija potencijalno opasnih tvari iz mješavine ugradnjom u betonske proizvode.

Provedenim znanstvenim istraživanjem utvrđeno je da se zamjenom agregata u betonu mješavinom otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata postižu zadovoljavajući rezultati s tehničkog i ekološkog aspekta, što predstavlja značajan znanstveni doprinos u području istraživanja. Povećanjem udjela mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata dolazi do smanjenja tlačnih čvrstoća betona, ali ti rezultati zadovoljavaju za klasu betona C20/25, koja je uzeta u istraživanju kao referentna klasa betona. Kao najuspješnija zamjena agregata po pitanju čvrstoća pokazali su se betoni sa 1, 3 i 5% zamjene agregata mješavinom otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata.

Korištenjem analize životnog vijeka proizvoda dodatno je na konkretnom primjeru utvrđeno, kako rezultati provedenog istraživanja upućuju na značajne mogućnosti i opravdanost korištenja mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata u betonskoj industriji s tehničkog, ali i ekološkog stajališta.

Kroz znanstveno istraživanje u ovom doktorskom radu dokazano je kako je moguće koristiti mješavinu otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata u proizvodnji betonskih proizvoda, čime se gotovo u potpunosti zatvara krug recikliranja otpadnih tonerskih spremnika, što i je jedna od temeljnih pretpostavki prelaska na kružno gospodarstvo.

Rezultati ovog istraživanja od posebnog su interesa, kako za tvrtke koje se bave gospodarenjem otpadom odnosno obradom otpadnih tonerskih spremnika, tako i za industriju proizvodnje građevnih materijala sa ciljem smanjenja utjecaja na okoliš zamjenom dijela originalnih sirovina u proizvodnji betona.

LITERATURA

- [1] Alilou, V.K., Teshnehlab, M. Prediction of 28-day compressive strength of concrete on the third day using artificial neural networks. *Int. J. Eng.* 3 (2010) 565–576.
- [2] AniĆ Vućinić, A., Vujević, D., Mujkić, K., Novak, M. Recycling of waste toner in the Republic of Croatia - An environmentally friendly approach. *Chem. Eng. Trans.* 34 (2013), 121–126.
- [3] AniĆ Vućinić, A., Zebić, M. Karakterizacija otpada i njegovo uzorkovanje, in: *Znanstveno-Stručni Skup „Tehnologije Zbrinjavanja Otpada i Zaštite Tla, 2009“*.
- [4] Aprianti, S.E. A huge number of artificial waste material can be supplementary cementitious material (SCM) for concrete production – a review part II. *J. Clean. Prod.* 142 (2017), 4178–4194.
- [5] Armbruster, C., Dekan, G., Hovorka, A. Granulomatous pneumonitis and mediastinal lymphadenopathy due to photocopier toner dust [letter], *Lancet* 348 (1996), 690.
- [6] Awasthi, A.K., Cucchiella, F., D’Adamo, I., Li, J., Rosa, P., Terzi, S., Wei, G., Zeng, X. Modelling the correlations of e-waste quantity with economic increase. *Sci. Total Environ.* 613–614 (2018), 46–53.
- [7] Bai, R., Zhang, L., Liu, Y., Meng, L., Wang, L., Wu, Y., Li, W., Ge, C., Le Guyader, L., Chen, C. Pulmonary responses to printer toner particles in mice after intratracheal instillation. *Toxicol. Lett.* 199 (2010), 288–300.
- [8] Baldé, C.P., Wang, F., Kuehr, R., Huisman, J. *The Global E-waste Monitor 2017: Quantities, Flows, and Resources*, United Nations University, 2017.
- [9] Bamforth, P., Chisholm, D., Gibbs, J., Harrison, T. *Properties of Concrete for use in Eurocode 2: How to optimise the engineering properties of concrete in design to Eurocode 2*, The Concrete Centre, 2008.
- [10] Banar, M., Cokaygil, Z., Ozkan, A. Life cycle assessment of solid waste management options for Eskisehir, Turkey. *Waste Manag.* 29 (2008), 54–62.

- [11] Bazrafshan, Z., Ataefard, M., Nourmohammadian, F. Physicochemical colourants effects on polymeric composites printing toner. *Pigment Resin Technol.* 43 (2014), 245–250.
- [12] Bigum, M., Damgaard, A., Scheutz, C., Christensen, T.H. Environmental impacts and resource losses of incinerating misplaced household special wastes (WEEE, batteries, ink cartridges and cables). *Resour. Conserv. Recycl.* 122 (2017), 251–260.
- [13] Bjegović, D., Serdar, M., Rukavina Jelčić, M., Baričević, A., Pezer, M. Mogućnosti približavanja betonske industrije cirkularnom modelu kroz industrijsku simbiozu. *Građevinski Mater. i Konstr.* 57 (2014), 31–42.
- [14] Cao, J., Chen, Y., Shi, B., Lu, B., Zhang, X., Ye, X., Zhai, G., Zhu, C., Zhou, G. WEEE recycling in Zhejiang Province, China: generation, treatment, and public awareness. *J. Clean. Prod.* 127 (2016), 311–324.
- [15] Cecere, G., Martinelli, A. Drivers of knowledge accumulation in electronic waste management: An analysis of publication data. *Res. Policy* 46 (2017), 925–938.
- [16] Cerić, E. Nafta, procesi i proizvodi, Drugo izdanje, IBC d.o.o. Sarajevo, 2012, Sarajevo.
- [17] Cleary, J. Life cycle assessments of municipal solid waste management systems: A comparative analysis of selected peer-reviewed literature. *Environ. Int.* 35 (2009), 1256–1266.
- [18] Cox, M., Janssen-Jurkovičova, M., Nugteren, H. *Combustion Residues*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2008, United Kingdom.
- [19] Cui, J., Forssberg, E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. *J. Hazard. Mater.* 99 (2003), 243–263.
- [20] de Brito, J., Saikia, N. *Recycled Aggregate in Concrete*, Bentham Science Publishers, Green Energy and Technology. Springer London, 2013, United Kingdom.
- [21] Dong, L., Huang, Z., Ruan, J., Zhu, J., Huang, J., Huang, M., Kong, S., Zhang, T. Pyrolysis Routine of Organics and Parameter Optimization of Vacuum Gasification for

Recovering Hazardous Waste Toner. ACS Sustain. Chem. Eng. 5 (2017), 10038–10045.

[22] Essawy, A.I., Saleh, A.M.M., Zaky, M.T., Farag, R.K., Ragab, A.A. Environmentally friendly road construction. Egypt. J. Pet. 22 (2013), 189–198.

[23] ETIRA European Toner and Inkjet Remanufacturers' Association, 2017. Activity Report 2017-2018. Dostupno na: <http://www.etira.org/cartridge-remanufacturing/key-facts/> (pristupljeno dana: 11.10.2017.)

[24] Europska Komisija. Zatvaranje kruga - akcijski plan EU-a za kružno gospodarstvo COM (2015) 614, Brussels.

[25] Europska Komisija, 2014. Frequently Asked Questions on Directive 2012/19/EU on Waste Electrical and Electronic Equipment.

[26] Europski Parlament, 2012. Direktiva 2012/19/EU o otpadnoj električnoj i elektroničkoj opremi (OEEO). Službeni List Europske unije, L 197/38, 24.7.2012., Brussels.

[27] Europski Parlament, 2008. Direktiva 2008/98/EZ o otpadu i stavljanju izvan snage određenih direktiva. Službeni List Europske unije, L 312/3, 22.11.2008., Brussels.

[28] Eurostat, 2018. Waste statistics - electrical and electronic equipment - Statistics Explained. Dostupno na: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Waste_statistics_-_electrical_and_electronic_equipment (pristupljeno dana 8.01.2019).

