

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

Korina Bezić
1191244649

**OBRADA I OPORABA MULJA S UREĐAJA ZA
PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA**

ZAVRŠNI RAD

Predmet: Biotehnologija u zaštiti okolišta

Mentor: prof. dr. sc. Tibela Landeka Dragičević

Zagreb, 2022.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski sveučilišni studij Biotehnologija

Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo
Laboratorij za biološku obradu otpadnih voda

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Biotehnologija

Obrada i uporaba mulja s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda

Korina Bezić, 1191244649

Sažetak:

Različite su mogućnosti iskorištenja potencijala kanalizacijskog mulja u okviru kružnog gospodarstva i biogospodarstva, i energetska i materijalna uporaba. Mulj nastaje kao nuspoizvod obrade otpadnih voda, a njegovo upravljanje – zbrinjavanje i odlaganje postaje sve veća briga i izazov na globalnoj razini.

Postojeće metode – tehnologije i nove tehnologije koje se razvijaju doprinose i smanjenju količine mulja i povratu nutrijenata iz mulja, rezultiraju proizvodnjom energije i materijalnom uporabom.

U ovom radu istaknut će se zakonska regulativa o zbrinjavanju-obradi i uporabi mulja, kao i tehnologije koje se primjenjuju s ciljem materijalne i energetske uporabe mulja.

Ključne riječi: kanalizacijski mulj, gospodarenje muljem, obrada mulja, uporaba mulja

Rad sadrži: 33 stranice, 1 sliku, 5 tablica, 74 literaturna navoda

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. Tibela Landeka Dragičević

Pomoć pri izradi: prof. dr. sc. Tibela Landeka Dragičević

Datum obrane: 19. rujna 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 biological treatment of wastewater

Scientific area: Biotechnical Sciences
Scientific field: Biotechnology

Treatment and recovery of sludge from wastewater treatment plants

Korina Bezić, 1191244649

Abstract:

There are various possibilities of using the potential of sewage sludge within the framework of circular economy and bioeconomy, as well as energy and material recovery. Sludge is created as a by-product of wastewater treatment, and its management – handling and disposal is becoming an increasing concern and challenge at the global level.

Existing methods – technologies and new technologies that are being developed contribute to the reduction of the amount of sludge and the recovery of nutrients from the sludge, resulting in energy production and material recovery.

This paper will highlight the legal regulations on the disposal-treatment and recovery of sludge, as well as the technologies that are applied with the aim of material and energy recovery of sludge.

Keywords: sewage sludge, sludge management, sludge treatment, sludge recovery

Thesis contains: 33 pages, 1 figure, 5 tables, 74 references

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: Tibela Landeka Dragičević, PhD, Full Professor

Technical support and assistance: Tibela Landeka Dragičević, PhD, Full Professor

Thesis defended: September 19th, 2022

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. STRATEGIJA ZBRINJAVANJA MULJA IZ SUSTAVA ZA OBRADU OTPADNE VODE	2
2.2. SVOJSTVA I VRSTE MULJA	3
2.3. ZAKONSKA REGULATIVA.....	4
2.4. ZBRINJAVANJE MULJA U HRVATSKOJ I OSTALIM DRŽAVAMA ČLANICAMA EU.....	6
2.5. OBRADA MULJA	8
2.5.1. Anaerobna digestija	9
2.5.2. Piroliza i rasplinjavanje.....	13
2.5.3. Spaljivanje	15
2.5.4. Kemijski tretman.....	15
2.5.5. Vermikompostiranje	16
2.5.6. Ličinke crne vojničke muhe.....	17
2.5.7. Hidrotermalna karbonizacija.....	19
2.6. OPORABA MATERIJALA IZ KANALIZACIJSKOG MULJA	19
2.6.1. Oporaba fosfora	19
2.6.2. Uporaba mulja u industriji opeke.....	21
2.6.3. Biokrutine u poljoprivredi.....	22
3. ZAKLJUČCI	24
4. POPIS LITERATURE.....	25

1. UVOD

Nusproizvod obrade otpadnih voda jest velika količina kanalizacijskog mulja (Tyagi i Lo, 2013; Guo i sur., 2013; Kelessidis i Stasinakis, 2012) čije odlaganje u okoliš uzrokuje probleme poput širenja neugodnog mirisa, onečišćenje tragovima teških metala i opasnost od patogenih mikroorganizama. Kanalizacijski mulj (engl. *Sewage Sludge*) zahtijeva daljnje pažljivo upravljanje i dostupan je niz opcija za njegovu obradu, odlaganje ili korisnu ponovnu upotrebu koje treba razmotriti u odnosu na troškove, izvedivost, potencijalne utjecaje na okoliš kao i percepciju javnosti. Zbog pooštravanja okolišnog zakonodavstva u vezi s konvencionalnim metodama zbrinjavanja kanalizacijskog mulja, poput izravne uporabe u poljoprivredi, održivo gospodarenje kanalizacijskim muljem predstavlja veliki izazov i brigu u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda (Đurđević i sur., 2022; Tyagi i Lo, 2013).

Kanalizacijski mulj čini heterogena mješavina mikroorganizama, nerazgradivih organskih i anorganskih tvari i vlage (Kelessidis i Stasinakis, 2012), koji zahtijevaju primjenu održive metode obrade bez zagađenja prije konačnog odlaganja. Premda kanalizacijski mulj predstavlja samo 1 – 2 % volumena pročišćene otpadne vode, njegovo je zbrinjavanje složeno i skupo. Od ukupnih troškova rada uređaja za pročišćavanje otpadnih voda 20 – 60 % čini obrada i zbrinjavanje kanalizacijskog mulja (Guo i sur., 2013; Andreoli i sur., 2007).

Napori istraživačke zajednice usmjereni su na razvoj novih i naprednih tehnologija za obradu kanalizacijskog mulja, a koje bi doprinijele uporabi energije i hranjivih tvari u isto vrijeme (Đurđević i sur., 2022; Đurđević i sur., 2019; Tyagi i Lo, 2013; Kelessidis i Stasinakis, 2012; Andreoli i sur., 2007).

Optimalna metoda obrade mulja ovisi o investicijskim i operativnim troškovima, tehnološkim izazovima, fizičkim svojstvima mulja i potencijalnom korištenju nusproizvoda (Đurđević i sur., 2022).

Cilj ovog rada je istaknuti načine obrade mulja iz sustava za obradu otpadne vode, stanje u državama članicama EU, kao i uporabu mulja.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. STRATEGIJA ZBRINJAVANJA MULJA IZ SUSTAVA ZA OBRADU OTPADNE VODE

Svakodnevna uporaba vode veliki je dio suvremenog doba, kako u industriji tako i u kućanstvima te poljoprivredi, a posljedica jest nastajanje otpadne vode. Obradom otpadne vode kao nusproizvod nastaje mulj čije je zbrinjavanje neizbježan dio pročišćavanja otpadnih voda. Posljednjih godina rast stanovništva i posljedična urbanizacija doveli su do povećanja broja uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV), a time i proizvodnju mulja (Collivignarelli i sur., 2019a; Guo i sur., 2013).

