

# Sudbina fosfora iz komunalnih otpadnih voda

---

Štanfel, Lana

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:159:014548>

Rights / Prava: [Attribution-NoDerivatives 4.0 International](#)/[Imenovanje-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-14**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



**Sveučilište u Zagrebu  
Prehrambeno-biotehnološki fakultet  
Preddiplomski studij Biotehnologija**

**Lana Štanfel**  
0058217531

## **Sudbina fosfora iz komunalnih otpadnih voda**

**ZAVRŠNI RAD**

**Predmet: Tehnologija vode**

**Mentor: prof. dr. sc. Marin Matošić**

**Zagreb, 2022.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu  
Prehrambeno-biotehnološki fakultet  
Preddiplomski sveučilišni studij Biotehnologija

Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo  
Laboratorij za tehnologiju vode

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti  
Znanstveno polje: Biotehnologija

Sudbina fosfora iz komunalnih otpadnih voda  
Lana Štanfel, 0058217531

### Sažetak:

Fosfor je jedan od vitalnih elemenata za rast biljaka te se kao takav najviše koristi u poljoprivredi u obliku mineralnih gnojiva. Iz tog razloga se provode istraživanja najboljeg načina iskorištavanja aktivnog mulja u poljoprivredi. Pročišćavanjem komunalne otpadne vode nastaje velika količina aktivnog mulja koji ima potencijala za iskorištavanje u tehnologijama održivog razvoja. Jedna od tih je i oporavak fosfora iz aktivnog mulja čime se on vraća u prirodni ciklus. Danas su poznati brojni procesi tretiranja mulja koji se implementiraju diljem Europske Unije. Zbog porasta stanovništva i sve većom potrebom za hranom ovi procesi postaju jedan od najvećih inženjerskih problema danas. Dok vodeće europske države rade na što većoj optimizaciji svojih procesa rukovanja aktivnim muljem kako bi se što veći postotak mogao koristiti u poljoprivredi, vidljivo je da Hrvatska iako s potencijalom, nema implementiran sustav iskorištenja istog.

**Ključne riječi:** fosfor, komunalne otpadne vode, aktivni mulj, gnojivo

**Rad sadrži:** 30 stranica, 3 slike, 5 tablica, 31 literaturnih navoda, 1 prilog

**Jezik izvornika:** hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

**Mentor:** prof. dr. sc. Marin Matošić

**Datum obrane:** 18.07.2022.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

Undergraduate thesis

University of Zagreb  
Faculty of Food Technology and Biotechnology  
University undergraduate study Biotechnology

Department of Food Engineering  
Laboratory for Water Technology

Scientific area: Biotechnical Sciences  
Scientific field: Biotechnology

**The fate of phosphorus from municipal wastewater**

**Lana Štanfel, 0058217531**

### **Abstract:**

Phosphorus is one of the vital elements for plant growth and with that its mostly used in agriculture in form of chemical fertilizers. For this reason, research is being conducted on the best way to use activated sludge in agriculture. Urban wastewater treatment generates large amounts of activated sludge that has the potential to be exploited in sustainable development technologies. One of which is the recovery of phosphorus from activated sludge, which returns it to the natural phosphorus cycle. Today, several sludge treatment processes are known that are implemented throughout the European Union. Due to population growth and the growing need for food, these processes are becoming one of the biggest engineering problems today. While the leading European countries are working on optimizing their processes for the management of activated sludge so that the highest possible percentage can be used in agriculture, it is evident that Croatia, although with potential, does not have a system in place to use it.

**Keywords:** phosphorus, municipal wastewater, sewage sludge, fertilizer

**Thesis contains:** 30 pages, 3 figures, 5 tables, 31 references, 1 supplement

**Original in:** Croatian

Thesis is deposited in printed and electronic form in the Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

**Mentor:** Marin Matošić, PhD, Full Professor

**Thesis defended:** 18.07.2022.

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO.....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. ULOGE FOSFORA.....</b>	<b>2</b>
<b>2.2. GEOPOLITIČKI PROBLEM FOSFORA .....</b>	<b>2</b>
<b>2.3. FOSFOR U TLU.....</b>	<b>3</b>
<b>2.4. GNOJIVO U POLJOPRIVREDI I NJEGOVO KORIŠTENJE U REPUBLICI HRVATSKOJ.....</b>	<b>4</b>
<b>2.5. KOMUNALNA OTPADNA VODA.....</b>	<b>4</b>
<b>2.6. BIOLOŠKA OBRADA KOMUNALNE OTPADNE VODE.....</b>	<b>6</b>
<b>2.6.1. UVOD U BIOLOŠKU OBRADU OTPADNE VODE</b>	<b>6</b>
<b>2.6.2. NAČINI BIOLOŠKE OBRADNE</b>	<b>9</b>
<b>2.6.3. PRAVILNIK O KORIŠTENJU MULJA ZA POLJOPRIVREDNE SVRHE</b>	<b>12</b>
<b>2.7. OBRADA AKTIVNOG MULJA .....</b>	<b>13</b>
<b>2.7.1. KEMIJSKA STABILIZACIJA</b>	<b>13</b>
<b>2.7.2. BIOLOŠKA STABILIZACIJA</b>	<b>14</b>
<b>2.7.3. SPALJIVANJE MULJA</b>	<b>16</b>
<b>2.7.4. SUŠENJE</b>	<b>17</b>
<b>2.8. STRUVIT.....</b>	<b>18</b>
<b>2.9. PRIMJERI U DRUGIM DRŽAVAMA .....</b>	<b>20</b>
<b>2.9.1. NIZOZEMSKA</b>	<b>20</b>
<b>2.9.2. NJEMAČKA</b>	<b>22</b>
<b>2.10. HRVATSKI POTENCIJAL .....</b>	<b>24</b>
<b>3. ZAKLJUČCI .....</b>	<b>26</b>
<b>4. POPIS LITERATURE .....</b>	<b>28</b>
<b>PRILOG</b>	

## 1. UVOD

Fosfor je kemijski element koji ima vitalnu ulogu u biokemijskom ciklusu živih bića pa tako i biljaka. Iz tog razloga je neophodan sastojak gnojiva za korištenje u poljoprivredi. Dosadašnji izvor fosfora je bilo iskopavanje fosfatnih stijena. No, s rastućom populacijom ljudi i nedostatkom fosfatnih stijena se javlja potreba za pronalaskom održivog rješenja za dobivanje fosfora. Jedno od rješenja koje se nameće je iskorištavanje sirovina koje su već u velikoj količini stvaraju u svijetu, a to je komunalna otpadna voda. Tijekom stupnjeva pročišćavanja komunalne otpadne vode dolazi do nastajanja nusprodukata koji se mogu iskoristiti kao izvor fosfora u poljoprivredi. Jedan od najvrjednijih produkata obrade je aktivni mulj. Nizozemska i Njemačka su dvije europske države s jako uhodanim postupcima rukovanja aktivnog mulja te uz pomoć njih je dobiven uvid u razne tehnologije koje su na raspolaganju u oporavku fosfora. Cilj je razmotriti razne načine obrade komunalne otpadne vode i istražiti mogućnost održivog razvoja u ciklusu fosfora za Hrvatsku.

## **2. TEORIJSKI DIO**

### **2.1. Uloge fosfora**

Fosfor je klasificiran kao ključni nutrijent za rast, reprodukciju i nasljeđivanje kod živih bića. Prisutan je u spojevima koji su vitalni u metabolizmu energije (spojevi kao što su ADP, ATP). ATP nastaje tijekom fotosinteze, ima fosfor u svojoj strukturi i uključen je u procesima od početka rasta do formiranja zrna i zrelosti biljke, odnosno ključna jedinica energije za sve biokemijske reakcije. Fosfor je građevna komponenta DNK koja sadrži genetske upute za biološki razvoj živih bića. Također je komponenta RNA, spoja koji čita genetski kod DNK za izgradnju proteina i drugih spojeva bitnih za strukturu biljke, prinos sjemena i genetski prijenos. Strukture DNA i RNA međusobno su povezane fosfatnim vezama. Ima i druge biokemijske funkcije kao što su gradivna jedinica aminokiselina i vitamina B<sub>6</sub>. Uz to je anorganski fosfor također bitan gradivni blok staničnih membrana.

Kod fotosintetskih organizama je ključan u procesu fotosinteze gdje se sunčeva energija i ugljikov dioksid konvertiraju u organske komponente. Iz razloga što je fosfor jedna od glavnih komponenta u svim ciklusima rasta živih organizama pa tako i biljaka, neizbježan je sastojak tla na kojem biljka raste. Osim uloge u rastu i razmnožavanju, anorganski fosfor je izrazito bitan u održavanju osmotskog tlaka biljaka. Fosfor je za biljku vitalni nutrijent jer služi u formiranju sjemena i razvoju korijena biljaka. Zapravo je uz dušik i kalij glavni limitirajući faktor za rast biljaka te je zato nezamjenjiv u proizvodnji hrane. Fosfor je zapravo jako slabo dostupan biljkama u tlu i zato ga je potrebno dodavati.

### **2.2. Geopolitički problem fosfora**

Potreba za fosforom je paralelno rasla sa porastom svjetske populacije jer su umjetna gnojiva s fosforom ključna za proizvodnju hrane. Umjetna gnojiva su bila lako nabavljiva i profitabilna te su se raširila u upotrebi po cijelom svijetu. Iz tog razloga se počeo koristiti u količinama koje nisu održive, to jest u suvišku, a nakon iskorištenja se nije vraćao natrag u proces. Budući da se u slijedećih 25 godina očekuje porast svjetskog stanovništva za 1,3 puta potražnja za fosforom će se značajno povećati.

Fosfor se iskopava kao fosfatne stijene gdje je prisutan u obliku P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> čiji udio varira.