[29] Eurostat, 2017. Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) - Eurostat. Dostupno na: <http://ec.europa.eu/eurostat/web/waste/key-waste-streams/weee> (pristupljeno dana 3.10.2017).

[30] Eweed, K.M. Polymeric Additives Effect on Mechanical Properties for Bitumen Based Composites. Eng. Technol. J. 29 (2011), 2501–2519.

[31] Ewers, U., Nowak, D. Health hazards caused by emissions of laser printers and copiers. Gefahrstoffe-Reinhalt. Luft 66 (2006), 203–210.

- [32] Fink, J.K. Chapter 20 - Toners, in: *Reactive Polymers Fundamentals and Applications*. Elsevier, 2013, pp. 475–481.
- [33] Finnveden, G. Methodological aspects of life cycle assessment of integrated solid waste management systems. *Resour. Conserv. Recycl.* 26 (1999), 173–187.
- [34] Gallardo, M., Romero, P., Sanchez-Q.uevedo, M., Lopez-Caballero, J. Siderosilicosis due to photocopier toner dust. *Lancet* 344 (1994), 412–413.
- [35] Geisendorf, S., Pietrulla, F. The circular economy and circular economic concepts- a literature analysis and redefinition. *Thunderbird Int. Bus. Rev.* 1–12 (2017).
- [36] GMC Concrete Ltd. Consistency Class. Dostupno na: http://gmconcrete.co.uk/?page_id=598 (pristupljeno dana 15.01.2019).
- [37] Gminski, R., Decker, K., Heinz, C., Seidel, A., Konczol, M., Goldenberg, E., Grobety, B., Ebner, W., Giere, R., Mersch-Sundermann, V. Genotoxic Effects of Three Selected Black Toner Powders and Their Dimethyl Sulfoxide Extracts in Cultured Human Epithelial A549 Lung Cells In Vitro. *Environ. Mol. Mutagen.* 52 (2011), 296–309.
- [38] Grad Zadar. Gospodarenje otpadom - Hijerarhija otpada. Dostupno na: http://www.zatostovolimzadar.hr/gospodarenje_otpadom02.php (pristupljeno dana 4.02.2019).
- [39] Gregory, P. *Chemistry and Technology of Printing and Imaging Systems*. Chapman&Hall, 1996.
- [40] Gukov, I. *Betonske konstrukcije I.*, Tehničko veleučilište u Zagrebu, 2017, Zagreb.
- [41] Gukov, I. *Granična stanja nosivosti betonskih konstrukcija*, Tehničko veleučilište u Zagrebu, 2011.
- [42] Heacock, M., Kelly, C.B., Asante, K.A., Birnbaum, L.S., Bergman, Å.L., Bruné, M.-N., Buka, I., Carpenter, D.O., Chen, A., Huo, X., Kamel, M., Landrigan, P.J., Magalini, F., Diaz-Barriga, F., Neira, M., Omar, M., Pascale, A., Ruchirawat, M., Sly, L., Sly, P.D., Van den Berg, M., Suk, W.A. E-Waste and Harm to Vulnerable Populations: A Growing Global Problem. *Environ. Health Perspect.* 124 (2015), 550–554.

- [43] Her-Yung, W., A study of the engineering properties of waste LCD glass applied to controlled low strength materials concrete. *Constr. Build. Mater.* 23 (2009), 2127–2131.
- [44] Herak-Marović, V. *Betonske Konstrukcije I.* Sveučilište u Splitu Fakultet građevinarstva, arhitekture i geodezije, 2007.
- [45] Hong, J., Li, X., Zhaojie, C. Life cycle assessment of four municipal solid waste management scenarios in China. *Waste Manag.* 30 (2010), 2362–2369.
- [46] Hrvatska agencija za okoliš i prirodu. Pregled podataka za posebne kategorije otpada za razdoblje od 2008. do 2015. godine, Zagreb, 2016.
- [47] Hrvatski zavod za norme, 2012. HRN EN 12390-1:2012 – 1. dio: Oblik, dimenzije i drugi zahtjevi za uzorke i kalupe.
- [48] Hrvatski zavod za norme, 2010. HRN EN 12390-6:2009 Ispitivanje očvrsluoga betona - 6.dio: Vlačna čvrstoća cijepanjem ispitnih uzoraka.
- [49] Hrvatski zavod za norme, 2009a. HRN EN 12390-2:2009 Ispitivanje očvrsluoga betona - 2.dio: Izrada i njega ispitnih uzoraka za ispitivanje čvrstoća.
- [50] Hrvatski zavod za norme, 2009b. HRN EN 12350-2:2009 Ispitivanje svježega betona - 2. dio: Ispitivanje slijeganjem.
- [51] Hrvatski zavod za norme, 2009c. HRN EN 12350-7:2009 Ispitivanje svježega betona - 7. dio: Sadržaj pora - Tlačne metode.
- [52] Hrvatski zavod za norme, 2009d. HRN EN 12390-3:2009 Ispitivanje očvrsluoga betona - 3.dio: Tlačna čvrstoća ispitnih uzoraka.
- [53] Hrvatski zavod za norme, 2006. HRN EN 206-1:2006 Beton - 1. dio: Specifikacije, svojstva, proizvodnja i sukladnost.
- [54] Hrvatski zavod za norme, 2005. HRN EN 12457-2:2005 Karakterizacija otpada – Izluživanje – Provjera izluživanja znatoga otpadnog materijala i muljeva – 2. dio: Jednostupanjski postupak kod omjera tekuće-čvrsto od 10 l/kg za materijale s veličinom čestica manjom od 4 mm (sa smanjenjem).

- [55] Hrvatski zavod za norme, 2000. HRN EN 12350-6:2000 Ispitivanje svježega betona - 6. dio: Gustoća.
- [56] Immark AG, 2013. Mikroskopie Toner/Calcit Gemisch. Regensdorf, Germany.
- [57] Jawahir, I.S., Bradley, R. Technological Elements of Circular Economy and the Principles of 6R-Based Closed-loop Material Flow in Sustainable Manufacturing. *Procedia CIRP* 40 (2016), 103–108.
- [58] Joint Research Center. International Reference Life Cycle Data System (ILCD) handbook - General guide for Life Cycle Assessment - Detailed guidance, European Union, Italy, 2010.
- [59] Jujun, R., Li, J., Xu, Z. An environmental friendly recovery production line of waste toner cartridges. *J. Hazard. Mater.* 185 (2011), 696–702.
- [60] Jujun, R., Xu, Z. A new model of repulsive force in eddy current separation for recovering waste toner cartridges. *J. Hazard. Mater.* 192 (2011), 307–313.
- [61] Juričić, M., Wurth, D., Gukov, I. Procjena tlačne čvrstoće betona. *Polytech. Des.* 1 (2013).
- [62] Kagi, N., Fujii, S., Horiba, Y., Namiki, N., Ohtani, Y., Emi, H., Tamura, H., Kim, Y.S. Indoor air quality for chemical and ultrafine particle contaminants from printers. *Build. Environ.* 42 (2007), 1949–1954.
- [63] Khatri, M., Bello, D., Pal, A.K., Cohen, J.M., Woskie, S., Gassert, T., Lan, J., Gu, A.Z., Demokritou, P., Gaines, P. Evaluation of cytotoxic, genotoxic and inflammatory responses of nanoparticles from photocopiers in three human cell lines. *Part. Fibre Toxicol.* 10 (2013), 42.
- [64] Kirchherr, J., Reike, D., Hekkert, M. Conceptualizing the circular economy: An analysis of 114 definitions. *Resour. Conserv. Recycl.* 127 (2017), 221–232.
- [65] Kišić, K., 2015. Analiza pridobivanja i preradbe nafte i plina u Hrvatskoj od 2000. do 2013. godine. Sveučilište u Zagrebu Rudarsko-geološko-naftni fakultet.