Potreba za obradom i zbrinjavanjem mulja postaje sve veća u Europi zbog pooštravanja zakonodavstva (odlaganje mulja na odlagalištima zabranjeno je u mnogim europskim zemljama) i razvoja tehnologija za iskorištenje energije i materijala iz mulja (Đurđević i sur., 2021; Đurđević i sur., 2019; Collivignarelli i sur., 2019b; Tyagi i Lo, 2013; Kelessidis i Stasinakis, 2012; Perez-Elvira i sur., 2006).

Okvirna direktiva o otpadu (Direktiva 2018/851/EC) donijela je strategiju za prevenciju proizvodnje otpada i smanjenje odlaganja otpada na odlagalištu te naglasila potrebu za prijelaz na model kružnog gospodarstva pri čemu se na otpad gleda kao važan resurs. Direktiva 2018/851/EC predstavlja slijed poželjnih radnji za smanjenje i upravljanje otpadom, kroz prevenciju, smanjenje, ponovnu uporabu, recikliranje i zbrinjavanje otpada kao najmanje poželjnu opciju.

Komponente kanalizacijskog mulja koje su tehnički i ekonomski održive za recikliranje su hranjive tvari otpada (dušik i fosfor) i energetska sadržaj otpada (Đurđević i sur., 2021; Đurđević i sur., 2019; Tyagi i Lo, 2013; Kelessidis i Stasinakis, 2012; Perez-Elvira i sur., 2006).

Sustavi za obradu otpadnih voda pročišćavaju kombinirane ispuste iz kućanskih i industrijskih izvora primjenom niza fizičkih, kemijskih i bioloških procesa kako bi se iz otpadnih voda uklonili i stabilizirali razgradivi materijali prisutni u sirovoj otpadnoj vodi – organski i anorganski sastojci, a nastali nusproizvodi poput otpadnog mulja odgovarajuće zbrinuli s ciljem i energetske i materijalne oporabe (Đurđević i sur., 2022; Đurđević i sur., 2019; Tyagi i Lo, 2013; Kelessidis i Stasinakis, 2012; Perez-Elvira i sur., 2006).

Glavne faze pročišćavanja otpadnih voda uključuju: prethodnu obradu primjenom sita i rešeta radi uklanjanja pijeska, plastike i drugog otpada; primarnu obradu postupkom sedimentacije

taloženih krutih tvari, sekundarnu – biološku obradu otpadne vode, te postupke obrade i uporabe mulja.

2.2. SVOJSTVA I VRSTE MULJA

Otpadni mulj nastaje kao nusproizvod u uređajima za pročišćavanje otpadnih voda (Đurđević i sur., 2021; Đurđević i sur., 2019; Tyagi i Lo, 2013; Kelessidis i Stasinakis, 2012; Perez-Elvira i sur., 2006). Ovisno o stupnju obrade otpadne vode, razlikuje se primarni mulj dobiven primarnim taloženjem i formiran od suspendiranih sedimentnih materijala, sekundarni mulj koji se sastoji od viška biomase i tercijarni mulj dobiven u naprednim fazama obrade otpadnih voda kada je potrebno uklanjanje hranjivih tvari (dušik i fosfor) (Collivignarelli i sur., 2019a). Količina i sastav mulja (Tablice 1 i 2) znatno ovise o vrsti postupka obrade otpadne vode kao i karakteristikama otpadne vode.

Tablica 1. Sastav mulja (prema Metcalf i Eddy, 2003)

Parametar	Sastav
Koncentracija suhe tvari (%)	2,0-8,0
Hlapljive tvari (% s.tv.)	60-80
Masti i ulja (% s.tv.)	15-35
Proteini (% s.tv.)	20-30
Dušik (% s.tv.)	1,5-5
Fosfor (% s.tv.)	0,8-11
Celuloza (% s.tv.)	8,0-15,0

Tablica 2. Proizvodnja mulja prema stupnju i načinu obrade otpadnih voda i mulja (prema OTV: Traiter i Valoriser les Boues, 1997)

Stupanj i način obrade	Dnevna količina suhe tvari mulja (g s.tv./ES ₆₀)
Prethodno taloženje	40-60
Fizikalno – kemijski mulj	55-80
Pojačani fizikalno – kemijski mulj	60-70
Biološki mulj iz naknadnog taložnika – srednje opterećenje mulja	25-40
Biološki mulj iz naknadnog taložnika, nisko opterećenje mulja	15-25
Anaerobno stabilizirani mulj - mezofilni postupak	25-50
Aerobno stabilizirani mulj - termofilni postupak	50-60

2.3. ZAKONSKA REGULATIVA

Otpad iz uređaja za pročišćavanje gradskih otpadnih voda i pripremu pitke vode i vode za industrijsku uporabu jedan je od najzastupljenijih proizvodnih otpada prema podacima Hrvatske agencije za okoliš i prirodu (HAOP) 2014. godine, a od toga većinu čine otpadni muljevi nastali obradom komunalnih otpadnih voda prema dokumentu Odluka o donošenju Plana gospodarenja otpadom Republike Hrvatske za razdoblje 2017. - 2022. godine (NN 3/17).

Dokumentom *Obrada i zbrinjavanje otpada i mulja generiranog pročišćavanjem otpadnih voda na javnim sustavima odvodnje otpadnih voda gradova i općina u hrvatskim županijama*, WYG International LTd, Hrvatske vode, 2013. donesena je procjena kako postojeći uređaji za pročišćavanje komunalnih otpadnih voda godišnje proizvedu otprilike 35.000 – 40.000 tona suhe tvari otpadnog mulja, od čega sa 50 % doprinosi Centralni uređaj za pročišćavanje otpadnih voda grada Zagreba (CUPOVZ).

Također, procijenjeno je kako se na nacionalnoj razini otprilike 2.000 tona mulja godišnje koristi u poljoprivredne svrhe, 1.000 tona mulja kompostira se dok se preostali mulj uglavnom odlaže na odlagališta (NN 3/17).

Trenutno u Republici Hrvatskoj nije uspostavljen prikladan sustav gospodarenja otpadnim muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda i to se najprije odnosi na potrebnu infrastrukturu za obradu. Otpadni mulj uglavnom se privremeno skladišti ili odlaže na odlagališta, a manje količine koriste se u poljoprivredne svrhe ili se kompostiraju.

U poljoprivredi se mulj iz uređaja za obradu otpadnih voda može koristiti samo ako je prethodno kompostiran, digestiran, odnosno stabiliziran i ukoliko je sadržaj teških metala i ostalih štetnih tvari u skladu sa zahtjevima Pravilnika o zaštiti poljoprivrednog tla od onečišćenja (NN 71/19) i Pravilnika o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/08) te Odluke o donošenju Plana gospodarenja otpadom Republike Hrvatske za razdoblje 2017. - 2022. godine (NN 3/17).

Pravilnik o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/08) nalaže korištenje mulja uzimajući u obzir potrebe biljaka za prihranjivanjem, očuvanje kakvoće tla te površinskih i podzemnih voda.

Prema tom Pravilniku (NN 38/08), u poljoprivredi je dozvoljeno koristiti obrađeni mulj koji:

- sadrži teške metale u količinama koje nisu veće od dopuštenih vrijednosti (Tablica 3)

- sadrži organske tvari u količinama koje nisu veće od dopuštenih vrijednosti (Tablica 4)
- je stabiliziran na način da su u njemu uništeni patogeni organizmi.