Nakon iskopavanja prolazi kroz procese obrade kao što su pranje, magnetska separacija ili flotacija čime se postiže veći udio  $P_2O_5$ . Izvori kopanja fosfatnih stijena su Maroko, Sjedinjene Američke Države, Rusija i Kina, dok ga u drugim državama gotovo i nema. Iskopavanje fosfatnih stijena u Europi je gotovo i nemoguće, osim u Finskoj, dok je potreba za fosforom u Europi i najveća zbog iskorištenja u poljoprivredi. Kako fosfor nakon upotrebe kroz gnojiva nestaje iz ciklusa jer nakon ugradnje u biljke te ljudske konzumacije izlazi u obliku ljudskih izlučevina u sklopu komunalnih voda. Zbog ovog neodrživog načina potrošnje fosfora dolazimo do nedostatka istog. Već 1998. se upozoravalo da tadašnje ekonomski iskoristive rezerve fosfora imaju životni vijek od oko 100 godina (Steen, 1998). Također kvaliteta iskopanog fosfora znatno otpada u zadnjim godinama iz razloga što u sastavu ruda raste koncentracija opasnih komponenti kao što su kadmij i uranij. Osim problema koji donosi povećana potražnja sirovog fosfora, dolazimo i do problema geopolitičke situacije. Budući da je u ovom trenutku poljoprivreda ovisna o fosforu kojeg iskopavamo tu dolazimo do problema trgovačkih ratova i protekcionizma. Svijet je zapravo ovisan o četiri zemlje koje sačinjavaju 85% izvora fosfora i postoji zasnovani strah od toga da se fosfor koristi kao političko oružje da se prijeti drugim državama, koje ovise o istom za proizvodnju hrane.

Iz svih navedenih razloga dolazimo do potrebe za pronalaskom alternativnog izvora fosfora u poljoprivredne svrhe.

### **2.3. Fosfor u tlu**

Većina fosfora u tlu uopće nije dostupno biljci za iskorištenje. Na primjer organske oblike biljke uopće ne mogu koristiti, već samo u vodi otopljene anorganske oblike fosfora. Organski i anorganski fosfor skupa sačinjavaju ukupni fosfor u tlu. Spomenuti organski fosfor se može tek iskoristiti nakon procesa mineralizacije gdje mikroorganizmi pretvaraju fosfor u oblik iskoristiv za biljke odnosno ortofosfat.

Uobičajeni oblici anorganskog fosfora topivi u vodi koji su nađeni u komunalnom otpadu su ortofosfat (oblik koji se direktno može koristiti u metabolizmu bez ikakve razgradnje) te polifosfat (molekule s 2 i više atoma fosfora s kisikom i vodikom u kompleksnom obliku koje se prije iskorištenja moraju hidrolizirati i konvertirati u formu ortofosfata).

Korištenje gnojiva bogata fosforom u poljoprivredne svrhe je neophodan radi



povećanja prinosa usjeva. Ioni koji potječu iz gnojiva se jako brzo fiksiraju u tlo, dok usjevi ne mogu apsorbirati fosfor unesen u tlo u velikoj količini. Kod tla nakon prve godine primjene fosfatnog gnojiva je apsorpcija usjeva ispod 10%, dok je u neutralnom tlu oko 20-30%. Zbog niske apsorpcije, farmeri nerijetko dodavaju fosfora u suvišku što može loše utjecati na usjeve kroz usporeni rast biljaka. No, još veći problem je negativan utjecaj na okoliš kroz proces eutrofikaciji našeg vodenog ekosustava. Eutrofikacija se pojavljuje zbog ispiranja i otjecanja gnojiva u vodu što alge pokušavaju razgraditi koristeći kisik. Zbog toga dolazi do povećane upotrebe kisika iz vode za razgradnju organskih tvari iz gnojiva pa posljedično nedostaje kisika za ribe i ostale žive organizme.

#### **2.4. Gnojivo u poljoprivredi i njegovo korištenje u Republici Hrvatskoj**

Gnojiva se primjenjuju kao organska ili mineralna. Naime, organska gnojiva se sastoje od prirodnih materijala kao što su bakterije, plijesni, kukci i ostali organizmi, ali ovakva gnojiva nerijetko moraju biti konvertirana od strane drugih organizama u tlu kako bi postala dostupna biljci kao hrana putem procesa mineralizacije. Mineralna gnojiva nastaju nakon kemijskog procesa i kao takva se nazivaju i kemijskim gnojivima, ali poneki spojevi u njima se također mogu pronaći u prirodnom okruženju. Najviše se koristi mineralno gnojivo od jednostavnog superfosfata. Najveća razlika između ova dva gnojiva je to što se spojevi iz mineralnih gnojiva mogu odmah apsorbirati u biljku jer nije potrebna nikakva konverzija. To se smatra velikom prednosti tog gnojiva i zato se više koristi.

U Republici Hrvatskoj površina tla tretirana mineralnim gnojivima iznosi 544.331,81 ha, dok je površina tretirana organskim gnojivima 177.914,22 ha. Odnosno mineralna gnojiva su se koristila na 63,2% poljoprivrednih površina, a organska na 20,7%. (Gugić i sur., 2014). Količina potrošenog fosfora iz mineralnih gnojiva u 2019.godini u Republici Hrvatskoj je bilo 15.120,2 tone što sačinjava većinu hrvatskih poljoprivrednih površina (Rastija, 2020).

#### **2.5. Komunalna otpadna voda**

Jedna od sirovina u kojoj se fosfor nalazi je komunalna voda. „Komunalne otpadne vode su otpadne vode sustava javne odvodnje koje čine sanitarne otpadne vode ili otpadne vode koje su mješavina sanitarnih otpadnih voda s industrijskim otpadnim vodama i/ili oborinskim vodama određene aglomeracije“ (NN 84/21, 2021.).

Upotreba komunalne vode kao izvor fosfora se ne bi trebalo smatrati novom idejom iz razloga što su se ljudske izlučevine koristile kao gnojiva u prošlosti, sve do 19.stoljeća.

Ukoliko se u tijelu nalazi višak fosfora, on se izlučuje van organizma pomoću urina te završava u komunalnom otpadu kao organski fosfor. Drugi izvor fosfora u komunalnim vodama je onaj anorganskog podrijetla jer je jedan od glavnih sastojaka sintetičkih detergenata. Procjenjeno je da svega 14% totalnog fosfora u komunalnim vodama potječe od detergenata. U međuvremenu su Europska Unija i Sjedinjene Američke Države potpuno zabranile upotrebu detergenata koji sadrže fosfate. No, ta zabrana nije imala veliki utjecaj na količinu fosfora u obrađenoj komunalnoj otpadnoj vodi pa tako ni na smanjenje eutrofikacije voda (Cohen i Keiser, 2017).

Količina fosfora u otpadnoj vodi znatno varira o podrijetlu otpadne vode tako da različite države imaju i različit sadržaj komponenti u komunalnoj otpadnoj vodi. Ove varijacije su uzrokovane klimom, socio-ekonomskim faktorima, ali i o postojanju određenih industrija. Za potrebe ovog rada će se uzeti u obzir komunalna otpadna voda s minimalnim utjecajem industrija jer one značajno pridonose povećanju koncentracije fosfora u vodi (Henze i sur., 2008). Količina različitih komponenti u otpadnoj vodi se može izraziti u različitim mjernim jedinicama. Jedna od tih je i ES;“ ...znači organsko biorazgradivo opterećenje od 60 g O<sub>2</sub> dnevno iskazano kao petodnevna biokemijska potrošnja kisika“ (NN 94/2008), a dobiva se dijeljenjem ukupne biokemijske potrošnje kisika s brojem stanovnika. No, ES se može izraziti i preko volumenu vode koji nastaje po glavi stanovnika.

Tablica 1. Ekvivalent stanovništva u raznim državama u kg/cap.god (Henze i sur.,2008)

Parametar	Brazil	Egipat	Turska	SAD	Danska	Njemačka
BPK	20-25	10-15	10-15	30-35	20-25	20-25
Ukupan P	0.5-1	0.4-0.6	0.4-0.6	0.8-1.2	0.8-1.2	0.7-1

BPK u Tablici 1. označava količinu otopljenog kisika koji je potreban za biološku razgradnju organske tvari u otpadnoj vodi kroz 5 dana. Razlog korištenja 5 dana za određivanje biološke potrošnje kisika je zato što je toliko najduže voda provela u rijekama u Ujedinjenom

Kraljevstvu prije nego što je došla do mora, a u 20.stoljeću se otpadna voda i odlagala u rijekama kao način obrade. Zatim, KPK je kemijska potreba za kisikom i određuje se u laboratoriju putem oksidacije organskih komponenti uz kalijev dikromat zagrijan na 150°C kroz 2 sata. Količina elektrona koje je dikromat otpustio u reakciji se označava kao ekvivalent kisika tj.  $\text{gO}_2/\text{m}^3$ . U suštini govori koliko nam je kisika potrebno za potpunu kemijsku oksidaciju (Woodard Curran, Inc., 2006).

Tablica 2. Prosječan sadržaj fosfora u sirovoj komunalnoj vodi s minimalnim utjecajem industrijske otpadne vode ( $\text{g}/\text{m}^3$ ) (Henze i sur.,2008)

Parametar	Viša koncentracija	Srednja koncentracija	Niža koncentracija
Ukupni P	25	15	6
Ortofosfat	15	10	4
Organski fosfor	10	5	2

Viša koncentracija u Tablici 2. se odnosi na slučajeve u kojima je mala konzumacija vode u kućanstvu. Nižu koncentraciju možemo povezati s velikom konzumacijom vode pri čemu se komunalna voda razrjeđuje pa je i koncentracija fosfora u njoj niža.

## 2.6. Biološka obrada komunalne otpadne vode

### 2.6.1. Uvod u biološku obradu otpadne vode

Kod biološkog načina obrade otpadnih voda se koriste spontano narasli mikroorganizmi koji organske otpadne tvari pretvaraju u biomasu i plinove. Koristi se za obradu otpadnih voda iz razloga što je jako efikasna i jeftina metoda. Taj isti proces bi se zapravo dogodio i kada bi otpadnu vodu ispustili u prirodni recipijent gdje bi već prisutni mikroorganizmi razgradili organske otpadne tvari te za to koristili otopljeni kisik iz voda. No, zbog velike količine otpadnih voda to isto ne provodimo jer bi došlo do već spomenute eutrofikacije. Ono što se razgrađuje ovim postupkom su biorazgradive i nerazgradive organske tvari, koje mogu biti toksične, ali i nutrijenti kao što su makro nutrijenti dušik i fosfor.

Komunalnu otpadnu vodu prije uporabe moramo karakterizirati fizički što označava topivost tvari u vodi kao i njihovo podrijetlo (organsko ili anorgansko). Nadalje, bitno ju je

karakterizirati biološki što znači ustanoviti da li se radi o biorazgradivim ili ne biorazgradivim tvarima. Ono na što biološka razgradnja utječe su upravo biorazgradive organske tvari koje se transformiraju u obične heterotrofne organizme koji nakon ugibanja ostavljaju nerazgradivi talog (VSS). Ono što ostaje u vodi su topive ne biorazgradive tvari. Što su zakoni za obrađenu vodu stroži oko organskih tvari, dušika i fosfora to je kompliciraniji način obrade (Henze i sur., 2008).