- [66] Kitajima, T., Sawanishi, H., Taguchi, M., Torihara, K., Honma, O., Mishima, N. A Proposal on a Resource Efficiency Index for EEE. *Procedia CIRP* 26 (2015), 607–611.
- [67] Kitamura, H., Terunuma, N., Kurosaki, S., Hata, K., Ide, R., Kuga, H., Kakiuchi, N., Masuda, M., Totsuzaki, T., Osato, a, Uchino, B., Kitahara, K., Iwasaki, a, Yoshizumi, K., Morimoto, Y., Kasai, H., Murase, T., Higashi, T. Cross-sectional study on respiratory effect of toner-exposed work in manufacturing plants, Japan: pulmonary function, blood cells, and biochemical markers. *Hum. Exp. Toxicol.* 28 (2009), 331–338.
- [68] Kleinsorge, E.C., Erben, M., Galan, M.G., Barison, C., Gonsebatt, M.E., Simoniello, M.F. Assessment of oxidative status and genotoxicity in photocopier operators: a pilot study. *Biomarkers* 16 (2011), 642–648.
- [69] Kojima, T., Elliott, J.A. Effect of silica nanoparticles on the bulk flow properties of fine cohesive powders. *Chem. Eng. Sci.* 101 (2013), 315–328.
- [70] Könczöl, M., Weiß, A., Gminski, R., Merfort, I., Mersch-Sundermann, V. Oxidative stress and inflammatory response to printer toner particles in human epithelial A549 lung cells. *Toxicol. Lett.* 216 (2013), 171–180.
- [71] Koseki, H. Study and Countermeasure of Hazard of Dust Explosion of Various Toner Cartridges. *Procedia Eng.* 84 (2014), 273–279.
- [72] Koseki, H., Iwata, Y., Lim, W. Study on Hazard of Toner Cartridge at Recycle Facilities. *Int. J. Saf.* 11 (2012), 15–18.
- [73] Kumar, A., Holuszko, M., Espinosa, D.C.R. E-waste: An overview on generation, collection, legislation and recycling practices. *Resour. Conserv. Recycl.* 122 (2017), 32–42.
- [74] Kumar, U., Gaikwad, V., Sahajwalla, V. Transformation of waste toner to iron using E-waste plastics as a carbon resource. *J. Clean. Prod.* 192 (2018), 244–251.
- [75] Li, X.L., Fan, L., Xie, H.Y., Wang, J.W. A Study on Explosion Characteristics of Toner Powder. *Adv. Mater. Res.* 508 (2012), 122–126.

- [76] Li, Y., Mao, J., Xie, H., Li, J. Heat-treatment recycling of waste toner and its applications in lithium ion batteries. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 20 (2018), 361–368.
- [77] Lieder, M., Rashid, A. Towards circular economy implementation: a comprehensive review in context of manufacturing industry. *J. Clean. Prod.* 115 (2016), 36–51.
- [78] Lin, K.-L., Chang, W.-K., Chang, T.-C., Lee, C.-H., Lin, C.-H. Recycling thin film transistor liquid crystal display (TFT-LCD) waste glass produced as glass–ceramics. *J. Clean. Prod.* 17 (2009), 1499–1503.
- [79] Lin, K.L. Use of thin film transistor liquid crystal display (TFT-LCD) waste glass in the production of ceramic tiles. *J. Hazard. Mater.* 148 (2007), 91–97.
- [80] Magistri, M., Recchi, P., Bravo, A. Parameters Influencing The Leachability Of Antimony From Hardened Concrete. *13th Int. Congr. Chem. Cem.* (2011) 1–7.
- [81] Majcen, I., 2010. *Proizvodnja betona - recikliranje*. Sveučilište u Zagrebu Geotehnički fakultet.
- [82] Martin, J., Bello, D., Bunker, K., Shafer, M., Christiani, D., Woskie, S., Demokritou, P. Occupational exposure to nanoparticles at commercial photocopy centers. *J. Hazard. Mater.* 298 (2015), 351–360.
- [83] Matošević, M., 2009. *Utjecaj ekstremnih nanosa Electroinka na gamut kolorne reprodukcije*. Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet.
- [84] Mikulić, D., Gabrijel, I., Trubić, A.H., Uzelac, S. Analiza pora u betonu - Međulaboratorijska ispitivanja. *Gradevinar* 59 (2007), 387–393.
- [85] Milanović, Z., Sinčić, D. *Mehanička obrada čvrstog otpada*. Donji Kraljevec: Tehnix, 2018.
- [86] Moock Environmental Solutions Ltd., 2018. Premium pigments from leftover toner Recycling. Dostupno na: <https://www.therecycler.com/posts/premium-pigments-from-leftover-toner/> (pristupljeno dana 25.04.2018).

- [87] MSD Hrvatska, 2014. MSD priručnik dijagnostike i terapije: Hipersenzitivni pneumonitis Dostupno na: <http://www.msd-prirucnici.placebo.hr/msd-prirucnik/pulmologija/intersticijske-bolesti-pluca/hipersenzitivni-pneumonitis> (pristupljeno dana 4.10.2017).
- [88] Mujkić, I., 2018. Obnova i recikliranje otpadnih tonerskih spremnika. Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje.
- [89] Nakić, D., 2017. Use of sewage sludge in concrete industry. Sveučilište u Zagrebu Građevinski fakultet.
- [90] Nakić, D., Vouk, D., Donattelo, S., Anić Vučinić, A. Environmental impact of sewage sludge ash. Eng. Rev. 37 (2017), 222–234.
- [91] Naletilić, D., 2010. Utjecaj temperature i strukture tiskovne podloge na transfer Electroinka. Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet.
- [92] Nekić, J., 2017. Plan kvalitete kod izvođenja betonskih radova. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku Građevinski fakultet.
- [93] Neville, A.M. Properties of concrete. Pearson Education Limited, Essex, United Kingdom, 2011.
- [94] Newlands, M.D., Csetenyi, L.J., Zheng, L., 2012. Coloured Construction Compositions. WO/2012/131497.
- [95] Ngo, C.V., Chun, D.M. Laser Printing of Superhydrophobic Patterns from Mixtures of Hydrophobic Silica Nanoparticles and Toner Powder. Sci. Rep. 6 (2016), 1–9.
- [96] Nifuku, M., Tsujita, H., Fujino, K., Takaichi, K., Barre, C., Hatori, M., Fujiwara, S., Horiguchi, S., Paya, E. A study on the ignition characteristics for dust explosion of industrial wastes. J. Electrostat. 63 (2005), 455–462.
- [97] Ogrutan, P. Are there any environmentally friendly printing principles? Environmental issues linked to document printing. ECOTERRA - J. Environ. Res. Prot. 12 (2015), 100–107.