Tablica 3. Dopušteni sadržaj teških metala u obrađenom mulju koji se koristi u poljoprivredi (NN 38/08)

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

Tablica 4. Dopušteni sadržaj organskih tvari u obrađenom mulju koji se koristi u poljoprivredi (NN 38/08)

Organske tvari u mulju	Dopušteni sadržaj organskih tvari u mulju
<u>Poliklorirani bifenili (PCB):</u>	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
<u>Poliklorirani dibenzodioksini/dibenzofurani (PCDD/PCDF)</u>	100 ng TCDD ekvivalenta po kg suhe tvari mulja

Pravilnik o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/08) zabranjuje korištenje obrađenog mulja na:

- travnjacima i pašnjacima koji se koriste za ispašu stoke,
- površinama na kojima se uzgaja krmno bilje najmanje dva mjeseca prije žetve,
- tlu na kojem rastu nasadi voća i povrća, uz iznimku voćaka,

- tlu namijenjenom uzgoju voća i povrća koje može biti u izravnom dodiru sa zemljom i koje se može jesti sirovo, u razdoblju od barem 10 mjeseci prije datuma početka berbe ili žetve,
- tlu na kojem postoji opasnost od ispiranja mulja u površinske vode,
- tlu čija je pH vrijednost niža od 5,
- tlu krških polja, plitkom ili skeletnom tlu krša,
- tlu zasićenom vodom, pokrivenim snijegom i na smrznutom poljoprivrednom tlu,
- u priobalnom i vodozaštitnom području.

Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 71/19) isto tako zabranjuje uporabu otpadnog mulja iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda u poljoprivredi na površinama za proizvodnju hrane kako bi se poljoprivredno zemljište zaštitilo od onečišćenja i degradacije te održalo u stanju koje ga čini povoljnim staništem za proizvodnju zdravstveno ispravne hrane, radi zaštite zdravlja ljudi, životinjskog i biljnog svijeta, nesmetanog korištenja, zaštite prirode i okoliša.

Zbog primjene ovog Pravilnika (NN 71/19) u 2019. i 2020. godini zabilježeno je smanjenje od 64 % količine obrađenog mulja za korištenje u poljoprivredi i kao poboljšivač tla, u odnosu na 2018. godinu, prema Pregledu podataka o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi za 2020. godinu (HAOP, 2020).

Prema Pravilniku o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/08) godišnje je dopušteno koristiti najviše 1,66 tona suhe tvari mulja po hektaru poljoprivrednog tla u Republici Hrvatskoj.

2.4. ZBRINJAVANJE MULJA U HRVATSKOJ I OSTALIM DRŽAVAMA ČLANICAMA EU

Države članice EU zbrinjavaju kanalizacijski mulj (Đurđević i sur., 2022), ovisno o ekonomskim, tehnološkim, ekološkim i društvenim čimbenicima, praksom odlaganja (5,6 %) i primjenom različitih modela upravljanja muljem, poput: primjenom kao gnojiva na poljoprivrednim zemljištima (47,5 %) što se u javnosti negativno percipira (Ekane i sur., 2021; Gwara i sur., 2021) a i zakonski propisi u takvoj praksi nalažu minimizirati utjecaj toksičnih

spojeva (teških metala i organskih patogena) na okoliš i zdravlje ljudi; kompostiranjem (11,4 %); rekultivacijom zemljišta (8,3 %); spaljivanjem (27,2 %), dugoročnim skladištenjem i drugo (Ekane i sur., 2021; Bauer i sur., 2020; Kelessidis i Stasinakis, 2012; Fytili i Zabaniotou, 2008; Perez-Elvira i sur., 2006; EC, 2020). Spaljivanje je preferirana praksa zbrinjavanja kanalizacijskog mulja u Austriji, Belgiji, Njemačkoj i Nizozemskoj. Prosječna godišnja proizvodnja kanalizacijskog mulja iznosi 20 – 25 kg suhe mase po osobi godišnje. U 2018. godini ukupna količina proizvedenog mulja u državama članicama EU – 28 bila je 9,2 milijuna tona suhe mase.

Prema podacima iz nacionalnog informacijskog sustava gospodarenja otpadom u Hrvatskoj uređaji za pročišćavanje otpadnih voda generiraju ukupno 69.654 tone mokrog kanalizacijskog mulja godišnje, a odgovarajuća suha masa kanalizacijskog mulja je 26.750 tona (Tomljenović, 2021).

U sljedećem desetljeću očekuje se da će se proizvedena količina kanalizacijskog mulja utrostručiti kao rezultat nadogradnje i proširenja sustava otpadnih voda, te će do 2031. godine godišnja količina generiranog kanalizacijskog mulja u Hrvatskoj dosegnut 350.000 tona vlažne tvari, što odgovara oko 80.000 tona suhe tvari. U Hrvatskoj se manji dio generiranog mulja (oko 7 %) primijenjivao na poljoprivredna tla ili kompostirao u 2020. godini, a preostali kanalizacijski mulj odlaže se na odlagališta (Đurđević i sur., 2022).

Hrvatska tek treba uspostaviti nacionalnu strategiju upravljanja otpadnim muljem koja bi bila ekonomski isplativa, ekološki prihvatljiva, a istovremeno usklađena sa zakonodavnim i strateškim okvirima EU za održive proizvode i kružno gospodarstvo (EC, 2001; EC, 2021; Akcijski plan za korištenje mulja iz UPOV-a na pogodnim površinama, 2020; Strateška studija višegodišnji program gradnje komunalnih građevina, 2015; Plan upravljanja otpadom u Republici Hrvatskoj za period 2017-2022; 2017). Unutar tih okvira prioritet gospodarenja otpadom je sprječavanje nastanka otpadnih proizvoda i ponovna uporaba i recikliranje proizvedenog otpada. Za gospodarenje otpadnim muljem to se prevodi u sljedeći redoslijed prioriteta (Đurđević i sur., 2022): (1) povećanje učinkovitosti procesa pročišćavanja otpadnih voda, smanjenje mase i volumena proizvedenog mulja; (2) recikliranje mulja u poljoprivredi (izravna primjena) i obnavljanje hranjivih tvari i energije; (3) ponovna uporaba kao sekundarno gorivo ili sirovina u raznim industrijama; i (4) odlaganje na odlagalištima.

2.5. OBRADA MULJA

Prije bilo kakve uporabe mulja ili njegova odlaganja, potrebno je sirovi mulj obraditi. Ovisno o podrijetlu otpadne vode i o načinu konačnog zbrinjavanja mulja odredit će se i postupak prethodne obrade (Vouk i sur., 2011).

Zbrinjavanje i upravljanje otpadnim muljem neka su od ključnih svjetskih pitanja. Nepravilno upravljanje dovodi do raznih ekoloških problema koji dovode do onečišćenja zraka, vode i tla (Ghodke i sur., 2021).