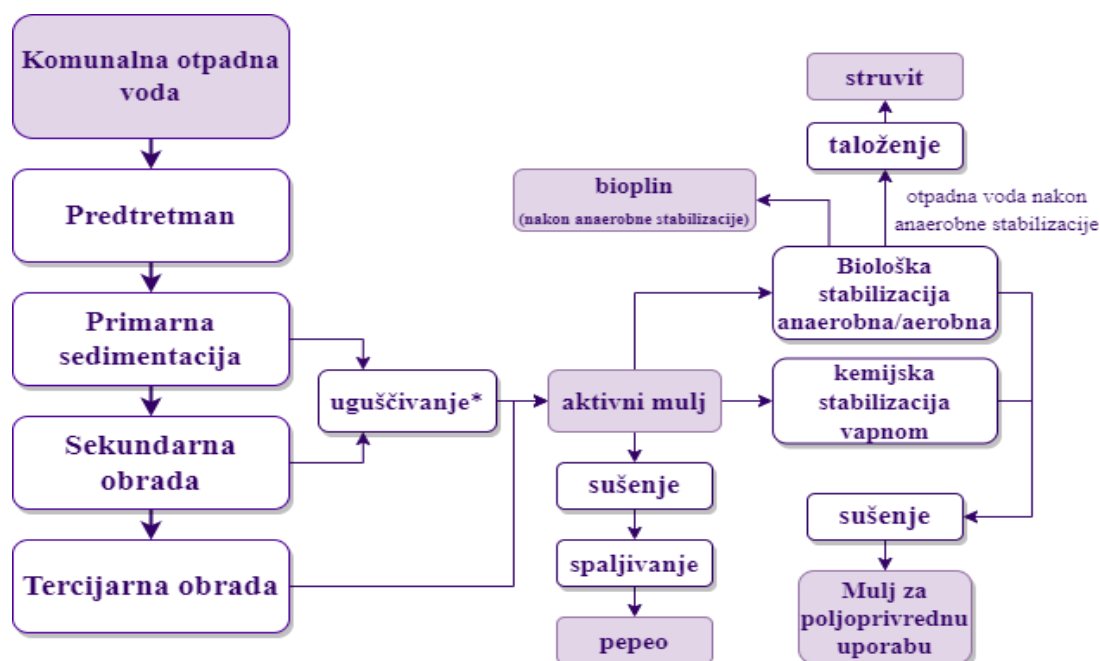
Danas se taj proces provodi u aeriranim reaktorima pomoću aktivnog mulja. Aktivni mulj je spoj mikroorganizama i neživih suspendiranih tvari u otpadnoj vodi. Kao i većina stvari, aktivni mulj dijelimo na anorganski i organski dio. Anorganski dio aktivnog mulja sačinjava mali udio živih organizama i ostale anorganske suspendirane tvari u otpadnoj vodi (ISS). Pod organski dio aktivnog mulja mislimo na većinski postotak živih bakterija, odumrle bakterije, organske suspendirane tvari u otpadnoj vodi, koje mogu biti razgradive ili nerazgradive. Organski dio se označuje kao VSS. Mikroorganizmi koje nalazimo u aktivnom mulju su bakterije, virusi i protozoe, ali možemo naći i neke više organizme kao alge ili životinje. U prošlosti je potreba za obradom otpadne vode proizašla iz činjenice da je ona vrlo zarazna te se radilo u svrhu uklanjanja patogenih elemenata. Zapravo ti zarazni elementi dolaze većinom u vodu zbog ljudskih izlučevina. Neki od njih su virus Hepatitisa A koju uzrokuje hepatitis, bakterije kao što su *Vibrio cholera*; uzročnik kolere te protozoe *Giardia lamblia* (koja uzrokuje giardijazu) te parazitski crvi helminti. Iz razloga prisutnosti spomenutih mikroorganizama u otpadnoj vodi, nije ju moguće otpustiti u prirodu bez obrade.

Bakterije u aktivnom mulju se sastoje od 75-80% vode odnosno 20-25% suhe tvari. Od toga žive stanice bakterija imaju organski i anorganski dio, dok su lizirane stanice organskog podrijetla. Lizirane stanice zapravo čine biološki nerazgradivi dio koji sačinjava 10-15% originalne mase stanica (Henze i sur., 2008)

Kod biološke obrade je potrebno da se mulj konstantno miješa kako se ne bi istaložio na dno, a njegova količina u reaktoru zapravo ovisi o postavljenom matematičkom modelu koji pretpostavlja količinu otpadnih tvari u vodi. Prema tome ovisi o količini dospjele vode i njenih otpadnih tvari koje će žive stanice koristiti kao ugradbene elemente za rast biomase, a djelomično će se razgraditi do CO<sub>2</sub>. Uz koncentraciju otpadnih tvari se mora razmatrati i sama starost mulja. Naime, s vremenom će se smanjiti količina aktivnih stanica u mulju, dok količina nerazgradivih suspendiranih tvari raste zbog povećanog udjela odumrlih stanica. MLSS raste s

vremenom i otpadna voda s aktivnim muljem se pretvara u jako gustu suspenziju s puno manje aktivnih mikroorganizama nego na početku i samo miješanje reaktora se otežava. Dolazimo do toga da se višak mulja sada izdvaja iz reaktora, a način izdvajanja ovisi o načinu biološke obrade otpadne vode. Jedan od bitnijih parametara biološke obrade je upravo starost mulja (SRT), ako mulj izdvajamo kontinuirano. SRT definiramo kao prosječno vrijeme zadržavanja aktivnog mulja u reaktor izraženo u danima. To je jedan od najvažnijih čimbenika kod projektiranja UPOV-a. Razlikujemo kratki (2-5 dana) i dugi SRT (8-15) (Matošić, 2018). Na primjer ako je starost mulja 4 dana, to znači da se svaki dan izdvaja četvrtina mulja te kod tako kratkog SRT u aktivnom mulju zapravo zadržavamo bakterije s velikom specifičnom brzinom rasta, a odvodimo i još nerazgrađene organske tvari. Za potrebe ovog rada taj mulj je neiskoristiv za poljoprivredne svrhe jer te nerazgrađene tvari uzrokuju jako neugodne mirise pri truljenju i prisutni su patogeni. No, takav mladi mulj je moguće koristiti za dobivanje bioplina metana jer ima puno nerazgrađenih organskih tvari. Kod dužih SRT imamo aktivni mulj koji je stabilniji i potrebija je kraća obrada prije korištenja u poljoprivredi. Analogno mulju s kraćim SRT, zbog toga što ima manje nerazgrađenih organskih tvari, takav mulj može proizvesti manje bioplina. Uobičajeno je za mulj koji se stabilizira anaerobnom digestijom da SRT viška mulja u anaerobnoj digestiji traje od 30 do 35 dana (Nges i Liu, 2010).

## 2.6.2. Načini biološke obrade



Slika 1. Sveobuhvatna obrada komunalne otpadne vode do gnojiva za poljoprivrednu uporabu (vlastita slika)

Prvi korak u UPOV-u je uklanjanje krutog otpada, pijeska i masti iz dolazne otpadne vode. Ono što se pročisti u predtretmanu ne ulazi u sastav aktivnog mulja.

Slijedi primarna sedimentacija otpadnih voda koja se temelji na korištenju fizikalnih ili kemijskih procesa kako bi se istaložile organske tvari koje ne idu dalje u biološku obradu otpadne vode. Ovaj mulj se uglavnom tretira anaerobnom stabilizacijom jer sadrži brojne tvari podložne truljenju. Zapravo, se najčešće miješa sa sekundarnim muljem iz biološke obrade i tako odvodi u anaerobnu stabilizaciju. Ono što zaostaje u vodi za daljnju obradu su otopljene i koloidne čestice koje se ne mogu ukloniti primarnom sedimentacijom. Ovim postupkom smanjujemo količinu potrebne energije, a i kisika na biološku razgradnju. Također je posljedično i anaerobna stabilizacija učinkovitija s obzirom na energetski kapacitet i ukupnu proizvodnju bioplina.

Zatim je prisutna sekundarna obrada otpadne vode koja označava biološku obradu aktivnim muljem. U ovom stupnju je fokus na uklanjanje organske tvari pomoću aerobnim bakterijama u aeriranim reaktorima. Proces se temelji na razgradnji organske tvari na jednostavnije stabilne spojeve koje bakterije koriste kao hranu za svoje umnažanje pa posljedično raste biomasa. Rast mikroorganizama u prisutnosti otopljenog kisika uklanja

većinu otpadnih pa i štetnih tvari kojima se hrane protozoe iz aktivnog mulja. Glavne karakteristike postupka su konstantno miješanje reaktora sa aktivnim muljem i kisikom. Stvoreni mulj u sekundarnoj obradi se izdvaja u sekundarnoj taložnici u obliku flokula ili alternativno uz pomoć membranskih procesa kao što su mikrofiltracija ili ultrafiltracija. Izdvojeni mulj zajedno s onim izdvojenim u primarnoj obradi čine aktivni mulj.

Dodatni korak u obradi komunalne otpadne vode je ugušćivanje mulja. Ovaj proces se može raditi nakon primarne sedimentacije, ali i nakon sekundarne obrade. Poanta je to napraviti prije same anaerobne stabilizacije kako bi se smanjio udio vode. Ovim postupkom smanjujemo količinu ulazne sirovine u reaktore za anaerobnu stabilizaciju, zbog čega se posljedično smanjuje potrebna veličina reaktora za proces.