- [98] Pacheco-Torgal, Delgado, A.V., Ding, G.K.C., Rønning, A., Brekke, A., Santos, C.G., Baldo, G.L., Cesarei, G., Minestrini, S., Bovea, M.D., Ibáñez-Forés, V., Agustí-Juan, I., Basu, S., Bidanda, B., Uttam, K., Balfors, B., Habert, G. Life cycle assessment (LCA), eco-labelling and case studies, in: *Eco-Efficient Construction and Building Materials*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, United Kingdom, 2014.
- [99] Paić, H., 2015. *Tvornička kontrola kvalitete građevnih proizvoda*. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku Građevinski fakultet.
- [100] Patronov, G., Tonchev, D. Waste toners and cartridges - utilization option. *Int. Sci. J. Environ. Sci.* 38 (2011), 191–196.
- [101] Pavić, V., 2009. *Analiza strukture elektrofotografskih otisaka metodom mikroskopske topografije*. Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet.
- [102] Pirela, S.V., Martin, J., Bello, D., Demokritou, P. Nanoparticle exposures from nano-enabled toner-based printing equipment and human health: state of science and future research needs. *Crit. Rev. Toxicol.* 47 (2017), 678–704.
- [103] Narodne novine. Pravilnik o katalogu otpada 90/2015.
- [104] Narodne novine. Pravilnik o načinima i uvjetima odlaganja otpada kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada 114/2018.
- [105] Narodne novine. Pravilnik o nusproizvodima i ukidanju statusa otpada 117/2014.
- [106] Premur, V., 2016. *Mišljenje s analizom sustava gospodarenja EE otpadom te mjere za poboljšanje sustava*. Sveučilište u Zagrebu Geotehnički fakultet.
- [107] Radić, J., 2006. *Betonske konstrukcije: priručnik*. Hrvatska sveučilišna naklada.
- [108] Radmilo, I., 2014. *Laki beton*. Sveučilište u Splitu Fakultet građevinarstva, arhitekture i geodezije.
- [109] Rema, D.M., Stephen, L., Mini, M.I. Toner Modified Bitumen-A better method of disposal of spent toner. *Int. J. Eng. Res. Dev.* 10 (2014), 67–72.

- [110] Rohr, U., Baur, R., Macholdt, H.-T., 2003. Colorants for Digital Printing: A Challenge for Development, in: DPP2003: IS&Ts International Conference on Digital Production Printing and Industrial Applications Colorants. Frankfurt, Germany.
- [111] Ruan, J., Dong, L., Huang, J., Huang, Z., Huang, K., Dong, H., Zhang, T., Qiu, R. Vacuum-Gasification-Condensation of Waste Toner To Produce Industrial Chemicals and Nanomaterials. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017), 4923–4929.
- [112] Sahin, C., Sever, C., Kulahci, Y. An Unusual Burn Caused By Toner Powder, *J. Burn Care Res.* 34 (2013).
- [113] Sauvé, S., Bernard, S., Sloan, P. Environmental sciences, sustainable development and circular economy: Alternative concepts for trans-disciplinary research. *Environ. Dev.* 17 (2016), 48–56.
- [114] Sepperumal, U., Selvanayagam, S., Markandan, M. Utilization of toner waste black powder for bacterial growth. *J. Microbiol. Biotechnol. Res.* 4 (2014), 28–30.
- [115] Shi, P., Wang, Y., Hu, X., Duan, M., Wang, X. Recycle of oil waste via hydrophobic sponge prepared from toner waste. *J. Hazard. Mater.* 360 (2018), 615–622.
- [116] Singh, J., Ordoñez, I. Resource recovery from post-consumer waste: important lessons for the upcoming circular economy. *J. Clean. Prod.* 134 (2016), 342–353.
- [117] Slagstad, H., Brattebø, H. LCA for household waste management when planning a new urban settlement. *Waste Manag.* 32 (2012), 1482–1490.
- [118] Solaimanian, M., Kennedy, T.W., McGennis, R.B., 1997. Use of Waste Toner in Asphaltic Concrete. University of Texas.
- [119] Solaimanian, M., Kennedy, T.W., Tripathi, Rakesh. Performance Characteristics of Asphalt Binders and Mixtures Modified by Waste Toner. *Transp. Res. Rec.* 1638 (1998), 120–128.
- [120] Stelting, H. Illness through toner - Experiences with a nanopathology. *Umweltmed Forsch Prax* 11 (2006), 329–337.

- [121] Sugiyama, T., Takahashi, S., Honda, M., Sakai, E. Current State of the JSCE Standard on Test Method for Leaching of Trace Elements from Hardened Concrete. In: *Sustain. Constr. Mater. Technol.* (2007) 197–203.
- [122] Suhendro, B. Toward green concrete for better sustainable environment. *Procedia Eng.* 95 (2014), 305–320.
- [123] Tansel, B. From electronic consumer products to e-wastes: Global outlook, waste quantities, recycling challenges. *Environ. Int.* 98 (2017), 35–45.
- [124] Tanskanen, P. Management and recycling of electronic waste. *Acta Mater.* 61 (2013), 1001–1011.
- [125] Tencati, J.R., Novey, H.S. Hypersensitivity Angiitis Caused by Fumes from Heat-Activated Photocopy Paper. *Ann. Intern. Med.* 98 (1983), 320.
- [126] The Recycler, 2018. Toner market to continue growth. Dostupno na: <https://www.therecycler.com/posts/toner-market-to-continue-growth/> (pristupljeno dana 25.04.2018).
- [127] Theegarten, D., Boukercha, S., Philippou, S., Anhenn, O. Submesothelial deposition of carbon nanoparticles after toner exposition: Case report. *Diagn. Pathol.* 5 (2010), 77.
- [128] Transperancy Market Research, 2014. Printing Toners Market: Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, Forecast 2014 – 2020. Dostupno na: <http://www.transperancymarketresearch.com/printing-toner-market.html> (pristupljeno dana 9.03.2017).
- [129] Tripathi, R., Picket, K.W., Solaimanian, M., Kennedy, T.W., 2000. Toner - modified asphalt compositions. Patent Number 6113681. United States of America.
- [130] Trzcinska, B.M. Classification of Black Powder Toners on the Basis of Integrated Analytical Information Provided by Fourier Transform Infrared Spectrometry and X-Ray Fluorescence Spectrometry. *J. Forensic Sci.* 51 (2006), 919–924.
- [131] Ukrainczyk, V. Beton. ALCOR, Zagreb, 1994.

- [132] Unger, N., Beigl, P., Höggerl, G., Salhofer, S. The greenhouse gas benefit of recycling waste electrical and electronic equipment above the legal minimum requirement: An Austrian LCA case study. *J. Clean. Prod.* 164 (2017), 1635–1644.
- [133] University of Edinburgh, 2010. Photocopiers and Laser Printers Health Hazards.
- [134] Valderrama, C., Granados, R., Cortina, J.L., Gasol, C.M., Guillem, M., Josa, A. Comparative LCA of sewage sludge valorisation as both fuel and raw material substitute in clinker production. *J. Clean. Prod.* 51 (2013), 205–213.
- [135] van der Sloot, H. a, van Zomeren, A., Meeussen, J., Hoede, D., Rietra, R., Stenger, R., Lang, T., Schneider, M., Spanka, G., Stoltenberg-Hansson, E., Lerat, A., Dath, P. Environmental Criteria for Cement Based Products, Energy research centre of the Netherlands, 2011.
- [136] van der Sloot, H.A., Dijkstra, J.J. Development of horizontally standardized leaching test for construction materials: A material based or release approach?, ECN, Netherlands, 2004.
- [137] Vignesh, R.V. Optimization of Hybrid Black Toner Synthesis from Waste Toner. *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.* 4 (2015), 222–227.
- [138] Wang, H.-Y. A study of the effects of LCD glass sand on the properties of concrete. *Waste Manag.* 29 (2009), 335–341.
- [139] Wang, H.Y., Huang, W.L. Durability of self-consolidating concrete using waste LCD glass. *Constr. Build. Mater.* 24 (2010), 1008–1013.
- [140] Waugh, R., Symington, H., Parker, D., Kling, M., Zotz, F. Study on the implementation of product design requirements set out in Article 4 of the WEEE Directive: The case of re-usability of printer cartridges. European Union, Brussels, 2018.
- [141] Wensing, M., Schripp, T., Uhde, E., Salthammer, T. Ultra-fine particles release from hardcopy devices: Sources, real-room measurements and efficiency of filter accessories. *Sci. Total Environ.* 407 (2008), 418–427.
- [142] Wieriks, J. Photocopier toner dust and lung disease. *Lancet* 348 (1996), 1518.