Tri osnovne faze koje mulj prolazi na UPOV-ima uključuju (Vouk i sur., 2015a):

- (i) zgušnjavanje mulja – dolazi do smanjenja volumena mulja i na taj se način smanjuju troškovi buduće obrade te se postiže koncentracija suhe tvari u mulju između 2 – 12 %, ovisno o svojstvima mulja. Razlikuju se tri osnovna postupka:
 - i. gravitacijsko zgušnjavanje;
 - ii. zgušnjavanje isplivavanjem;
 - iii. mehaničko zgušnjavanje
- (ii) stabilizacija mulja – uzrokuje inhibiciju, smanjenje, odnosno eliminaciju mogućnosti njegova daljnjeg truljenja. Pritom su mogući postupci stabilizacije:
 - i. biološka stabilizacija
 - ii. kemijska stabilizacija
 - iii. toplinska stabilizacija

Biološka stabilizacija uključuje aerobnu ili anaerobnu razgradnju organske tvari. Anaerobnom razgradnjom kao nusproizvod dobiva se bioplin što ukazuje na energetski potencijal mulja. Bioplin čine 2/3 metana te 1/3 ugljikova dioksida.
- (iii) odvodnjavanje (dehidracija) mulja – postupak je kojim se iz mulja uklanja sadržaj vode te se može postići koncentracija suhe tvari u mulju između 25 – 35 %, ovisno o svojstvima zgusnutog mulja kao i primijenjenoj tehnološkoj metodi te mogućnosti dodavanja pojedinih kemijskih sredstava. Moguće su dvije tehnološke metode dehidracije mulja:
 - i. fizikalno uklanjanje vode
 - ii. mehaničko uklanjanje vode

Osim navedenih osnovnih postupaka obrade, prema potrebi upotrebljavaju se još i dodatne faze obrade mulja koju čine: homogenizacija, kondicioniranje, sušenje, spaljivanje i dezinfekcija (Vouk i sur., 2015a).

Tablica 5. Koncentracija suhe tvari i smanjenje volumena mulja obrađenih različitim postupcima (prema OTV: Traiter i Valoriser les Boues, 1997)

Parametar	Sirovi mulj	Zgusnuti mulj	Ocijedeni mulj	Sušeni mulj	Spaljeni mulj
Koncentracija suhe tvari (%)	1	5	25	90	100
Višekratnik smanjenja volumena	1	5	25	90	330
Smanjenje volumena (%)	0	80	96	98,89	99,7

2.5.1. Anaerobna digestija

Anaerobna digestija (engl. *Anaerobic digestion*) se smatra atraktivnom praksom upravljanja muljem jer nudi smanjenje otpada, ublažavanje stakleničkih plinova i mogućnost proizvodnje obnovljive energije uz stabilizaciju mulja (Tezel i sur., 2011).

Troškovi anaerobne digestije generalno su znatno niži u usporedbi s toplinskim postrojenjima kao što su na primjer spalionice koje koštaju i do 3 puta više (Mayer i sur., 2020). S druge strane, reakcijsko vrijeme potrebno za anaerobnu digestiju značajno je dulje od ostalih nebioloških metoda (Liew i sur., 2022).

Ogromne količine kanalizacijskog mulja stvaraju se pri obradi otpadne vode, a korisna svojstva mulja poput njegove visoke kalorijske vrijednosti i sadržaj hranjivih tvari, zajedno sa strogim propisima o odlaganju mulja, potiču na gledanje na mulj kao na resurs, a ne kao na otpad.

Polukruti tokovi otpada nastali pri obradi otpadne vode tijekom primarne (fizikalno/kemijska) i sekundarne (biološka) obrade otpadne vode nazivaju se primarni i sekundarni (višak aktivnog mulja) mulj, a kombinacija primarnog i sekundarnog mulja naziva se kanalizacijski mulj (engl. *Sewage Sludge*). Više od 95 % kanalizacijskog mulja je voda. Kanalizacijski mulj sadrži 1 – 5 % čvrste tvari, od čega je 60 % netoksični (neotrovni) organski materijal, sastojci sa dušikom i fosforom, otrovne organske i anorganske tvari, patogeni i drugi mikroorganizmi, i anorganske komponente (Tezel i sur., 2011).

Primarni cilj anaerobne digestije mulja iz obrade otpadne vode je stabilizacija organske tvari, uz istodobno smanjenje mirisa, koncentracije patogena i mase krutog organskog materijala, tako da se stvorena biokrutina može koristiti kao kondicioner tla u zemljišnim primjenama.

Anaerobna digestija se postiže putem kaskade mikrobnih procesa: hidroliza, acidogeneza, acetogeneza i metanogeneza, koji se odvijaju u odsutnosti kisika (anaerobni uvjeti), prevodeći organske sastojke mulja u bioplin, koji se uglavnom sastoji od 60 % metana (CH₄) i 40 % ugljičnog dioksida (CO₂). Ključni element učinkovite anaerobne razgradnje organskih sastojaka je održavanje fiziološke usklađenosti između mikrobnih skupina i zadovoljenje njihovih potreba, a svaki proces anaerobne razgradnje provode zasebne skupine anaerobnih ili fakultativnih mikroorganizama i cjelokupna pretvorba postiže se koordiniranim djelovanjem te složene mikrobne zajednice (Tezel i sur., 2011).

Pokazatelji učinkovitosti procesa anaerobne digestije mulja su proizvodnja bioplina i smanjenje koncentracije organskih sastojaka izraženih kao kemijska potrošnja kisika (KPK) i hlapljivih čvrstih tvari (VS, engl. *Volatile solids*). Uobičajeno smanjenje VS u anaerobnoj digestiji kreće se od 40 % do 70 % za primarni mulj, od 20 % do 50 % za sekundarni mulj, te od 40 % do 60 % za kanalizacijski mulj, odnosno smanjenje COD 40 – 60 % za primarni mulj i 20 – 50 % za sekundarni mulj. Količina proizvedenog bioplina izravno je povezana s raspoloživom količinom VS i KPK. Općenito, proizvodnja metana iz kanalizacijskog mulja iznosi 0,5 m³/kg VS ili 0,35 m³/kg KPK, pri standardnoj temperaturi i tlaku. Bioplin sa 55 – 70 % metana i 30 – 45 % ugljičnog dioksida ima energetska sadržaj od 6,0 – 6,5 kWh/m³. Otpadni mulj je obećavajući obnovljivi izvor energije s obzirom na goleme količine mulja koje se svakodnevno stvaraju u cijelom svijetu. Anaerobna digestija kanalizacijskog mulja obično se izvodi u jednom, potpuno miješanom reaktoru pri mezofilnoj temperaturi (30 – 42 °C) i pri tome otprilike 40 – 60 % VS i KPK se razgrađuje i prevodi u bioplin (Tezel i sur., 2011).

Za unaprijeđenje razgradnje organskih sastojaka i proizvodnju bioplina razvijene su tri glavne strategije (Tezel i sur., 2011):

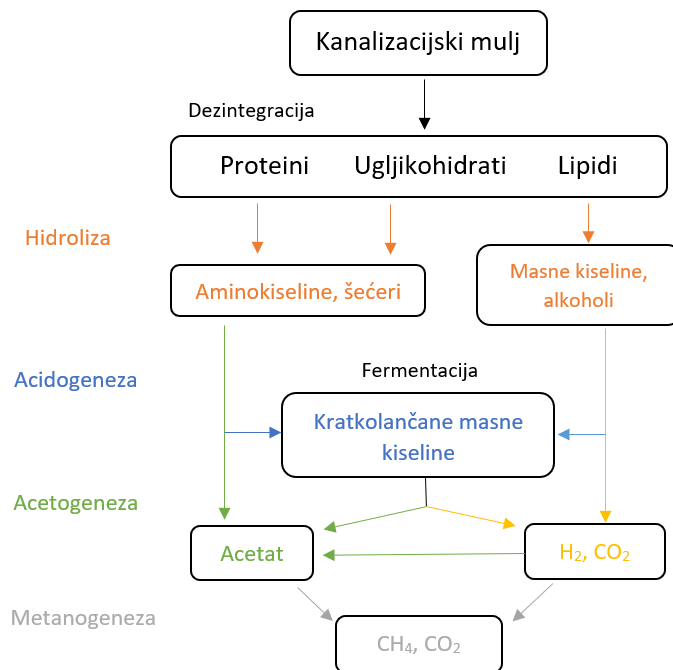
- (1) termofilna digestija
- (2) ko-digestija s drugim organskim otpadom, i
- (3) prethodna obrada mulja

Poboljšanje dezintegracije mulja je glavna strategija za poboljšanje razgradnje VS.