Otpadnu vodu je moguće i tercijarno pročititi što obuhvaća dodatno pročišćavanje pojedinih nutrijenta kao što su dušik i fosfor. U ovom radu je fokus na fosfor i njegovo izdvajanje te onda razlikujemo dva osnovna oblika obrade. Naime, prvi način je kemijski gdje se dodaju razne metalne soli ili vapno kako bi istaložili fosfor. Neke od korištenih soli su željezov (III) klorid i sulfat, kao i aluminijev sulfat gdje onda nastaje željezov (III) fosfat odnosno aluminijev fosfat. Nakon dodavanja soli istaložen fosfor se iz otpadne vode izdvaja sedimentacijom ili filtracijom. Kemijsko izdvajanje je uspješna metoda, a na kraju ostaje talog bogat fosforom (u slučaju dodavanja vapna nastaje hidroksiapatit), ali kemijski vezan što predstavlja problem za izdvajanje i daljnje iskorištenje taloga. Ukoliko uklanjamo fosfor u koncentraciji iznad 2 mg/L fosfora dovoljno je dodati jednaku količinu soli koliko imamo i fosfora, ali kod vode s manjom koncentracijom fosfora, što je većinom slučaj kad se ovaj način obrade koristi nakon sekundarne obrade, potrebno je dodati veću količinu soli što je većinom ekonomski neisplativo. Također je bitan i faktor pH-vrijednosti kod ovakvog načina obrade kako se talog ne bi ponovno vratio u otopinu te je optimalan pH za željezne soli oko 7. Doduše ovaj način se ne koristi kod jako strogih zahtjeva izlazne otpadne vode jer ne donosi željene rezultate izdvajanja fosfora, već su potrebni nešto sofisticiraniji procesi. Nadalje ovaj način obrade se češće koristi kod većih postrojenja jer ona manja rijetko imaju dovoljno mjesta ili opreme za sve aspekte kemijske obrade otpadne vode. Jedan od problema je zapravo skladištenje i nabavljanje kemikalija potrebnih za proces. Zatim je problem varijabilnosti pH u dolaznim otpadnim vodama kod malih postrojenja što ima veliki učinak na pouzdanost uklanjanja fosfora. Doduše pH je moguće namjestiti dodatkom lužina, no to je često teško u malim postrojenjima zbog potrebne opreme i sigurnosnih zahtjeva. Iz tog razloga se kod malih

postrojenja rijetko može ostvariti ekonomska i ekološka dobit, a i sama učinkovitost je teško predvidiva.

S druge strane se javlja sve češće napredno biološko uklanjanje fosfora (EBPR). Ovaj postupak se smatra ekonomskom i ekološkom alternativom kemijskog postupka. Također je unaprijeđen postupak sekundarnog načina obrade otpadne vode aktivnim muljem gdje se količina izdvojenog fosfora povećava deseterostruko. Ono što razlikuje ovaj način obrade od klasične biološke obrade komunalnih otpadnih voda je rast posebnih heterotrofnih organizama u aktivnom mulju. Spomenuti heterotrofni organizmi mogu iskoristiti velike količine fosfora i skladištiti ih u dugačke lance koje zovemo polifosfatima koje organizmi koriste kao zalihu energije. Polifosfate mogu proizvesti mnoge bakterije, ali rijetko koje ih mogu iskoristiti kao energiju. Ove bakterije su u stanju prikupiti energiju koja je pohranjena u polifosfatima za akumulaciju hlapljivih masnih kiselina i sekvstrirati ih kao poli- $\beta$ -hidroksialkanoate pri anaerobnim uvjetima. Ove organizme koji koegzistiraju s klasičnim organizmima koji obitavaju u aktivnom mulju zovemo fosfor akumulirajućim organizmima (PAO) (Henze i sur., 2008).

Uspješnost uklanjanja fosfora iz ulazne komunalne otpadne vode je direktno proporcijalan s količinom fosfor akumulirajućih organizama u aktivnom mulju. Kao kod obične biološke obrade otpadne vode, i EBPR se može koristiti zajedno s membranskim procesima što povećava prednosti samog postupka. Jedini nedostatak sistema je to što implementacija membranskih postupaka donosi velika ekonomska izdvajanja kod kapitalnih troškova, ali i operativnih budući da je potrebna visoka razina održavanja ovakvog postrojenja.

Aktivni mulj nastao nakon EBPR je sastavljen od 5-7% fosfora te se kao takav može koristiti na više načina. Korištenjem direktno u poljoprivredi može ostvariti rezultate koji su konkurentni mineralnim gnojivima jer se može koristiti na tlima različitih svojstava i iskoristivost za biljke je velika. Doduše javlja se problem širenja patogenih organizama kroz tlo jer se mulj ne stabilizira. Problem patogena se rješava spaljivanjem tog mulja čime se stvara pepeo u kojem je sadržan fosfor. Taj fosfor se može ponovno oporaviti kiselinskom ekstrakcijom, ali se javlja problem zagađenja teškim metalima. Doduše ako mulj podliježe stabilizaciji fosfor se ponovno otpušta u vodu. Tada je opcija istaložiti struvit iz otpadne vode bogate fosfatima nakon anaerobne digestije (Yuan i sur., 2012.).



Nadalje i sama oprema za EBPR je puno većeg troška nego kemijski postupak uklanjanja fosfora iz otpadne vode. Kapitalni troškovi uključuju instalaciju reaktora, miješala i pumpi, a i zračnih pumpi. No, s daljnjim razmatranjem može se zaključiti da su operativni troškovi znatno manji kod EBPR sistema jer je smanjena potreba za kemikalijama i olakšano je zbrinjavanje otpada budući da u proces nisu uključene kemikalije već aktivni mulj. Također napredno biološko uklanjanje fosfora može podnesti veće koncentracije ukupnih suspendiranih tvari nego obična biološka obrada. Talog koji dobivamo na kraju procesa je manji, no što se proizvede kod kemijskog izdvajanja fosfora.

### 2.6.3. Pravilnik o korištenju mulja za poljoprivredne svrhe

Nakon svih navedenih procesa obrade komunalne otpadne imamo aktivni mulj ili talog, ovisno o korištenom postupku. Aktivni mulj koji u sebi ima određenu količinu fosfora ne možemo direktno koristiti u poljoprivredi. Rukovanje i korištenje aktivnog mulja u poljoprivredi propisano je *Pravilnikom o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda* kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/08). U ovom razmatramo aktivni mulj koji nastaje u uređajima za biološku obradu komunalne otpadne vode koja pristiže iz kućanstava i gradova, izuzev one nastale tijekom rada neke industrije.

Prema pravilniku, nastali mulj se može koristiti u poljoprivredi samo ako:

1. sadrži teške metale u količinama koje nisu veće od dopuštenih vrijednosti

Tablica 3. Dopušteni sadržaj teških metala u obrađenom mulju koji se koristi u poljoprivredi

Teški metali	Dopušteni sadržaj teških metala izražen u mg/kg suhe tvari
Kadmij	5
Bakar	600
Nikal	80
Olovo	500
Cink	2000
Živa	5
Krom	500

2. sadrži organske tvari u količinama koje nisu veće od dopuštenih vrijednosti

Tablica 4. Dopušteni sadržaj organskih tvari u obrađenom mulju koji se koristi u poljoprivredi

Organske tvari u mulju	Dopušteni sadržaj organskih tvari u mulju
Poliklorirani bifenili:	U mg/kg suhe tvari mulja
2,4,4'-triklorobifenil	0,2
2,2',5,5'-tetraklorobifenil	0,2
2,2',4,5,5'-pentaklorobifenil	0,2
2,2',3,4,5,5'-heksaklorobifenil	0,2
2,2',3,4,4',5,5'-heptaklorobifenil	0,2
Poliklorirani dibenzodoksini/dibenzofurani(PCDD/PCDF)	100 ng TCDD ekvivalenta po kg suhe tvari mulja

3. je stabiliziran na način da su u njemu uništeni patogeni organizmi, potencijalni uzročnici oboljenja

Uz ova obilježja mulja propisano je da se ne može koristiti više od 1,66 tona suhe tvari mulja po hektaru poljoprivrednog tla.

## 2.7. Obrada aktivnog mulja

Prije korištenja aktivnog mulja ili taloga kao fosforno gnojivo u poljoprivredi potrebno ga je obraditi. Ukoliko ćemo koristiti aktivni mulj kao takav, moramo ga stabilizirati. Proces stabilizacije označava postupke kojima se smanjuje miris i truljenje aktivnog mulja te razinu patogenih organizama u njemu. Učinke stabilizacije možemo postići kemijski ili biološki.

### 2.7.1. Kemijska stabilizacija

Kada se govori o kemijskoj stabilizaciji razmatra se stabilizacija uz pomoć vapna koji se dozira u mulj. Stabilizacija vapnom se provodi dodavanjem hidratiziranog vapna ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) u tekući aktivni mulj. Vapno se dozira prilikom čega se povisuje pH mulja kako bi uvjeti bili nepovoljni za rast patogenih organizama. Ovaj proces se pokazao povoljnim kod povećavanja uspješnosti filtriranja mulja kao i bržeg sušenja istog nakon dodatka vapna. Također pomaže pri zadržavanju teških metala u čvrstim tvarima mulja jer većina njih tvore netopive

hidroksidne taloge pri visokim pH vrijednostima. Aktivni mulj ima doduše prirodnu osobinu da vraća pH na normalnu razinu i zato je potrebno pratiti pH i dozirati ga tijekom provođenja stabilizacije. S druge strane povećavamo i količinu mulja jer smo mu dodali još jednu tvar, tj. vapno. Ovaj proces zahtjeva jako miješanje kako bi vapno i mulj bili u konstantnom kontaktu. U principu je potrebno ostvariti da se pH održava iznad razine 12 barem dva sata kako bi se taj mulj smatrao stabiliziranim (USEPA, 1979.). Ono što je nedostatak kod korištenja ovakvog mulja je to što sada nakupljeni teški metali koji čine udio čvrstih tvari zajedno s muljem često premašuju propisanu dozvoljenu količinu za upotrebu u poljoprivredi. No, aktivni mulj tretiran vapnom ima povećanu količinu u vodi topljivog fosfora što povećava stupanj njegovog iskorištenja u rast biljaka (Akrivos i sur., 2000). Najviše jer su istraživanja pokazala da aktivni mulj koji je tretiran vapnom ima pozitivan učinak na pH, strukturu i propusnost zemlje na kojoj se koristilo (Lineres, 1986.). Uz to kalcij ima važnu ulogu u rastu biljaka kao i u stvaranju u vodi topljivih oblika fosfora.