- [143] Winans, K., Kendall, A., Deng, H. The history and current applications of the circular economy concept. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 68 (2017), 825–833.
- [144] Yanagi, N., Kitamura, H., Mizuno, M., Hata, K., Uchiyama, T., Kuga, H., Matsushita, T., Kurosaki, S., Uehara, M., Ogami, A., Higashi, T. A 4-years follow-up cohort study of the respiratory functions in toner-handling workers. *Saf. Health Work* 5 (2014), 222–226.
- [145] Yassi, A., Warrington, R.J. Allergic eye reaction to photocopier chemicals. *J. Occup. Med.* 30 (1988), 457–458.
- [146] Yildirim, Y., Hazlett, D., Davio, R. Toner-modified asphalt demonstration projects. *Resour. Conserv. Recycl.* 42 (2004), 295–308.
- [147] Yordanova, D., Angelova, S., Dombalov, I. Utilisation Options for Waste Toner Powder. *J. Environ. Sci.* 3.(2014).
- [148] Zbicinski, I., Stavenuiter, J. *Product Design and Life Cycle Assessment*. The Baltic University Press, Uppsala, Sweden, 2006.
- [149] Zeng, X., Yang, C., Chiang, J.F., Li, J. Innovating e-waste management: From macroscopic to microscopic scales. *Sci. Total Environ.* 575 (2017), 1–5.
- [150] Zhang, S., Ding, Y., Liu, B., Chang, C. Supply and demand of some critical metals and present status of their recycling in WEEE. *Waste Manag.* 65 (2017), 113–127.
- [151] Zhao, W., der Voet, E. van, Zhang, Y., Huppel, G. Life cycle assessment of municipal solid waste management with regard to greenhouse gas emissions: Case study of Tianjin, China. *Sci. Total Environ.* 407 (2009), 1517–1526.
- [152] Zheng, J., Jujun, R., Dong, L., Zhang, T., Huang, M., Xu, Z. Hollow Aluminum Particle in Eddy Current Separation of Recovering Waste Toner Cartridges. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017), 161–167.

PRIVITCI

Privitak 1 - Rezultati ispitivanja izluživanja iz monolitnih uzoraka morta

Tablica 25 Rezultati ispitivanja izluživanja iz monolitnih uzoraka morta (L/S = 50 l/m²) s različitim udjelima mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata – 2. dan

Parametar	Jedinica	Oznaka uzorka (udio mješavine)				
		TO	T1	T3	T5	T10
F ⁻	mg/L	0,23	0,32	0,24	0,25	0,28
TDS	mg/L	269	255	257	255	253
DOC	mg/L	1,849	5,338	3,418	3,737	4,329
Cl ⁻	mg/L	11,8	9,7	10	11,6	9,7
SO ₄ ²⁻	mg/L	47	48	48	48	40
Cu	mg/L	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02
Zn	mg/L	0,04	0,168	0,009	0,014	0,005
Pb	µg/L	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Cd	µg/L	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Ni	µg/L	0,65	0,4	1	0,27	0,47
Se	µg/L	0,405	0,291	0,211	0,21	<DL
As	µg/L	0,04	0,049	<DL	<DL	<DL
Cr	mg/L	<DL	<DL	<DL	0,006	0,003
Ba	mg/L	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Mo	mg/L	0,115	0,122	0,101	0,102	0,092
Hg	µg/L	0,672	1,58	0,966	1,137	0,684

Tablica 26 Rezultati ispitivanja izluživanja iz monolitnih uzoraka morta ($L/S = 50 \text{ l/m}^2$) s različitim udjelima mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata – 6. dan

Parametar	Jedinica	Oznaka uzorka (udio mješavine)				
		TO	T1	T3	T5	T10
F ⁻	mg/L	0,68	0,43	0,74	0,61	0,83
TDS	mg/L	227	225	230	234	215
DOC	mg/L	0,782	0,805	1,086	1,426	1,594
Cl ⁻	mg/L	11,6	7	7,2	10,5	13,1
SO ₄ ²⁻	mg/L	42	42	40	41	38
Cu	mg/L	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Zn	mg/L	0,035	0,049	0,036	0,028	0,035
Pb	µg/L	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Cd	µg/L	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Ni	µg/L	1,97	0,92	0,66	0,5	0,5
Se	µg/L	0,257	0,304	0,449	0,383	0,35
As	µg/L	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Cr	mg/L	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Ba	mg/L	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Mo	mg/L	0,066	0,148	0,103	0,099	0,094
Hg	µg/L	<DL	0,705	0,586	0,741	0,429

Tablica 27 Rezultati ispitivanja izluživanja iz monolitnih uzoraka morta ($L/S = 50 \text{ l/m}^2$) s različitim udjelima mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata – 23. dan

Parametar	Jedinica	Oznaka uzorka (udio mješavine)				
		TO	T1	T3	T5	T10
F ⁻	mg/L	0,43	0,56	0,39	0,34	0,32
TDS	mg/L	192,5	197,9	201	199,4	196,5
DOC	mg/L	0,717	1,068	1,136	1,448	1,27
Cl ⁻	mg/L	12	11,9	11,7	12,7	11,3
SO ₄ ²⁻	mg/L	40	38	39	38	36
Cu	mg/L	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Zn	mg/L	0,026	0,028	0,012	0,002	<DL
Pb	µg/L	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Cd	µg/L	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Ni	µg/L	0,44	0,82	0,59	0,47	0,59
Se	µg/L	1,154	1,102	0,863	1,179	1,208
As	µg/L	0,847	0,705	0,704	0,644	0,064
Cr	mg/L	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Ba	mg/L	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Mo	mg/L	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Hg	µg/L	0,37	0,517	0,23	0,704	0,24

Tablica 28 Rezultati ispitivanja izluživanja iz monolitnih uzoraka morta ($L/S = 50 \text{ l/m}^2$) s različitim udjelima mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata – 56. dan

Parametar	Jedinica	Oznaka uzorka (udio mješavine)				
		TO	T1	T3	T5	T10
F⁻	mg/L	0,13	0,27	<DL	0,23	0,19
TDS	mg/L	190,6	214	192,8	209	215
DOC	mg/L	0,374	1,481	0,737	1,399	1,08
Cl⁻	mg/L	11,1	14,9	12	13,2	13,3
SO₄²⁻	mg/L	37	50	43	38	38
Cu	mg/L	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Zn	mg/L	0,094	0,087	0,029	0,039	0,061
Pb	µg/L	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Cd	µg/L	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Ni	µg/L	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Se	µg/L	0,972	1,212	0,859	1,029	0,993
As	µg/L	0,061	0,212	0,103	<DL	0,217
Cr	mg/L	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Ba	mg/L	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Mo	mg/L	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Hg	µg/L	<DL	0,231	0,198	<DL	<DL

ŽIVOTOPIS AUTORA S OBJAVLJENIM RADOVIMA

Ivana Melnjak rođena je 17. listopada 1986. godine u Varaždinu. Godine 2005. upisuje sveučilišni preddiplomski studij Geoinženjerstvo na Geotehničkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, koji završava 2008. godine obranom završnog rada „Hidrauličke karakteristike zdenaca - primjer crpilišta Delovi“ pod mentorstvom profesora emeritusa Božidara Biondića. Iste godine upisuje diplomski studij Geoinženjerstva, smjer Hidrotehnika, na kojem je diplomirala 2010. godine s diplomskim radom „Mogućnosti organizacije javne vodoopskrbe na malim jadranskim otocima – primjer otoka Suska“ izrađen pod mentorstvom prof.dr.sc. Ranka Biondića. Za svoj diplomski rad dobila je Godišnju nagradu Hrvatskih voda za najbolji diplomski rad iz drugih područja koja se odnose na vodno gospodarstvo za 2010.godinu.