Hidroliza je prvi metabolički korak u anaerobnoj digestiji, u kojoj se netopljivi složeni organski sastojci (mulj) prevode u topljive organske sastojke, utječe na brzinu i opseg razgradnje VS i KPK a što ovisi o vrsti mulja. Vanjski nebiološki procesi potrebni su za poboljšanje otapanja organskog materijala mulja i stvaranje proizvoda koji će lakše fermentirati. Ovi procesi su zajedničkim nazivom 'dezintegracija'. Različite metode razgradnje mulja razvijene su kao predtretman, a uključuju mehaničku, toplinsku, kemijsku i biološku predobradu. Predtretman povećava razgradnju VS i proizvodnju bioplina, a također smanjuje viskoznost mulja i poboljšava njegovo taloženje (Tezel i sur., 2011).

Anaerobna digestija (Slika 1) – prevođenje kanalizacijskog mulja u bioplin je kompleksan proces koji uključuje četiri uzastopne biokemijske reakcije: hidroliza, acidogeneza, acetogeneza i metanogeneza, katalizirane anaerobnim ili fakultativnim bakterijama i Arheama. Provode ih različite grupe mikroorganizama postavljajući različite okolišne zahtjeve (Tezel i sur., 2011).

Digestija kanalizacijskog mulja, složenog polimernog organskog materijala, započinje fizičkim procesom dezintegracije – raspadanja, i uzrokuje disocijaciju mulja na makromolekule poput proteina, ugljikohidrata i lipida, putem mehaničkog smicanja ili autolize mulja (Tezel i sur., 2011).



Slika 1. Shema reakcija pri anaerobnoj digestiji kanalizacijskog mulja (preuzeto i prilagođeno iz Tezel i sur., 2011)

Oslobođene makromolekule potom prolaze kroz "hidrolizu" – prvi stupanj anaerobne digestije, u kojoj se složeni organski polimeri – makromolekule kao što su polisaharidi, proteini i masti razlažu do monomera – jednostavnih topivih spojeva, aminokiselina, jednostavnih šećera i masnih kiselina i alkohola pomoću ekstracelularnih hidrolitičkih enzima fakultativnih i obligatornih anaerobnih bakterija (Zhen i sur., 2017; Tezel i sur., 2011). Enzimi uključuju proteazu za proteine, celulazu, celobijazu i amilazu za ugljikohidrate i lipazu za hidrolizu lipida. Tijekom acidogeneze, monomere nastale tijekom hidrolize obrađuju različite fakultativne i obligatorne anaerobne bakterije i prevode u kratkolančane (C1 – C5) organske kiseline, alkohole, vodik i ugljikov dioksid. Aminokiseline se pretvaraju u organske kiseline putem dvije biokemijske reakcije: (i) transaminacije u kojoj aminokiseline reagiraju s α -keto glutarnom kiselinom i tvore uglavnom pirogrožđanu i oksaloocetenu kiselinu, i (ii) Sticklelandove reakcije koja uključuje spregnutu oksidaciju i redukciju aminokiselina, pri čemu jedna aminokiselina služi kao donor elektrona, dok je druga akceptor elektrona, što rezultira stvaranjem organskih kiselina. Acidogeneza šećera slijedi mješoviti put fermentacije koji rezultira stvaranjem propionske, maslačne, octene kiseline, etanola, butanola i vodika. Dakle, tijekom acidogeneze, acidogene bakterije razgrađuju produkte hidrolize na hlapljive masne kiseline kraćih lanaca, amonijak, CO₂ i H₂S (Zhen i sur., 2017; Tezel i sur., 2011).

Acetogeneza je treća faza u anaerobnoj digestiji, gdje se kratkolančane (C3 – C5) organske kiseline i alkoholi proizvedeni acidogenezom dalje prerađuju pomoću bakterija koje stvaraju acetat da bi se uglavnom dobila octena kiselina, kao i ugljični dioksid i vodik (Cai i sur., 2016; Tezel i sur., 2011).

Visoko specijalizirana skupina Archaea nazvana metanogeni pretvara acetat i CO₂/H₂, koji su proizvodi acetogeneze, u metan putem procesa koji se naziva "metanogeneza". Metan nastaje mehanizmom acetoklastične i hidrogenotrofne (engl. *acetoclastic and hydrogenotrophic*) metanogeneze. Acetoklastična metanogeneza je omogućena vrstama *Methanosarcina* i *Methanosaeta* kroz pretvaranje acetata i vode u metan. U hidrogenotrofnoj metanogenezi reagira CO₂ s H₂ u prisutnosti *Methanobacterium* i *Methanoculleus* vrsta i nastaje metan (Liew i sur., 2022; Tezel i sur., 2011).

Sposobnost anaerobne digestije koja smanjuje masu mulja obično se izražava kao smanjenje hlapljivih krutih tvari (VS, engl. *volatile solids*) i ukupnih krutih tvari (TS, engl. *total solids*).

Prema APHA standardnim metodama (APHA, AWWA, 2005), VS se odnosi na organsku tvar koja se uklanjanja spaljivanjem pri 550 °C, dok se TS definira kao zaostali materijal sušenjem pri 105 °C do konstantne mase. Općenito, VS se smatra biorazgradivim sadržajem u mulju, dok je TS kombinacija biorazgradivih i bionerazgradivih tvari. Anaerobna digestija može smanjiti sadržaj VS u mulju za 35 – 60 %, ovisno o radnim uvjetima i o tome je li primijenjen korak predobrade (Gebreyessus i Jenicek, 2016). S druge strane, smanjenje TS je oko 28 – 30 % prema radu Chi i sur. (2010). Tijekom anaerobne digestije VS će razgraditi različite skupine bakterija koje zatim proizvode bioplin kao krajnji proizvod. Prema Cao i Pawłowski (2012) proizvede se 0,8 – 1,2 m³ bioplina sa svakim kilogramom VS koji je reduciran. Proizvedeni bioplin sastoji se od 65 – 70 vol % metana, nakon čega slijedi CO₂ s 30 – 35 vol % i ostatak čine frakcije vodene pare, H₂S i H₂ (Appels i sur., 2008).

Prednost anaerobne digestije jest smanjenje mase i volumena kanalizacijskog mulja i proizvodnja bioplina, koji se može koristiti kao alternativno gorivo za motore s unutarnjim izgaranjem, dvogorivne motore i kogeneracijske sustave (CHP, engl. *Combined Heat and Power system*) (Đurđević i sur., 2022).