### **2.7.2. Biološka stabilizacija**

Kada se govori o biološkoj stabilizaciji aktivnog mulja, misli se na aerobnu i anaerobnu stabilizaciju. Aerobna stabilizacija aktivnog mulja obuhvaća razgradnju organskih tvari u mulju uz prisustvo kisika. Kisik se uvodi u reaktor u obliku mjehurića prilikom čega mikroorganizmi koji su već prisutni u mulju konvertiraju organske tvari do krajnjeg ugljikovog dioksida i vode te amonijak i aminokiseline do nitrata. Zasad je proces sličan samoj aerobnoj obradi otpadne vode, no razlika je u tome što je vrijeme zadržavanja duže i ne pritječe nova količina otpadne vode pa samim time mikroorganizmi ne dobivaju više hrane. Nakon nekog vremena mikroorganizmi umiru i ostale bakterije ih koriste kao hranu. Taj proces nazivamo endogena respiracija i ona je zaslužna za smanjenje koncentracije organskih čvrstih tvari u mulju. Ovakav proces od konstrukcije zahtjeva samo otvoreni tank i procesira muljeve koji su jako koncentrirani nutrijentima za razliku od anaerobne stabilizacije. Doduše postotak uklonjenih VSS je podjednak onome u anaerobnoj stabilizaciji. Još jedan od načina aerobne stabilizacije je zapravo kompostiranje gdje se aktivni mulj miješa sa raznim biorazgradivim tvarima kao što su piljevina i zeleni otpad prilikom čega se oko 20% VSS pretvara u ugljikov dioksid te još nastaje voda i oslobađa se toplina. Ovaj postupak se temelji na procesima koji se prirodno javljaju kao što su mezofilna i termofilna aerobna razgradnja uz prozračivanje vanjskim zrakom čime se štedi na energiji. Doduše ovaj postupak je dugotrajan i zahtjeva puno

prostora. Ono što je bitno za uspješno kompostiranje je da unutrašnjost kompostne hrpe bude između 45 i 65°C ovisno o trenutnom procesu koji se odvija i da se održava vlažnost. Sam proces razgradnje i uništavanja patogenih organizama traje otprilike šest mjeseci. Finalni produkt možemo koristiti u poljoprivredi ukoliko je u skladu s Pravilnikom.

Anaerobna stabilizacija je i najčešće korišteni postupak stabilizacije aktivnog mulja. Uključuje biološku stabilizaciju mulja bez prisustva zraka koja uz samu stabilizaciju konvertira VSS u iskoristiv, zapaljiv produkt bioplin. Bioplin se sastoji većinski od metana, a zatim ugljikovog dioksida i vode. Njega se kasnije dodatno procesira i iskorištava zbog velikog udjela metana. Preostali, sada stabilizirani mulj, možemo iskoristiti u poljoprivredi. Anaerobna stabilizacija se zapravo sastoji od nekoliko koraka, a to su hidroliza, acidogeneza, acetogeneza i metanogeneza. Prva tri koraka se temelje na smanjivanju organskih molekula, a zadnji korak je zaslužan za stvaranje metana. Hidroliza, koja započinje cijelu priču, uz pomoć bakterija koje stvaraju kiseline razgrađuju makromolekule kao što su polisaharidi, lipidi, proteini i slično do oligosaharida, glicerola i aminokiselina. U sljedećem koraku, acidogenezi, jednostavnije molekule stvaraju hlapljive masne kiseline i organske kiseline malih molarnih masa, uz ugljikov dioksid i vodik. Treći korak uključuje acetogenezu gdje se hlapljive masne kiseline oksidiraju do vodika, ugljikova dioksida i acetata. Naposljetku dolazimo do metanogeneze gdje se stvara metan preko jednog od dva načina. Metan može nastati iz nastalih ugljikovog dioksida i vodika uz pomoć hidrogenotrofnih bakterija ili iz acetata uz pomoć acetotrofnih bakterija. Ovaj cijeli proces se temelji na simbiotskom odnosu metanogenih bakterija sa ostalim prisutnim mikroorganizmima u aktivnom mulju pri čemu surađuju u pretvorbi organskih tvari u bioplin. Također razlikujemo dva načina provedbe anaerobne stabilizacije, a to su mezofilna pri nižim temperaturama (oko 30°C) i termofilna pri povišenim temperaturama (oko 50°C). Doduše razlikujemo i psihrofilnu stabilizaciju koja se provodi ispod 20°C i puno je povoljnija što se tiče iskorištavanja energije. S druge strane biokemijske reakcije su sporije pri tako niskim temperaturama te će za provođenje takvog postupka biti potreban veći reaktor. U usporedbi s aerobnom stabilizacijom, ovakav način zahtjeva manje energije. Nadalje, kada bi anaerobnu stabilizaciju usporedili s kemijskom, zaključak je da ovaj način koristi znatno manje kemikalija. No, uz sve prednosti, ovakav način stabilizacije zahtjeva znatno veće kapitalne troškove nego druge navedene opcije, ali je primjenjivo za jako velika postrojenja gdje su operativni troškovi značajniji.

Ovo je način stabilizacije koji se može koristiti kao jedan od koraka u daljnjem

tretiranju aktivnog mulja, no također postoji kao opcija direktnog korištenja u poljoprivredi. Ono ima svoje prednosti koje ostali postupci nemaju. Na primjer aktivni mulj nakon stabilizacije sadrži veliki udio organskih tvari što pogoduje formiranju humusa. Zapravo je količina fosfora kojeg biljke mogu iskoristiti u ovakvom mulju oko 8,8% što je više od pepela i struvita (Herzel i sur., 2016). Svejedno dosad nije imao uspješnu primjenu u poljoprivredi iz ostalih rizika koje donosi, a to su potencijalne infekcije radi prisutnosti patogenih organizama, kao i određena količina droga koja se može nalaziti u mulju. Zato je prije ikakve uporabe u poljoprivredi taj mulj potrebno karakterizirati da bude u skladu s Pravilnikom o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi. Mulj sadrži organske i anorganske kontaminantne kao patogene, teške metale, zaostatke lijekova, mikroplastike i sl. tako da se bez obzira na prednosti još uvijek smatra nesigurnim kao gnojivo.

### **2.7.3. Spaljivanje mulja**

Uz stabilizaciju, aktivni mulj možemo iskoristiti tako da ga spaljujemo u pepeo. U ovaj proces može ući mulj, koji nije prethodno stabiliziran, ali je osušen do nekih 30% suhe tvari. Tijekom tog procesa izgaranja mulja nastaje para koju možemo iskoristiti kao pokretačku snagu plinskih turbina. Uz paru nastaje CO<sub>2</sub>, voda, pepeo i dimni plin. Dimni plin doduše prvo mora proći kroz procese pročišćavanja prije nego što se otpusti u okolinu jer sadrži dušikove okside i teške metale. No, i s njegovim pročišćavanjem ispušta se opasan zrak u okolinu. Ovakav način tretiranja aktivnog mulja je zapravo jako čest u europskim zemljama kao što su Nizozemska, Njemačka, Švicarska te Austrija.

Nastali pepeo se većinom sastoji od silicija, željeza, kalcija i fosfora. Za razliku od pepela od ugljena, ovaj pepeo, nastao sagorijevanjem aktivnog mulja sadrži veći udio fosfora. Doduše mala količina fosfora iz tog pepela je u obliku koji je povoljan za korištenje kao gnojivo te ga se treba tretirati prije upotrebe. Uz to, pepeo sadrži veće količine teških metala od propisanih te kao takav, bez izdvajanja istih, se ne bi smio koristiti u poljoprivredne svrhe. Iz tog razloga je pokrenut SUSAN projekt u Europskoj Uniji koji nudi rješenje na oba problema. Naime, temelji se na tome da se pepeo pomiješa s kloridnim spojevima i ponovno izgara na temperaturama od 850 do 1000°C. Prilikom ovog postupka se izdvaja frakcija teških metala i nastaju spojevi fosfora koji su iskoristivi u poljoprivredi kao što su magnezij i kalcij fosfat. No, ni ovim načinom se nije postigla velika topljivost fosfora u zemlji. Zaključeno je da se pepeo nastao sagorijevanjem mulja iz komunalnih otpadnih voda putem SUSAN projekta ne

može koristiti bez dodatnog tretmana. Slijedeći postupak s kojim su se pokušali dobiti bolji rezultati je termokemijsko tretiranje pepela. Temelji se na dodavanju natrijevog sulfata, natrijevog i kalijevog karbonata te natrijeve i kalijeve lužine pepelu prije ponovnog izgaranja. Korištenjem ovog postupka se izdvojila većina teških metala i postigla se topljivost fosfora u zemlji od 82%, što je zadovoljavajuće za korištenje u poljoprivredi. Ovako tretiran pepeo sadrži 6,9% fosfora kojeg biljke mogu apsorbirati, što je dvostruko više od količine fosfora u običnom pepelu nastalom mono-spaljivanjem mulja (Herzel i sur., 2015)

Zasad je najčešći način korištenja nastalog pepela u izradi građevinskog materijala ili ga se jednostavno odvozi na odlagalište otpada.

#### **2.7.4. Sušenje**

Sušenje stabiliziranog mulja prije primjene u poljoprivredi ili spaljivanja znači smanjenje udjela vode iz prvotne smjese. Većinom se to temelji na isparavanju vode upotrebom termalne energije.

Na sušenje nam može doći mulj direktno nakon stabilizacije i čiji je udio vode oko 97% ili onaj prethodno dehidriran do 35% suhe tvari. Dehidraciju možemo provesti pomoću polja za sušenje ili mehaničkim načinom pomoću centrifuga. Uklonjena voda zapravo sačinjava slobodnu vodu koju je lako ukloniti iz same smjese. Za sve veće postotke suhe tvari u mulju moramo koristiti toplinu kako bi uklonili vezanu vodu.

Ukoliko se u poljoprivredi koristi vlažan mulj nakon stabilizacije, cilj nam je ipak smanjiti sadržaj vode kako bi olakšali i smanjili trošak samog transporta, ali i skladištenja. Za korištenje u poljoprivredne svrhe se preporuča sušenje do 60% (Flaga, 2005). Kada moramo ukloniti veću količinu vode koristimo se termalnim sušenjem odnosno sagorijevanjem nafte i plina kako bi postigli visoke temperature sušenja. Izvor energije također može biti i otpadna toplina iz nekih drugih procesa kao na primjer bioplin nastao u procesu anaerobne stabilizacije. Ovakav mulj je i pasteriziran što je također prednost kod korištenja u poljoprivredi. No, troškovi ovakvog sušenja su visoki, kod izgradnje postrojenja, ali i operativni troškovi kroz potrošnju energije. Alternativa ovome je korištenje solarne energije kod sušenja, ali to je u skladu s klimatskim uvjetima područja.

Još jedan cilj sušenja bi bio povećanje kalorijske vrijednosti mulja kako bi ga lakše

spalili i uštedili na energiji. Prihvatljivi udjeli suhe tvari mulj prije spaljivanja su 35-45% ili iznad 90% (Flaga, 2005.)