Od 2013. godine je asistentica na Geotehničkom fakultetu, gdje je suradnica na kolegijima na preddiplomskom studiju „Osnove gospodarenja otpadom“, „Emisije i imisije u okoliš“ i „Osnove zaštite zraka“ te na kolegijima na diplomskom studiju „Gospodarenje otpadom“, „Mehanizmi upravljanja okolišem“, „Procjena rizika po okoliš“ te „Primijenjena zaštita okoliša“. Kao neposredni voditelj sudjelovala je u izradi šest završnih radova.

Autorica je i koautorica nekoliko znanstvenih i stručnih radova iz područja inženjerstva okoliša.

Radovi u časopisima

1. Melnjak, Ivana; Anić Vučinić, Aleksandra; Radetić, Lucija; Grčić, Ivana. Waste toner powder in concrete industry: An approach towards circular economy. // Environmental Engineering and Management Journal, (2019).
2. Premur, Vitomir; Anić Vučinić, Aleksandra; Melnjak, Ivana; Radetić, Lucija. Reuse of the Recycled Nonmetallic Fraction from Waste Printed Circuit Boards in Pavement Industry. // Environmental Engineering and Management Journal, 17 (2018) 11; 2719-2729.
3. Radetić, Elizabeta; Radetić, Lucija; Melnjak, Ivana; Grčić, Ivana. Fotokatalitička oksidacija tragova herbicida u zraku. // Inženjerstvo okoliša, 5 (2018.) 1-2; 17-25.

4. Anić Vučinić, Aleksandra; Krišto, Lana; Melnjak, Ivana; Radetić, Lucija. Uloga procjene utjecaja zahvata na okoliš u prenamjeni eksploatacijskih polja. // Inženjerstvo okoliša, 4 (2017.) 2; 115-119.
5. Radetić, Luka; Vujević, Dinko; Premur, Vitomir; Melnjak, Ivana; Anić Vučinić, Aleksandra. The assessment of air emissions increase due to the collection of municipal solid waste with old collection vehicles – a case study of Ludbreg (Croatia). // Waste management & research, 34 (2016.) 10; 1047-1053.
6. Anić Vučinić, Aleksandra; Vujević, Dinko; Premur, Vitomir; Melnjak, Ivana; Canjuga, Dario. Zbrinjavanje nemetalne komponente tiskanih pločica. // Inženjerstvo okoliša, 1 (2014.) 2; 67-76.

Znanstveni radovi u zbornicima skupova

1. Anić Vučinić, Aleksandra; Šimunić, Snježana.; Grčić, Ivana; Melnjak, Ivana; Radetić, Lucija Possibility of recycling of waste LCD residues in concrete industry. // NAXOS 2018 – Proceedings; Naxos, Grčka, 2018. 1-2.
2. Grčić, Ivana; Melnjak, Ivana; Radetić, Lucija; Premur, Vitomir; Anić Vučinić, Aleksandra. Predictive Models for Environmental Pollutants Degradation by Solar Photocatalysis in Flat-Plate Reactors. // New Technologies in Water Sector - Conference Proceedings / Feierabend, Marina; Novytska, Olha; Vouk, Dražen; Šabić, Monika (ur.). Zagreb: IWA the International Water Association, 2018. 317-324.
3. Anić Vučinić, Aleksandra; Melnjak, Ivana; Radetić, Lucija. The possibility of waste toner recycling in construction industry - example of circular economy. // ISWA World Congress 2016 / Stanisavljević, Nemanja; Fellner, J.; Hossain, S; Levis, J.W. (ur.). Novi Sad: University of Novi Sad, 2016. 776-788.
4. Anić Vučinić, Aleksandra; Tolj, Jasmina; Melnjak, Ivana; Fundurulja, Lana; Pavelić, Imelda. Educiranost studentske populacije u području gospodarenja otpadom. // Zbornik radova XIII. Međunarodni simpozij gospodarenje otpadom Zagreb (elektronička publikacija) / Anić Vučinić, Aleksandra (ur.). Zagreb: Sveučilište u Zagrebu Geotehnički fakultet, 2014. 73-84.
5. Anić Vučinić, Aleksandra; Vujević, Dinko; Premur, Vitomir; Melnjak, Ivana; Canjuga, Dario. Zbrinjavanje nemetalne komponente tiskanih pločica. // Zbornik radova (elektronička publikacija), XIII. Međunarodni simpozij gospodarenje

- otpadom Zagreb 2014. / Anić Vučinić, Aleksandra (ur.). Zagreb: Geotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2015. 356-370.
6. Anić Vučinić, Aleksandra; Vujević, Dinko; Premur, Vitomir; Melnjak, Ivana. Obrada procjednih voda biljnim uređajem u laboratorijskom mjerilu. // Zbornik radova (elektronička publikacija), XIII. Međunarodni simpozij gospodarenje otpadom Zagreb 2014. / Anić Vučinić, Aleksandra (ur.). Zagreb: Geotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2015. 223-233.

Stručni radovi u zbornicima skupova

1. Anić Vučinić, Aleksandra; Grčić, Ivana; Melnjak, Ivana; Radetić, Lucija. Impacts of policy decision on municipal solid waste composition in Croatia. // NAXOS 2018 - Proceedings Naxos; Grčka, 2018. 1-3.
2. Anić Vučinić, Aleksandra; Vujević, Dinko; Ptiček Siročić, Anita; Bede, Zvonko; Špoljarić, Evica; Melnjak, Ivana. Mogućnosti materijalne oporabe ambalaže od plastike. // XIII. međunarodni simpozij gospodarenje otpadom: Zbornik radova - 13th International symposium on waste management: Proceedings / Anić Vučinić, Aleksandra (ur.). Zagreb: Geotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2015. 181-195.
3. Anić Vučinić, Aleksandra; Melnjak, Ivana. Kada otpad prestaje biti otpad? // Knjiga sažetaka Strokovno posavetovanje „Kako do „nič odpadkov“ v Sloveniji?“ 2015 / Zveza ekoloških gibanj Slovenije (ur.). Ljubljana, str. 112.

Drugi radovi u zbornicima skupova

1. Anić Vučinić, Aleksandra; Tolj, Jasmina; Melnjak, Ivana; Fundurulja, Lana; Krnjajić, Marija. Razvijenost svijesti o gospodarenju otpadom u studentskoj populaciji. // Zbornik radova Međunarodno znanstveno-stručni simpozij Uloga komunikacije u gospodarenju otpadom / Anić Vučinić, Aleksandra; Kalambura, Sanja. (ur.). Zagreb: Geotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2015. 164-179.
2. Anić Vučinić, Aleksandra; Melnjak, Ivana; Radetić, Lucija. Sudjelovanje javnosti u zaštiti okoliša. // Zbornik radova II. regionalna konferencija o procjeni utjecaja na okoliš / Brkić, Marta; Mikulić, Nenad (ur.). Zagreb: Hrvatska udruga stručnjaka zaštite prirode i okoliša (HUSZPO), 2016. 177-187.

3. Anić Vučinić, Aleksandra; Šimunić, Snježana; Bućan, Sandra; Melnjak, Ivana. Mogućnost primjene otpadnog stakla u građevinskoj industriji. // Zbornik radova XIII. Međunarodni simpozij gospodarenje otpadom Zagreb (elektronička publikacija) / Anić Vučinić, Aleksandra (ur.). Zagreb: Sveučilište u Zagrebu Geotehnički fakultet, 2014. 374-388.