Primjenjuju se često anaerobni digestori koji rade pri mezofilnim temperaturama, 35 – 40 °C ili termofilnim temperaturama, 50 – 60 °C (Gebreyessus i Jenicek, 2016). Preferirani proces je mezofilna digestija zbog niske potrebe za toplinskom energijom, razumnih troškova rada i održavanja te dobrog prinosa bioplina od oko 0,3 m³/kg suhe tvari, što je otprilike ekvivalentno 6,0 MJ/kg suhe tvari (Đurđević i sur., 2019; Dussan i Monaghan, 2018).

Digestat, ostatak anaerobne digestije, može se koristiti kao gnojivo na poljoprivrednim tlima ili se suši i peletizira za proizvodnju jeftinog biogoriva. Pretvaranjem bioplina u toplinsku energiju za grijanje digestora i električnu energiju za napajanje opreme, postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda postižu energetska autonomiju od 50 % ili veću (Đurđević i sur., 2022).

2.5.2. Piroliza i rasplinjavanje

Sve veća zabrinutost i stroga ograničenja konvencionalnih postupaka zbrinjavanja mulja usmjerili su pozornosti na energetska komponentu otpadnih materijala, pri čemu se na mulj gleda kao izvor energije.

U zadnje je vrijeme proces pirolize privukao više pozornosti zbog boljih ekonomskih učinaka, veće učinkovitosti i smanjenja volumena (Ghodke i sur., 2021). Prema Fonts i sur. (2012),

tehnologija pirolize ima ogroman potencijal za iskorištavanje otpadnog mulja jer smanjuje 50 % volumena dostupnog mulja uz prednost proizvodnje tekućeg goriva i krutog biougljena.

Piroliza (engl. *Pyrolysis*) je toplinska razgradnja organskog materijala u otpadnom mulju u atmosferi bez kisika. Piroliza kanalizacijskog mulja obično se izvodi pri temperaturi oko 500 °C, što osigurava dovoljno topline za razgradnju organskih spojeva u mulju (Ghodke i sur., 2021; Zhao i sur, 2019; Fonts i sur., 2012).

Kanalizacijski mulj se razgrađuje u tri proizvoda (Zhao i sur, 2019):

- (i) biougljen – čvrsta frakcija, sadrži pirolitički koks i teške metale,
- (ii) bioulje – po sastavu slično dizelu, ali može sadržavati i manje količine vode i katrana,
- (iii) sintetički plin – uglavnom sadrži vodik, metan i ugljični dioksid i može potaknuti CHP sustave za poboljšanje energetske samodostatnosti postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda ili proizvodnju zelenog vodika *in situ* hvatanjem ugljika.

Udio proizvoda pirolize ovisi o sastavu kanalizacijskog mulja i procesnim parametrima (brzine zagrijavanja, vrijeme zadržavanja mulja, temperatura i tlak reaktora). Ovisno o brzinama zagrijavanja i retencijskim vremenima, spora piroliza maksimizira udio biougljena, dok brza piroliza maksimizira udio sintetičkog plina (Ghodke i sur., 2021; Zhao i sur, 2019; Fonts i sur., 2012).

Bioulje kao i plinovi iz pirolize mogu se koristiti kao gorivo u motorima na benzin i na dizel, ovisno o njihovom kemijskom sastavu i fizikalno-kemijskim svojstvima. Dodatak nekoliko anorganskih elemenata u biougljen, kao što su dušik, kalij, fosfor, željezo, magnezij, kalcij i natrij, ukazuje na njegovu prikladnost za korištenje kao organsko gnojivo (Ghodke i sur., 2021).

Rasplinjavanje (engl. *Gasification*) je postupak sličan pirolizi, ali se provodi pri višim temperaturama (oko 700 °C) kontroliranjem količine kisika i pare u reaktoru. Obično se rasplinjavanje provodi nakon pirolize, a višak topline od rasplinjavanja koristi se za zagrijavanje reaktora za pirolizu i sušenje mulja. Proizvod je sintetički plin s vodikom, metanom i ugljikovim monoksidom kao zapaljivim plinovima. Sintetički plin se može koristiti u plinskim turbinama ili CHP sustavima za proizvodnju topline i električne energije (Lumley i sur., 2014). U sintetičkom plinu frakcija metana se može reformirati parom kako bi se dobio sintetički plin s višim udjelima zelenog vodika (Chen i sur., 2022; Đurđević i sur., 2022).

2.5.3. Spaljivanje

Spaljivanje (engl. *Incineration*) je termička obrada kanalizacijskog mulja u monospalionicama ili provođenjem suspaljivanja u elektranama na ugljen, spalionicama komunalnog otpada i cementnim pećima (Daneshgar i sur., 2018).

Spaljivanjem se postiže smanjenje ukupne mase i volumena mulja do 85 % i termički se uništavaju otrovne organske komponente. To olakšava daljnje upravljanje i zbrinjavanje mulja.

Energetski sadržaj mulja može se pretvoriti u toplinsku energiju ili električnu energiju.

Postrojenja za monospaljivanje mogu upravljati otpadnim muljevima s krutim udjelima od samo 30 % mokre mase, što je općenito dovoljno za samoodrživo izgaranje (Đurđević i sur., 2019), dok u slučaju većeg sadržaja vode kanalizacijski mulj treba dodatno sušiti ili se, alternativno, može suspaljivati s drugim gorivima (ugljen, biomasa, komunalni otpad) (Pettersson i sur., 2008).

Nusproizvodi procesa spaljivanja su pepeo spaljenog otpadnog mulja (ISSA, engl. *Incinerated Sewage Sludge Ash*) i dimni plinovi. Ovisno o sastavu kanalizacijskog mulja, ISSA može sadržavati anorganske okside (SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , P_2O_5 , SO_3 , MgO , TiO) i tragove teških metala (Hg, Cd, As, Sb, Pb). ISSA se može koristiti kao sekundarni materijal u građevinskoj industriji za proizvodnju betona, cementa i opeke (Đurđević i sur., 2022).

2.5.4. Kemijski tretman

Najrasprostranjeniji kemijski tretman jest kemijska oksidacija koja se razlikuje ovisno o korištenom reagensu. Kako bi se proizvodnja mulja svela na najmanju moguću mjeru, trenutno se usvaja oksidacija mulja konvencionalnim i naprednim kemijskim reagensima, čime se smanjuje prinos biomase, kao i odlaganje mulja iz kanalizacije. Kemijskom oksidacijom dio aktivnog mulja mineralizira se, dok se dio prevodi u topljive biorazgradive organske spojeve koji se potom mogu ponovno oksidirati u reaktoru s aktivnim muljem (Collivignarelli i sur., 2019a).

Među konvencionalnim kemijskim reagensima najčešći su ozon i klor. Kemijska oksidacija može se smatrati naprednom tehnikom primjenjivom i na vodi, izravno na recirkulacijskom mulju, i na mulju nakon zgušnjivača i prije stabilizacije. Cilj je ovoga tretmana djelomična oksidacija i hidroliza organske tvari kojom nastaju spojevi manje molekulske mase koji su lakše biorazgradivi. Među glavnim prednostima jest najbolja sposobnost taloženja mulja, smanjenje filamentoznih mikroorganizama i jednostavnost projektiranja i upravljanja postrojenjem (Collivignarelli i sur., 2019a).