## 2.8. Struvit

Jedan od načina iskorištavanja fosfora kao gnojiva u poljoprivredi je preko struvita. Struvit je fosfatni mineral ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) koji se može istaložiti iz preostalog fosfora u već obrađenoj otpadnoj vodi, odnosno onaj fosfor koji se nije ugradio u aktivni mulj. Ono što je ključno za taloženje struvita jest prisutnost magnezijevih i amonijevih kationa u otopini, uz naravno fosfor kao i optimalan pH. Amonijak i fosfati se već nalaze u vodi iz razloga što se radi o otpadnoj vodi komunalnog podrijetla, no magnezija često nema u dovoljnoj količini te ga dodajemo naknadno. Poželjan pH je iznad 9, jer pH od 7,5 daje nedovoljno zadovoljavajuće rezultate. Kako bi namjestili pH često se koriste magnezijevi spojevi ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgO}$ ) kako bi se u isto vrijeme zadovoljila količina magnezija i postigao optimalni pH. Ono što je bitno napomenuti je to da se magnezij u vodi natječe s kalcijem za stvaranje spoja s fosforom pri čemu je bitno pratiti da li je omjer kalcija nad magnezijem u vodi veći od 2.

Struvit sadrži 12,5% suhe tvari teoretskog fosfora što je slično po količini fosfatnim stijenama (Muys i sur., 2021). Također ga shvaćamo kao gnojivo koje uz veliku koncentraciju fosfora ima i veliku koncentraciju dušika i magnezija. Kao gnojivo ima prednosti kao što je to što ne sadrži teške metale ili organske kontaminante. Također se struvit vrlo često i nakuplja u postrojenjima za obradu otpadnih voda, što ovim postupcima smanjujemo. U usporedbi apsorpcije struvita kao gnojiva naspram klasičnog mineralnog gnojiva koji sadrži superfosfat se primjećuje kako struvit ima sporije otpuštanje. No, to zapravo može biti prednost jer se uklanja problem gubitka fosfora. Nadalje, može rezultirati i nedovoljnoj količini fosfora u tlu za rast biljaka pogotovo u početku kada je otpuštanje fosfora iz struvita sporo, a potreba biljke velika. Topljivost struvita u tlu visi o nekoliko faktora. Zapravo je topljivost struvita u vodi značajno manja nego uobičajeno korištenih mineralnih gnojiva. No, topljivost struvita u citratima je značajno veća, a citrati u tlu potječu iz organskih kiselina koje izlučuje korijenje biljaka. Topljivost struvita nastalog iz komunalnih otpadnih voda u citratima je 29%. Ono što je jako bitna karakteristika struvita kao gnojiva je to što je skoro pa netopiv u neutralnom i bazičnom tlu, ali se topljivost povećava sa smanjenjem pH. Pri pH tla od 4,5 topljivost struvita i mineralnih gnojiva je podjednako. Iz toga se može zaključiti da je veća mogućnost zamjene umjetnih gnojiva struvitom pri kiselim tlima. Još jedan faktor o kojem ovisi iskorištenje struvita

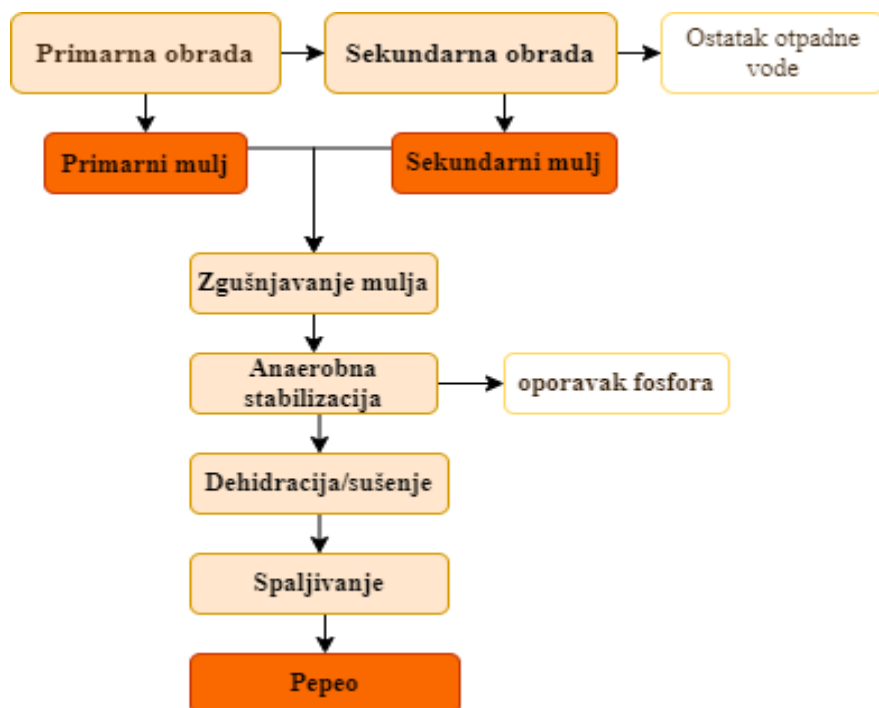
je veličina granula struvita, pri čemu je bolja topljivost fino mljevenih zrnca struvita. Jedan od problema struvita je loše iskorištenje dušika, koji je jedan od limitirajućih faktora za rast biljke uz fosfor. Razlog tome je loša topljivost struvita u vodi. Zato su bolje rezultate u poljoprivredi davale posebne vrste struvita s dodatkom izvora dušika (Hertzberger i sur., 2020).

Maksimalni opravak struvita iz komunalnih otpadnih voda je 43% i ukoliko se ta količina primjeni na ukupnu količinu komunalne otpadne vode u Europskoj uniji moglo bi se zadovoljiti 13% europske potrebe za fosfatnim gnojivom (Muys i sur., 2021). No, iako ima velikih potencijala kao gnojivo, još uvijek ima dosta niske koncentracije iskorištenja dušika, nema uopće kalija i ne sadrži organske tvari te se za sada gleda kao privremeno rješenje krize fosfora kao gnojiva u svijetu.



## 2.9. Primjeri u drugim državama

### 2.9.1. Nizozemska



Slika 2. Načini tretiranja komunalne otpadne vode u Nizozemskoj (vlastita slika)

Prema izvješću *Sewage sludge management in a circular economy: Exploring technologies applied in the Netherlands*, Nizozemska je država koja je u potpunosti opskrbljena sa sustavima za pročišćavanje komunalnih otpadnih voda još od 2008. godine. Njihov način se temelji na recikliranju mulja pri čemu ga ponovno iskorištavaju do 95% u razne svrhe, a ne samo poljoprivredne.

Prije tretiranja aktivnog mulja, ulazna komunalna otpadna voda se primarno i sekundarno (biološki) obrađuje. Sakupljeni mulj ima oko 5% suhe tvari te je poželjno smanjiti volumen dolaznog mulja. Prvi korak u tome sačinjava gravitacijska taložnica koja ostvaruje zgušnjavanje mulja do 15% suhe tvari. Nakon čega slijedi dehidracija dekanter centrifugom uz pomoć koje se udio suhe tvari povećava na 30%. Daljnji način uklanjanja vode iz mulja u Nizozemskoj je kompostiranje. Ono se odvija u velikim zatvorenim tunelima. U Nizozemskoj je korištenje kompostiranog mulja zabranjeno u poljoprivredi, ali se on miješa s dehidriranim prije no što ide na spaljivanje. Alternativa kompostiranju su staklenici za sušenje mulja. U

staklenicima se uz pomoć bioplina nastalog tijekom anaerobne stabilizacije postižu temperature od 60-100 °C. Mulj se u staklenicima suši do 60-70% suhe tvari.

Anaerobna stabilizacija se koristi radi proizvodnje bioplina za koji smo spomenuli da se koristi pri termalnom sušenju mulja, ali dobivamo i stabilizirani mulj iz kojeg se oporavlja fosfor. Najčešći način oporavka fosfora je iz zaostale vode nakon anaerobne stabilizacije kroz taloženje kao struvit. Zato se u Nizozemskoj koriste tri tehnike AirPrex®, PHOSPAQ® i ANPHOS®. Osim struvita, oporavak fosfora kao gnojiva je moguć kao kalcij fosfat. U tom postupku se dodaju  $MgCl_2$ ,  $MgO$  i  $Ca(OH)_2$  radi taloženja kalcij fosfata. Zapravo ovako istaložen fosfor ima veći potencijal u iskorištenju kod biljaka nego sam superfosfat koji se koristi u gnojivima. Ukupno 17% istaloženog fosfora je iskoristiv biljkama, dok je  $P_2O_5$  12,8% (Herzel i sur, 2016).

Naposlijetku se mulj spaljuje u svrhu oporavka energije. Za to je potrebna direktna toplina koja se koristi za sušenje ulazne sirovine, ali i toplina koja se oslobađa pri hlađenju izlaznog dima. Pepeo i dim nastali ovim postupkom se prikladno zbrinjavaju buduće da sadrže tvari koji su veliki zagađivači zraka. Ukoliko u ovom procesu nastaje višak topline može se dalje koristiti u industriji ili za grijanje.

Spaljivanje je moguće kao mono-spaljivanje gdje je ulazna sirovina samo mulj i u Nizozemskoj postoje dva takva postrojenja. Nakon mono-spaljivanja je moguće oporaviti fosfor iz pepela. Trenutno postoje pilot postrojenja koja su uspjeli doći do 27% oporavka fosfora iz pepela. Planira se sagraditi i kompletno postrojenje u sklopu mono-spalionica u tu svrhu.