Sažeci u zbornicima i časopisima

1. Anić Vučinić, Aleksandra; Radetić, Lucija; Melnjak, Ivana; Grčić, Ivana. Kružno gospodarstvo i plastika u moru. // Knjiga sažetaka XV. Međunarodni simpozij gospodarenje otpadom Zagreb 2018. / Anić Vučinić, Aleksandra (ur.). Varaždin: Geotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2018. str. 72.
2. Anić Vučinić, Aleksandra; Perović, Dino; Melnjak, Ivana; Radetić, Lucija; Premur, Vitomir. Utjecaj turizma na stvaranje biootpada na području CGO Biljane Donje. // Knjiga sažetaka XV. Međunarodni simpozij gospodarenje otpadom Zagreb 2018. / Anić Vučinić, Aleksandra (ur.). Varaždin: Geotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2018. str. 74.
3. Anić Vučinić, Aleksandra; Melnjak, Ivana; Radetić, Lucija; Krišto, Lana. Uloga betona u cirkularnoj ekonomiji // Knjiga sažetaka XIV. Međunarodni simpozij Gospodarenje otpadom Zagreb 2016. / Anić Vučinić, Aleksandra (ur.). Varaždin: Geotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2016. str. 85-86.
4. Anić Vučinić, Aleksandra; Melnjak, Ivana; Radetić, Lucija. Uloga javnosti u realizaciji projekata // 9. Međunarodna znanstveno-stručna konferencija „Dani kriznog upravljanja“ 2016. Zbornik sažetaka / Nađ, Ivan (ur.). Velika Gorica: Sveučilište Velika Gorica, 2016. str. 108.
5. Anić Vučinić, Aleksandra; Tolj, Jasmina; Melnjak, Ivana; Fundurulja, Lana; Krnjajić, Marija. Razvijenost svijesti o gospodarenju otpadom u studentskoj populaciji. // Međunarodni znanstveno-stručni simpozij Uloga komunikacije u gospodarenju otpadom / Kalambura, S.; Pavlović, A.; Perović, D.; Anić Vučinić, A. (ur.). Zagreb: Sveučilište u Zagrebu Geotehnički fakultet, 2015. str. 45.
6. Anić Vučinić, Aleksandra; Vujević, Dinko; Melnjak, Ivana; Canjuga, Dario; Premur, Vitomir. Zbrinjavanje nemetalne komponente tiskanih pločica. // Knjiga sažetaka XIII. Međunarodni simpozij Gospodarenje otpadom Zagreb 2014. / Anić Vučinić,

- Aleksandra (ur.). Varaždin: Geotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2014. str. 107-108.
7. Anić Vučinić, Aleksandra; Vujević, Dinko; Premur, Vitomir; Melnjak Ivana. Obrada procjednih voda biljnim uređajem u laboratorijskom mjerilu. // Knjiga sažetaka XIII. međunarodnog simpozija gospodarenje otpadom Zagreb 2014. / Anić Vučinić, Aleksandra (ur.). Varaždin: Geotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2014. str. 70-71.
 8. Anić Vučinić, Aleksandra; Vujević, Dinko; Ptiček Siročić, Anita; Melnjak, Ivana; Bede, Zvonko; Špoljarić, Evica. Mogućnosti materijalne oporabe ambalaže od plastike. // XIII. Međunarodni simpozij Gospodarenje otpadom Zagreb 2014. Knjiga sažetaka / Anić Vučinić, Aleksandra (ur.). Zagreb: Geotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2014. str. 65-66.

POPIS TABLICA

Tablica 1 Usporedba sastava tonerskog spremnika dobivenog pregledom literature i od ovlaštenog obrađivača tonerskih spremnika iz RH	8
Tablica 2 Sastav tonerskog praha iz otpadnih tonerskih spremnika prema (Jujun et al., 2011)	14
Tablica 3 Opis višestrukog zapisa V36 sukladno Pravilniku o katalogu otpada (NN 90/15)	19
Tablica 4 Zahtjevane minimalne količine sakupljenog OEEO (Europski Parlament, 2012)	27
Tablica 5 Stope uspješnosti uporabe otpadnih tonerskih spremnika predloženom tehnološkom linijom (Jujun et al., 2011)	35
Tablica 6 Usporedba ručnog rastavljanja i industrijskog načina uporabe otpadnih tonerskih spremnika (Ruan et al. 2011)	35
Tablica 7 Količine recikliranih otpadnih tonerskih spremnika u RH (Mujkić, 2018) ...	38
Tablica 8 Rezultati tlačne čvrstoće eksperimentalnih betonskih uzoraka sa 30%-tnom zamjenom cementa prema (Newlands et al., 2012)	44
Tablica 9 Sadržaj vlage, sadržaj pepela i kalorijska vrijednost različitih uzoraka tonerskih prahova prema (Patronov and Tonchev, 2011)	45
Tablica 10 Karakteristike gorenja otpadnog tonerskog praha (Yordanova et al., 2014)	46
Tablica 11 Kategorizacija otpada na osnovi parametara eluata uz $L/S = 10$ l/kg (Pravilnik o načinima i uvjetima odlaganja otpada kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada, 2015)	58
Tablica 12 Oznake betonskih ispitnih uzoraka	61
Tablica 13 Popis korištenih normi	62
Tablica 14 Radna receptura za $1,0\text{ m}^3$ pokusnih mješavina klase betona C20/25 ...	64

Tablica 15 Razredi slijeganja (Nekić, 2017).....	69
Tablica 16 Preporuke za odabir konzistencije slijeganjem prema vrsti konstrukcijskog elementa (Radić, 2006)	69
Tablica 17 Razredi čvrstoće betona (Bamforth et al., 2008).....	75
Tablica 18 Srednje tlačne čvrstoće valjka i kocke za različite razrede čvrstoća (Bamforth et al., 2008).....	76
Tablica 19 Vrijednosti vlačne čvrstoće u odnosu na razred čvrstoće (Bamforth et al., 2008)	79
Tablica 20 Srednja aksijalna vlačna čvrstoća betona prema razredima betona (Bamforth et al., 2008).....	79
Tablica 21 Rezultati testa izluživanja za mješavinu otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata.....	88
Tablica 22 Odnos vlačne i tlačne čvrstoće nakon 28 dana i 986 dana	101
Tablica 23 Rezultati testa izluživanja betonskih uzoraka nakon 3 godine	105
Tablica 24 Rezultati LCIA za odabrane utjecajne kategorije prema CML metodologiji	111
Tablica 25 Rezultati ispitivanja izluživanja iz monolitnih uzoraka morta ($L/S = 50 \text{ l/m}^2$) s različitim udjelima mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata – 2. dan	138
Tablica 26 Rezultati ispitivanja izluživanja iz monolitnih uzoraka morta ($L/S = 50 \text{ l/m}^2$) s različitim udjelima mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata – 6. dan	139
Tablica 27 Rezultati ispitivanja izluživanja iz monolitnih uzoraka morta ($L/S = 50 \text{ l/m}^2$) s različitim udjelima mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata – 23. dan	140

Tablica 28 Rezultati ispitivanja izluživanja iz monolitnih uzoraka morta ($L/S = 50 \text{ l/m}^2$) s različitim udjelima mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata – 56. dan	141
---	-----