Postupak mokre oksidacije (WO, engl. *Wet Oxidation*) omogućuje postizanje značajnog smanjenja organske tvari u mulju pri određenim uvjetima temperature (150 – 360 °C), koncentraciji kisika (ili zraka) i tlaku (30 – 250 bara) te u uvjetima kontinuiranog procesa (vrijeme kontakta 15 – 120 min). Mulj se pri tome pretvara u dva proizvoda: (i) plinovitu fazu i (ii) tekuću fazu (Collivignarelli i sur., 2019a). Ova se tehnika može primijeniti prije procesa odvodnjavanja jer proces WO može obraditi mulj s udjelom čvrste tvari 1 – 6 % (Foladori i sur., 2010).

2.5.5. Vermikompostiranje

Visoki investicijski troškovi koje zahtijevaju suvremene tehnologije obrade mulja, kao što su spaljivanje i anaerobna digestija, obeshrabрили su njihovu primjenu u mnogim zemljama u razvoju.

Vermikompostiranje (engl. *Vermicomposting*) poznato još kao vermistabilizacija (engl. *Vermistabilization*), kombinira primjenu glista i mikroorganizama za ubrzavanje procesa razgradnje organskog otpada. Gliste će probaviti organski otpad uz pomoć mikroflore u svojim crijevima, mijenjajući tako fizički, biološki i kemijski oblik organskog otpada. Izlučevina glista poznata kao *vermicast*, u obliku je homogene, stabilne, fine, humificirane i mikrobno aktivne organske tvari. Osim toga, sadrži hranjive tvari kao što su kalij i fosfor u lakše dostupnom obliku za korištenje kao gnojivo za uzgoj biljaka (Liew i sur., 2022). Rast populacije glista također bi se mogao koristiti kao visokoproteinska hrana za uzgojne životinje kao što su kokoši. Sve se to može postići uz niske troškove, što ovu metodu čini ekonomičnom i ekološkom, posebno za zemlje u razvoju. Međutim, vermikompostiranje zahtijeva dulje vrijeme obrade u usporedbi s anaerobnom digestijom, a ne proizvodi biogorivo. Eksperimentalno trajanje vermikompostiranja u većini studija kreće se od 30 do 60 dana. Vermikompostiranje otpadnog mulja doseglo je industrijsku primjenu, ali je ograničeno samo na ko-supstratnu osnovu, gdje se mulj miješa s krutinom iz tvornice celuloze (Liew i sur., 2022).

Glavni je cilj vermikompostiranja stabilizirati mulj smanjenjem sadržaja organske tvari u njemu, čime se sprječava rast bakterija. Ovo smanjenje organske tvari može se mjeriti kroz ukupni organski ugljik (TOC, engl. *Total Organic Carbon*). TOC se smanjuje kako se produljuje trajanje vermikompostiranja. To je zbog toga što gliste i bakterije koriste dio organskog ugljika za disanje, pretvarajući ga u CO₂ i smanjujući hlapljive krutine u biomasi (Hait i Tare, 2011). Prema

Khwairakpama i Bhargave (2009), TOC u mulju smanjen je za 10 – 25 % u čistim kulturama i 10 – 17 % u miješanim kulturama nakon 45 dana. Najveće zabilježeno smanjenje TOC-a bilo je 25,46 % kada je korištena čista kultura *P. excavates*. S druge strane, u kontrolnom mulju bez kišnih glista zabilježeno je smanjenje TOC od tek 8,7 %. Nakon vermikompostiranja mulja, koncentracija ukupnog dušika u *vermicastu* raste zbog smanjenja suhe mase supstrata pri čemu se voda gubi isparavanjem i disanjem putem kišne gliste (Liew i sur., 2022).

Što se tiče stabilizacije teških metala, do sada su objavljeni nepouzdana podaci. Khwairakpam i Bhargava (2009) ustanovili su da je konačna koncentracija bakra u *vermicastu* ostala nepromijenjena, dok su olovo, cink i mangan smanjeni za oko 30 %, 20 % odnosno 50 %. Smanjenje teških metala moglo bi biti posljedica nakupljanja teških metala u kloragosomskom tkivu (engl. *chloragosomal tissue*) tijela kišne gliste (Fischer i Molnár, 1992). Do sličnih zaključaka došli su Huang i sur. (2013), pokazujući da je smanjenje koncentracije teških metala bilo u rasponu od 9,8 % do 20,5 % nakon 30 dana vermikompostiranja s dvije različite vrste glista. Nasuprot tome, utvrđeno je da se koncentracije teških metala povećavaju za više od 50 % za željezo, bakar i cink u drugom radu koji je testirao primarni mulj iz komunalnih postrojenja i kravlju balegu kao hranu za vermikompostiranje (Liew i sur., 2022).

Vermikompostiranje također bi moglo smanjiti većinu patogena u otpadnom mulju. Smanjenje patogena posljedica je antibakterijskog učinka kolomične tekućine (engl. *coelomic fluid*) koju gujavice ispuštaju tijekom svojih fizioloških aktivnosti poput disanja i kopanja (Liew i sur., 2022). Iako je postignuto visoko smanjenje fekalnih koliforma (engl. *fecal coliform*) još uvijek nisu zadovoljeni zahtjevi Agencije za zaštitu okoliša SAD-a za patogene u biokrutinama klase A koja ograničava fekalne koliforme na 1000 CFU/g (engl. *Colony Forming Units*). *Vermicast* po kakvoći zadovoljava biokrutinu po standardima Agencije za zaštitu okoliša SAD-a klase B unutar samo 15 dana od vermikompostiranja (Liew i sur., 2022).

2.5.6. Ličinke crne vojničke muhe

Crna vojnička muha (BSF, engl. *Black Soldier Fly*) razlikuje se od uobičajene kućanske muhe, nije štetnik i ne prenosi bolesti. BSF je kukac koji se obično hrani raspadnutim organskim tvarima poput trulog povrća i voća u toplijim i umjereno toplim regijama. Njezin životni vijek kratak je i traje 54 dana od kada izađe iz čahure, razmnoži se i ugiba (Liew i sur., 2022).

Razne vrste organskog otpada pospješuju rast ličinki crne vojničke muhe (BSFL, engl. *Black Soldier Fly Larvae*) pa tako i mulj. Primjena BSFL obrade dosegla je industrijske razmjere za brojne organske otpade, međutim ograničen broj radova opisuje mulj kao jedini supstrat za BSFL metodu, već kao ko-supstrat (Liew i sur., 2022). Smanjenje mase BSFL metodom izražava se obično kao smanjenje suhe tvari.

Lalander i sur. (2019) testirali su BSFL metodu na tri različita tipa mulja: primarni, aktivni te digestirani. Primarni i aktivni mulj nisu prethodno obrađeni, dok je digestirani mulj dobiven anaerobnom digestijom. BSFL obrada primarnog mulja i aktivnog mulja rezultirala je smanjenjem suhe tvari od 63,3 %, odnosno 49,2 %. Za digestirani mulj taj je postotak niži i iznosi otprilike 13,2 %. Razlog tomu jest činjenica da je u digestiranom mulju većina hlapljivih tvari razgrađena tijekom anaerobne digestije dok u mulju preostaju samo bionerazgrađive tvari (Liew i sur., 2022).

U usporedbi s drugim supstratima, primjenom BSFL može se postići smanjenje suhe tvari životinjskog gnojiva za 42 – 56 %, otpada od hrane za 55,3 % i ljudskog izmeta za 47,7 % (Liew i sur., 2022).