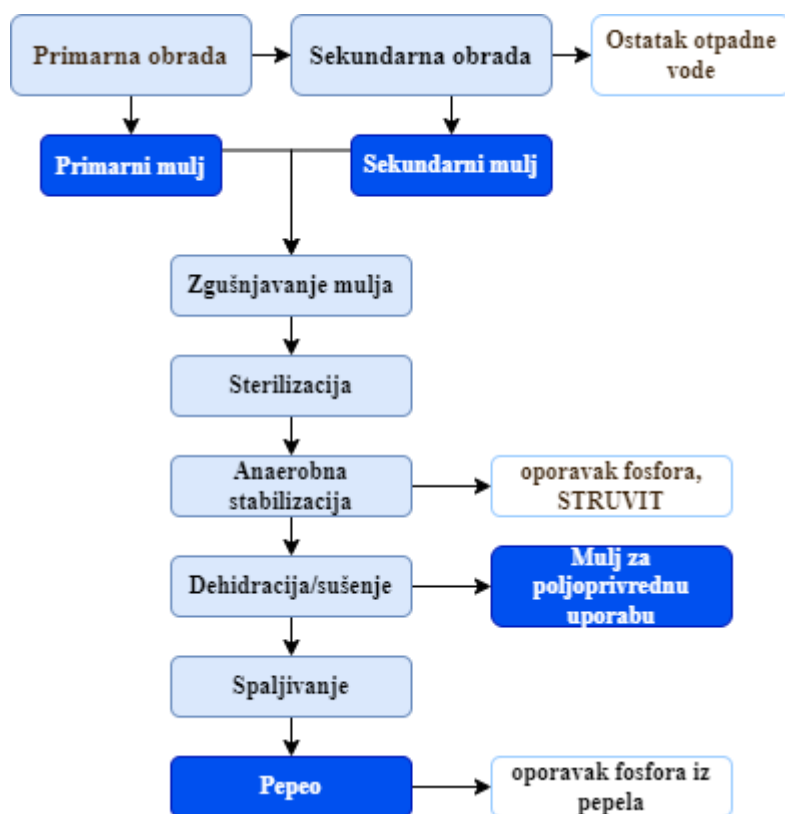
Također postoji i opcija suspaljivanja mulja s ostalim komunalnim otpadom. To se radi u već postavljenim spalionicama otpada, ali je količina mulja koji se može dodati ograničen. Doduše tako nastali pepeo se nerijetko koristi kao građevinski materijal, ali ima premalo fosfora za bilokakvo oporavljanje. Odvoz pepela u odlagališta otpada je u Nizozemskoj zabranjeno od 2020. te se isti mora koristiti kao građevinski materijal.

Ovo je i dalje jedan od najčešćih načina obrade mulja u Europi jer smanjuje njegov volumen za 90% i inaktivira moguće organske kontaminante. U Nizozemskoj je ovo jedini

način završne obrade mulja jer je zabranjeno korištenje direktnog mulja u poljoprivredne svrhe kao i odvoz mulja na odlagalište otpada. Doduše, Nizozemska zato određenu količinu mulja i eksportira u druge države kao na primjer u Veliku Britaniju gdje direktno korištenje mulja nije zabranjeno.

Korištenje mulja u poljoprivredne svrhe je ekonomičnije od spaljivanja, no u Nizozemskoj to još nije zaživjelo. No, i dalje se razmatraju opcije kako da se mulj implementira u korištenje budući da je to najodrživija opcija.

## 2.9.2. Njemačka



Slika 3. Načini tretiranja komunalne otpadne vode u Njemačkoj (vlastita slika)

Pomoću izvješća *Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland*, razmotreni su načini rukovanja muljem u Njemačkoj. Princip obrade komunalne otpadne vode je dosta sličan onom u Nizozemskoj, kao što vidimo na slici 3. Jedna od bitnijih razlika je provođenje sterilizacije mulja prije stabilizacije kako bi se uklonili patogeni organizmi. Taj korak je obavezan u Njemačkoj ukoliko se mulj namjerava koristiti u poljoprivredi.

Još jedna vrlo bitna razlika naspram Nizozemske su zakoni koji dopuštaju korištenje stabiliziranog mulja u poljoprivredne svrhe ukoliko to ne premašuje količinu od 5 tona suhe tvari mulja po hektaru poljoprivredne površine tijekom tri godine. Ono što se radi je miješanje mulja s umjetnim gnojivima kako bi ga razrijedili. No, iako je njegovo korištenje u Njemačkoj dozvoljeno, to ima svoja ograničenja i mjere opreza iz razloga što nije moguće procijeniti što sve točno putem naših izlučevina dolazi u sastav mulja. Ispitivanje mulja je potrebno prije primjene u tlu, a to ide na trošak postrojenja za obradu mulja.

Uz korištenje direktnog mulja u poljoprivredi kao izvor fosfora, moguće je i oporavak fosfora iz pepela nastalog mono-spaljivanjem. Njemačka ima više od 20 postrojenja za mono-spaljivanje koja imaju kapacitet 580,000 tona suhe tvari po godini i najviše mulja se obrađuje na ovakav način. No, postrojenja za oporavak fosfora iz pepela nisu samo u pilot verzijama već su za neke procese napravljena i u industrijskom mjerilu. Usprkos tome, najviše se pepela ipak odvozi na odlagalište otpada.

Prema podacima iz 2011., u Njemačkoj se 29% mulja iskoristilo u poljoprivredne svrhe, dok se 55% spaljivalo i ostatak se iskoristio u oporavak ostalih materijala (Roskosch i Heidecke, 2018). Bitno je napomenuti da se količina mulja odvezenog na odlagalište otpada smanjila s 42% prije 2005. godine na 0% u 2011. godini. Razlog tome je zabrana koja je na snazi od 2005. u Njemačkoj da se mulj ne smije odlagati zajedno s ostalim otpadom.

Količina utroška fosfora u Njemačkoj je 170,000 tona godišnje. Prema izračunatim procjenama, 66,000 tona fosfora godišnje bi se moglo oporaviti samo iz pepela, dok se iz samog mulja potencijalno može dobiti 50,000 tona fosfora godišnje. Trenutni cilj je što više fosfora ostaviti u ciklusu, a procijenjena količina fosfora koji se oporavlja u Njemačkoj je 20%. Trenutno se radi na povećanju postrojenja za spaljivanje mulja, kao i tehnikama s kojima će oporavljen fosfor biti što više dostupan biljci.

## 2.10. Hrvatski potencijal

Tablica 5. Sastav mulja nakon raznih tipova obrade u Europskoj Uniji (European Commission, 2001.)

Oblik aktivnog mulja	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (% suhe stvari aktivnog mulja)	P (% suhe tvari aktivnog mulja)
Primarni aktivni mulj	-	2
Miješani mulj	-	2
Kompostirani	-	0,2-1,5
Stabiliziran vapnom	2,5-12	1,1-5,2
Stabiliziran anaerobnom digestijom	2,5-12,65	2,1-3
Stabiliziran aerobnom digestijom	4,9-6,9	1,1-5,5

U Hrvatskoj je u 2011. proizvedena 33.004 tona suhe tvari mulja iz otpadnih voda kućanstava. Prema Registru onečišćavanja okoliša, u 2020. godini je Hrvatska imala 51 uređaj s prethodnim stupnjem pročišćavanja, 27 uređaja s primarnim stupnjem pročišćavanja, 74 uređaja sa sekundarnim stupnjem pročišćavanja, i 19 uređaja s tercijarnim stupnjem pročišćavanja komunalnih otpadnih voda. Hrvatska nema razvijen plan kako rukovati s muljem jer je fokus dobiti izlaznu vodu zadovoljavajućih parametara, a većina mulja samo završi na odlagalištima otpada, dok se većina otpadne vode ispušta u okoliš bez pročišćavanja. No, ipak se mala količina koristi u poljoprivredi. Onaj mulj koji se koristi u poljoprivredi je kompostiran. Ali za sada nije postavljen kompletan sustav rukovanja s muljem. Proveden je *Projekt Zaštite Voda Od Onečišćenja Na Priobalnom Području* u 2014. godini prema kojem se smatra da je za Hrvatsku jedina prihvatljiva opcija mono-spaljivanja mulja. Budući da se radi o tehnologiji koja se u najvećem postotku koristi u Europskoj Uniji to ju čini već uhodanom alternativom. Za takav oblik tretiranja mulja je potrebno i instalirati postrojenja za sušenje istog. Budući da je Hrvatska priobalna zemlja, bilo bi najisplativije solarno sušiti dovedeni muljni kolač (23% suhe tvari). Prema tome bi za ekonomičnost obrade bilo potrebno napraviti mono-spalionice u blizini postrojenja za sušenje kako bi se uštedilo na troškovima transporta, ili ih izgraditi u blizini lokacije za poljoprivrednu uporabu pepela. Ukoliko se Hrvatska odluči

na ovu opciju, izgradnja većih postrojenja bi bio veliki kapitalni trošak, ali bi znatno smanjilo operativne troškove obrade. Također iz pepela je moguće oporaviti određenu količinu fosfora što postaje sve primamljivija opcija zbog nedostatka fosfatnih stijena.

U sklopu Višegodišnjeg programa gradnje komunalnih vodnih građevina, plan je da će do 2023.godine na sustav Hrvatske javne vodoopskrbe biti priključeno 85-90% stanovništva. Što je sudeći po popisu stanovništva iz 2021.godine u prosjeku 3.402.463 stanovnika. Otprilike jedna osoba godišnje proizvede 10 do 15 kg suhe tvari mulja (Prasad i sur., 2019). Ako se uzme da je prosjek toga 12,5 kg, ukupna količina stvorenog mulja u Hrvatskoj bi bilo 42.530 tona suhe tvari mulja. Kako je u Hrvatskoj trenutno jedina prihvatljiva opcija mono-spaljivanja, razmatrat će se dostupna količina fosfora iz pepela. Prema Njemačkim izvješćima moguć je oporavak od 90% fosfora koji se nalazio u muljnom kolaču, koji sadrži 2% fosfora što se vidi u Tablici 5. Prema tome je količina fosfora koju je moguće oporaviti koristeći ovaj postupak 765,54 tona suhe tvari. To sačinjava 5% ukupne Hrvatske godišnje potrebe za fosforom u poljoprivredi. Odnosno to bi smanjilo upotrebu mineralnih gnojiva u Hrvatskoj za 5%.

### 3. ZAKLJUČCI

Pročišćavanjem otpadnih komunalnih voda dolazimo do brojnih vrijednih proizvoda za oporavljanje fosfora koje možemo koristiti u poljoprivredi. Kao oblik obrade i stabilizacije imamo više opcija.