POPIS SLIKA

Slika 1 Ručno rastavljen tonerski spremnik i njegov sastav (Jujun et al., 2011)	7
Slika 2 Osnovni princip elektrofotografije (Pavić, 2009).....	9
Slika 3 Čestice tonerskog praha dobivena SEM snimkom (Ruan et al., 2017)	15
Slika 4 Ukupna stopa sakupljanja OEEO u 2016. godini računata kao postotak prosječne mase EEO stavljene na tržište u prethodne tri godine (%) (Eurostat, 2018)	28
Slika 5 Kontrast linearnog i kružnog gospodarstva (Sauvé et al., 2016).....	30
Slika 6 Hijerarhija gospodarenja otpadom Europske unije (Grad Zadar, 2019)	31
Slika 7 Tehnološka linija industrijskog pogona za oporabu otpadnih tonerskih spremnika (modificirano prema Jujun et al., 2011)	34
Slika 8 Tehnološka shema procesa oporabe otpadnih tonerskih spremnika prema (Jujun et al., 2011)	34
Slika 9 Tehnološka shema mehaničke obrade otpadnih tonerskih spremnika s dodatkom aditiva	36
Slika 10 Uređaj za obradu otpadnih tonerskih spremnika.....	37
Slika 11 Umješavanje aditiva na početku obrade i mješavina korištena u istraživanju	38
Slika 12 Plan istraživanja.....	51
Slika 13 Granulometrijska krivulja agregata korištenog u betonskim uzorcima iz industrijskih ispitivanja	53
Slika 14 Shematski prikaz izluživanja prema normi HRN EN 12457-2:2005 (Nakić et al., 2017).....	54
Slika 15 Izvođenje testa izluživanja u Laboratoriju za inženjerstvo okoliša	55

Slika 16 Shematski prikaz provođenja testa izluživanja iz monolitnih uzoraka morta (Nakić, 2017)	59
Slika 17 Uzorci za analizu nakon tank testa	60
Slika 18 Prikaz pokusne mješavine s 1% zamjene (TONER 1).....	65
Slika 19 Prazni kalupi za probna tijela i ispunjeni svježim betonom	66
Slika 20 Ispitivanje svježeg betona slijeganjem (slump test) (Nekić, 2017)	68
Slika 21 Mjerenje slijeganja pokusnih mješavina (slump test)	68
Slika 22 a) Porometar za svježi beton (Ukrainczyk, 1994); b) porometar korišten u istraživanju.....	71
Slika 23 Njegovanje betonskih testnih kocki u vlažnoj komori	73
Slika 24 Ispitivanje tlačne čvrstoće betonskih kocki u laboratoriju	74
Slika 25 Princip ispitivanje vlačne čvrstoće cijepanjem (Gukov, 2011)	77
Slika 26 Ispitivanje vlačne čvrstoće betonskih kocki u laboratoriju	78
Slika 27 Postupci koji se obično uzimaju u obzir kod provođenja LCA za proizvod (modificirano http://www.tangram.co.uk)	81
Slika 28 Lokacije pojedinih objekata uključenih u LCA s naznačenim smjerom prijevoza sirovina	84
Slika 29 Scenarij 1 – obrada mješavine u postrojenju za obradu opasnog otpada u Austriji.....	84
Slika 30 Scenarij 2 – proizvodnja eksperimentalnog betona sa 5%-tnom zamjenom agregata u betonari	85
Slika 31 Mikroskopski snimak mješavine korištene u istraživanju, uvećanje 1000x (Immark AG, 2013)	89
Slika 32 Bojanje svježeg betona i isplivavanje mješavine na površinu	91

Slika 33 Bojanje betonskih uzoraka ovisno o postotku zamjene.....	92
Slika 34 Rezultati ispitivanja konzistencije pokusnih betonskih mješavina sa i bez dodatka mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata.....	93
Slika 35 Rezultati ispitivanja količine zraka u svježem betonu sa i bez dodatka mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata	94
Slika 36 Rezultati mjerenja gustoće svježih pokusnih mješavina betona sa i bez dodatka mješavine otpadnog tonerskog praha i kalcijevog karbonata.....	95
Slika 37 Rezultati tlačnih čvrstoća betona nakon 28 dana.....	97
Slika 38 Usporedba tlačnih čvrstoća nakon 28 dana i 986 dana	98
Slika 39 Promjena čvrstoće betona starenjem (Gukov, 2017).....	98
Slika 40 Promjena tlačnih čvrstoća betona starenjem	99
Slika 41 Rezultati vlačnih čvrstoća betona nakon 28 dana	100
Slika 42 Usporedba vlačnih čvrstoća.....	102
Slika 43 Usporedba vrijednosti testa izluživanja betonskih uzoraka s graničnim vrijednostima iz Pravilnika (NN 114/15) za parametar DOC na betonu starom 28 dana	103
Slika 44 Usporedba izluživanja parametra DOC iz betona sa zamjenom agregata nakon 28 dana i nakon 986 dana	106
Slika 45 Koncentracija DOC-a (mg/l) u ovisnosti o vremenu	108
Slika 46 Kumulativno izluživanje DOC-a (mg/m ²) iz monolitnih uzoraka morta u ovisnosti o vremenu.....	109
Slika 47 Grafički prikaz rezultata proračuna utjecajnih kategorija prema CML (<i>non-baseline</i>).....	112
Slika 48 Potencijal zakiseljavanja	113

Slika 49 Potencijal eutrofikacije	113
Slika 50 Potencijali toksičnosti za različite kategorije za dva scenarija.....	115
Slika 51 Potencijal fotokemijske oksidacije (photochemical oxidation potential – MIR)	116
Slika 52 Potencijal nastajanja neugodnih mirisa (malodours air potential)	116
Slika 53 Potencijal ekotoksičnosti po tlo (TETP 20).....	117
Slika 54 Potencijal globalnog zatopljenja (GWP 20a).....	117
Slika 55 Razvoj procesa korištenja otpadnog materijala kroz poboljšanja kvalitete (Cox et al., 2008).....	120

POPIS KRATICA I OZNAKA

EEO	električna i elektronička oprema
OEEEO	otpadna električna i elektronička oprema
BDP	bruto domaći proizvod
LCA	engl. <i>Life Cycle Analysis</i> , analiza životnog vijeka proizvoda
ETIRA	engl. <i>European Toner and Inkjet Remanufacturers' Association</i> , Europsko udruženje obrađivača laserskih i tintnih pisača
UV	engl. <i>ultraviolet</i> , ultraljubičasto
PAH	engl. <i>polycyclic aromatic hydrocarbons</i> , policiklički aromatski ugljikovodici
VOC	engl. <i>volatile organic compounds</i> , hlapljivi organski spojevi
PM	engl. <i>particulate matter</i> , lebdeće čestice
UFP	engl. <i>ultrafine particles</i> , ultrafine čestice
WEEE	engl. <i>waste electrical and electronical equipment</i> , otpadna električna i elektronička oprema
RoHS	engl. <i>Restriction of use of certain Hazardous Substances</i> , zabrana upotrebe određenih opasnih supstanci
EU	Europska unija
LCD	engl. <i>liquid crystal display</i> , zaslon s tekućim kristalima
THB	engl. <i>total heterotrophic bacteria</i> , ukupne heterotrofične bakterije
GWP 20a	engl. <i>global warming potential</i> , potencijal globalnog zatopljenja
FAETP 20a	engl. <i>freshwater aquatic ecotoxicity potential</i> , potencijal toksičnosti po slatkovodnih ekosustava

FSETP 20a	engl. <i>freshwater sediment ecotoxicity potential</i> , potencial toksičnost po slatkovodne sedimente
HTP 20a	engl. <i>human toxicity potential</i> , potencial toksičnost po ljude
MAETP 20a	engl. <i>marine aquatic ecotoxicity potential</i> , potencial toksičnosti po morske ekosustave
MSETP 20a	engl. <i>marine sediment ecotoxicity potential</i> , potencial toksičnost po morske sedimente
MIR	engl. <i>photochemical oxidation potential</i> , potencial fotokemijske oksidacije
TETP 20a	engl. <i>terrestrial ecotoxicity potential</i> , potencial ekotoksičnosti po tlo
DCB	engl. <i>dichlorobenzene</i> , diklorbenzen