1. Mulj se može koristiti kao miješani nakon primarne i sekundarne obrade i anaerobne stabilizacije, što dovodi do uštede zbog manje troškova na daljnju obradu i posebna postrojenja. Anaerobna stabilizacija se najčešće koristi u praksi bez obzira na veće kapitalne troškove od aerobne obrade jer zahtjeva posebna postrojenja. No, tim načinom nastaje i nusprodukt metan koji se može koristiti kao pogonsko gorivo za ostale daljnje procese tretiranja mulja kao na primjer sušenje i time povećati ekonomičnost procesa.
2. Nadalje, postoji i mulj koji nastaje nakon tercijarne obrade mulja. Pri tome razlikujemo kemijsku obradu i EBPR. Kod kemijske obrade se fosfor izdvaja u obliku taloga i to jako uspješno, ali je kemijski vezan što je problem kod iskorištenja tog taloga u biljaka. Uz to se javlja problem što je taj postupak moguće koristiti samo kod taloga prihvatljivog pH. Ukoliko je potrebno namještanje istog, dolazi do problema kod malih postrojenja oko troškova samog procesa, ali i ekološkog utjecaja koje te silne kemikalije imaju. EBPR ima prednosti kao što su manji operativni troškovi, ali je potrebno izgraditi posebna postrojenja što čini kapitalne troškove veće nego obična kemijska obrada. Doduše u usporedbi sa sekundarnom biološkom obradom vode, ovdje nastaje manje mulja, ali koji je bogatiji s fosforom što i čini izlaznu vodu bolje kvalitete. Iz tog razloga je ekološki prihvatljivija opcija. Ovako nastali talog se također može daljnje obraditi kao i onaj miješani i koristiti direktno u poljoprivredi.
3. Direktno korištenje mulja ima svoje prednosti koje ostali postupci nemaju. Na primjer sadrži veliki udio organskih tvari što pogoduje formiranju humusa, nudi jeftinu alternativu gnojivima jer je implementiranje mulja direktno u poljoprivredu najjeftiniji način tretiranja mulja, dok je spaljivanje bez obzira na oporavak viška energije skup princip tretiranja. Ali takav postupak dosad nije čest u implementaciji zbog opasnosti koje donosi direktno korišten mulj, kao što su moguće infekcije zbog postojanja patogenih organizama u istom, i ostali parametri koji su propisani Pravilnikom. Zato je

potrebno da je mulj povoljan za korištenje u poljoprivredi, no alternativa je spaljivanje ili odlaganje mulja na odlagalištima otpada. Spaljivanju se može podvrgnuti mulj nedovoljne kakvoće, ali češće se odmah pristupa ovom načinu tretiranja mulja. Finalni produkt mono-spaljivanja mulja je pepeo iz kojeg se određenim postupcima može izdvojiti fosfor za poljoprivrednu uporabu. Ovime smanjujemo volumen samog produkta i ne postoji problem s potencijalnim kontaminacijama. Doduše i to je određeni izazov jer izlazni pepeo kod nekih postupaka može imati povećani udio teških metala na što se treba paziti kod korištenja u poljoprivredi. Također je i količina fosfora koji je iskoristiv u biljkama i najniži među navedenim opcijama. No, radi se o uhodanom procesu koji je najčešći način obrade mulja u Nizozemskoj i Njemačkoj te kao takav je najekonomičniji pristup tretiranja mulja u Hrvatskoj iako zasad još nije zaživio.

4. Trenutno se struvit tretira kao privremena najbolja alternativa korištenja fosfora u poljoprivredne svrhe. Temelj je voda koja svakako zaostaje nakon anaerobne stabilizacije koja je ključan korak u obradi mulja. Nastaje struvit koji iako može dostići zadovoljavajuće koncentracije iskorištenja fosfora u biljaka, ne sadrži iskoristiv oblik dušika, organske tvari i kalij. Također je njegovo iskorištenje jako ovisno o svojstvima tla, posebice pH tla što ograničava njegovu uporabu. Iz svih navedenih razloga ne smatra se kao konačno rješenje nedostatka fosfora.
5. U Hrvatskoj bi trebalo povećati postotak ljudi koji su spojeni na sustav javne vodoopskrbe, ali također i sagraditi postrojenja za oporavljanje fosfora iz otpadnih komunalnih voda. Jer iako se povećava količina naprednih uređaja za pročišćavanje ulazne komunalne vode (kao onih tercijarnih), taj mulj se daljnje ne iskorištava ponovno, nego se tek mali postotak kompostira i kao takav koristi u poljoprivredi.
6. Iz svega navedenog je vidljivo da Hrvatska ima potencijala da djelomično nadomjesti svoje potrebe za fosforom u poljoprivredi alternativnim izvorima, ali još takav projekt nije pokrenut. Budući da je sve manje fosfora u prirodi i potražnja za istim raste, potrebno je što brže reagirati s ulaganjem u alternativne opcije. Na tragu toga, mulj iz komunalnih otpadnih voda je dobar pristup budući da se radi o sirovini koje svakako ima u velikoj količini i općenito predstavlja problem zbrinjavanja. S oporavkom fosfora iz aktivnog mulja mogu se riješiti dva problema istovremeno: nedostatak fosfora i odvoz velike količine mulja na odlagališta otpada.



## 4. POPIS LITERATURE

Zakon o vodama (2021) *Narodne novine* **84**, Zagreb. <https://www.zakon.hr/z/124/Zakon-o-vodama>  
Pristupljeno 4.travnja 2022.

Steen I (1998) Phosphorus availability in the 21st century: Menagment of a non-renewable resource. *Phosphorus & Potassium* **217**, 25-31.

Gugić J, Duvančić M, Šuste M, Grgić I, Didak S (2014) Proizvodnja i potrošnja gnojiva u Republici Hrvatskoj. *Agroeconomia Croatica* **4(1)**, 32-39.

Rastija K (2020) Prošle godine pala potrošnja mineralnih gnojiva. <https://www.agroklub.com/poljoprivredne-vijesti/prosle-godine-pala-potrosnja-mineralnih-gnojiva/58644/> Pristupljeno 6.travnja.2022.

Cohen A, Keiser D (2017) The effectiveness of incomplete and overlapping pollution regulation: Evidence from bans on phosphate in automatic dishwasher detergent. *Journal of Public Economics* **150**, 53-74.

Henze M, van Loosdrecht M, Ekama G, Brdjanovic D (2008). *Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design*, 1.izd., IWA Publishing, London.

Woodard & Curran, Inc (2006). *Industrial Waste Treatment Handbook*, 2.izd., Butterwoth-Heinemann, Woburn, str. 83-126.

Pravilnik o graničnim vrijednostima opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama. *Narodne novine* **94**, Zagreb. [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2008\\_08\\_94\\_2963.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2008_08_94_2963.html) Pristupljeno 4.travnja 2022.

Matošić M (2018) Membranski bioreaktori u zaštiti okoliša, Interna skripta PBF

Nges I, Liu J (2010) Effects of solid retention time on anaerobic digestion of dewatered-sewage sludge in mesophilic and thermophilic conditions. *Renewable Energy* **35(10)**, 2200-2206.

Yuan Z, Pratt S, Batstone D (2012). Phosphorus recovery from wastewater through microbial processes. *Current Opinion in Biotechnology* **23(6)**, 878-883.

Pravilnik o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (2008) *Narodne novine* **38**, Zagreb. [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2008\\_04\\_38\\_1307.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2008_04_38_1307.html) Pristupljeno 25.svibnja 2022.

USEPA (1979) Handbook for Analytical Quality Control in Water and Wastewater Laboratories, Environmental monitoring and support laboratory u.s. environmental protection agency Office of research and development, Sjedinjene Američke Države.

Akrivos J, Mamais D, Katsara K, Andreadakis A (2000). Agricultural utilisation of lime treated sewage sludge. *Water Science and Technology* **42(9)**, 203-210.

Lineres M, Juste C, Tauzin J, Gomez A (1986). Effect of a Long Term Sludge Disposal on the Soil Organic Matter Characteristics. U: Processing and Use of Organic Sludge and Liquid Agricultural Wastes, 4th International Symposium, Rim, str.2 90-303.

Herzel H, Kruger O, Hermann L, Adam C (2015) Sewage sludge ash — A promising secondary phosphorus source for fertilizer production. *Science of the Total Environment* **542**, 1136-1143.

Flaga A (2005) Sludge drying. U: Plaza, E.,Levlin, E. (Eds.), Proceedings of Polish-Swedish Seminars. Integration and optimisation of urban sanitation systems, Krakow, Poljska.

Muys M, Phukan R, Brader G, Samad A, Moretti M, Haiden B, i sur. (2021) A systematic comparison of commercially produced struvite: Quantities, qualities and soil-maize phosphorus availability. *Science of The Total Environment* **756**.

Hertzberger A, Cusick R, Margenot A (2020) A review and meta-analysis of the agricultural potential of struvite as a phosphorus fertilizer. *Soil Science Society of America Journal* **84(3)**, 653-671.

European Commission (2001) : Disposal and Recycling Routes for Sewage Sludge –Scientific and technical sub-component report, Office for Official Publications of the European Communities, Luksemburg.

Hrvatske vode (2014) Priprema tehničko-ekonomske studije „Obrada i zbrinjavanje otpada i mulja generiranog pročišćavanjem otpadnih voda na javnim sustavima odvodnje otpadnih voda gradova i općina u hrvatskim županijama“.

Prasad M, Favas P, Vithanage M, Mohan S (2019) Industrial and Municipal Sludge Emerging Concerns and Scope for Resource Recovery. 1. izd., Butterworth-Heinemann, Cambridge.

Academic Consultancy Training, Wageningen University & Research (2020) Sewage sludge management in a circular economy: Exploring technologies applied in the Netherlands.

[https://www.netherlandswaterpartnership.com/sites/nwp\\_corp/files/2021-03/20210120ACTSludgereportssummaryFINAL.pdf](https://www.netherlandswaterpartnership.com/sites/nwp_corp/files/2021-03/20210120ACTSludgereportssummaryFINAL.pdf) Pristupljeno 26. svibnja 2022.

Roskosch A, Heidecke P (2018) Klärschlammentsorgung in der Bundesrepublik Deutschland. Federal Environment Agency – Umweltbundesamt.

[https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikationen/190116\\_uba\\_fb\\_klae\\_rschlamm\\_engl\\_bf.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikationen/190116_uba_fb_klae_rschlamm_engl_bf.pdf) Pristupljeno 26. svibnja 2022.

## PRILOG

Kratika	Značenje
ADP	Adenozin difosfat
AMP	Adenozin monofosfat
ATP	Adenozin trifosfat
BPK	Biološka potrošnja kisika
EBPR	Enhanced biological phosphorus removal (Poboljšano biološko uklanjanje fosfora)
ES	Ekvivalent stanovništva
ISS	Inorganic suspended solids (Anorganska suspendirana tvar)
KPK	Kemijska potrošnja kisika
MLSS	Mixed liquor suspended solids (Miješane suspendirane krute tvari)
PAO	Phosphorus accumulating organisms (Fosfor akumulirajući organizmi)
SRT	Sludge retention time (Vrijeme zadržavanja mulja)
UPOV	Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda
VSS	Volatile suspended solids (Organska suspendirana tvar)

## Izjava o izvornosti

Ja \_\_\_\_\_ izjavljujem da je ovaj završni rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio/la drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

Vlastoručni potpis

---