Oporavak ugljika postiže se kroz dobivenu masu BSFL nakon čega se BSFL veće mase koristi kao sirovina za uzgoj peradi ili za dobivanje biodizela. Karakteristike supstrata znatno utječu na rast BSFL-a. Kada je organski otpad kao što je otpad od hrane, biljni otpad i klaonički otpad stavljen u BSFL, mokra težina svake pretkukuljice bila je u rasponu od 212 – 252 mg (Lalander i sur., 2019). Kada je korišteno životinjsko gnojivo, mokra težina pretkukuljica iznosila je 164 mg. Međutim, kada su korišteni primarni mulj i aktivni mulj, težina pretkukuljica bila je 137 i 145 mg. Nadalje, vrijeme potrebno za pojavu prve pretkukuljice u otpadnoj hrani bilo je samo 14 dana u usporedbi s 21 i 30 dana za primarni mulj i aktivni mulj (Liew i sur., 2022). Većina studija ne pokazuje pozitivan rezultat korištenja otpadnog mulja kao supstrata za uzgoj BSFL-a zbog toga što je težina pretkukuljica manja nego ona kada supstrat čini mulj pomiješan s drugim otpadom ili općenito drugi otpad.

Proučavan je i učinak cinka i olova, dva najzastupljenija metala u mulju, tijekom provedbe BSFL obrade. Najveća koncentracija oba metala nalazila se u izlučevinama insekata koje nastaju tijekom uzgoja, zatim u ostacima egzoskeleta te u samom tijelu ličinki (Liew i sur., 2022). Isto tako, istraženo je smanjenje patogena BSFL-om, korištenjem mulja kao sirovine. Pokazano je kako se udio patogena smanjio s otprilike 42 % na 15 % (Liew i sur., 2022).

2.5.7. Hidrotermalna karbonizacija

Hidrotermalna karbonizacija (HTC, engl. *Hydrothermal Carbonization*) pretvara kanalizacijski mulj u proizvod sličan ugljenu koji se naziva hidrokarbonat zajedno s vodenim i plinovitim nusproizvodima (Đurđević i sur., 2022). Reakcija se izvodi pri 180 – 280 °C pri tlaku 20 – 60 bara u trajanju 1 – 5 h (Wang i sur., 2019). Na prinos mase ugljikovodika i ogrjevnu vrijednost kao i na omjer čvrstog i tekućeg proizvoda utječu parametri HTC reakcije. Ugljen postiže ogrjevne vrijednosti između 10 i 15 MJ/kg, a koristi se kao niskokvalitetno gorivo (Wilk i sur., 2021). Prije provođenja HTC-a nije potrebno sušenje kanalizacijskog mulja jer je idealna sirovina ona s visokim sadržajem vlage (75 – 90 mas. %). HTC se može integrirati s anaerobnom digestijom, a rezultat je tekući proizvod bogat organskim spojevima kao i povrat više od 70 % energetskog sadržaja mulja putem proizvodnje ugljikovodika i biometana (Villamil i sur., 2017).

2.6. OPORABA MATERIJALA IZ KANALIZACIJSKOG MULJA

Kanalizacijski mulj može doprinijeti uštedi u poljoprivrednoj proizvodnji od 5 do 10 % jer osim što djeluje kao gojivo, usporava degradaciju tla i površinsko otjecanje (Vouk i sur, 2015b).

U otpadnom mulju najvrjedniji hranjivi sastojci su dušik i fosfor, a ostale hranjive tvari su: kalij, kalcij i magnezij, ali njihove su koncentracije niže nego u organskim gnojivima (Đurđević i sur., 2020).

Iz kanalizacijskog mulja 10 % ukupnog sadržaja fosfora može se lako izdvojiti dok preostalih 90 % je vezano za željezo ili aluminij. Također, 10 % ukupnog sadržaja dušika je u obliku amonijevog dušika koji biljke mogu lako iskoristiti, dok je preostali dušik (90 %) vezan u organskim spojevima i mora se mineralizirati pa postati biljno gnojivo (Xu i sur., 2012).

2.6.1. Oporaba fosfora

Fosfor je neophodan i nezamjenjiv resurs prirodno prisutan u okolišu, bitan za mikroorganizme, biljke, životinje i ljude (Chrispim i sur., 2019) te proizvodnju hrane. Geografski je koncentriran i neobnovljiv, prirodne rezerve fosfora se iscrpljuju i oporaba fosfora (engl. *Phosphorus Recovery*) postaje imperativ kružne ekonomije i održivog razvoja (Tutić i sur., 2021; Ciešlik i Konieczka, 2016). U postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda grada mulj sadrži oko 90 % ulaznog opterećenja fosfora (Yu i sur., 2021).

Fosfor se može oporabiti iz sustava za obradu otpadnih voda iz više izvora:

- o tekuće faze, iz: (i) otpadne vode iz aktivnog mulja, (ii) otpadne vode iz sekundarnog pročišćavanja i (iii) otpadne vode iz digestije mulja (Daneshgar i sur., 2018).

Ekstrakcija fosfora se postiže primjenom procesa taloženja i kristalizacije za proizvodnju struvita – visoko cijenjenog gnojiva (Kataki i sur., 2016), vivijanita (Prot i sur., 2020; Wu i sur., 2019) ili kalcijeva fosfata (Yin i sur., 2020; Cichy i sur., 2019; Melia i sur., 2017).

Sturvit, fosfatni mineral, dolazi u obliku bijelih kristala, a nastaje reakcijom ekvivalentne količine magnezija, amonijaka i fosfata sa šest molekula vode, jednadžba [1]



Tehnologija izdvajanja fosfora u obliku sturvita podrazumijeva prethodnu primjenu naprednog uklanjanja fosfora iz otpadne vode (EBPR, engl. *Enhanced Biological Phosphorus Removal*), što postupak čini zahtjevnijim i skupljim. Učinkovitost uporabe fosfora taloženjem sturvita iznosi i do 97 % ukoliko su koncentracije dušika i magnezija u mulju dostatne (Kumari i sur., 2020; Wu i sur., 2019). Kako mulj općenito ne sadrži dovoljne koncentracije magnezija Yin i sur. (2020) istražili su primjenu otopine dolomita kao zamjenu za konvencionalne spojeve magnezija i kalcija u postupku uklanjanja i uporabe fosfora, te su istaknuli da je za obradu 1 m³ otpadne vode visoko opterećene fosforom cijena primjene dolomita za 75,9 % manja u odnosu na kalcijev klorid, za 25,9 % manja u odnosu na magnezijev sulfat i za 45,9 % manja u odnosu na magnezijev klorid.

Učinkovitost uporabe fosfora iz otpadne vode u obliku vivijanita, iznosi i do 62,1 % (Wu i sur., 2019). Vivijanit je dominantni spoja željeza i fosfata pronađen u aktivnom mulju, višku aktivnog mulja i mulju nakon anaerobne obrade. Vivijanit je sveprisutan u prirodi u obliku tamnoplavih do tamno plavozelenih kristala. Može se primjeniti u poljoprivredi kao gnojivo.

Izdvajanje fosfora iz otpadne vode taloženjem u obliku kalcijevih fosfata, primarno u obliku hidroksiapatita, postiže se kristalizacijom fosfatnih, kalcijevih i hidroksilnih iona pri visokom pH (Yin i sur., 2020; Melia i sur., 2017), prema jednadžbi [2]



- o krute faze, iz: (i) primarnog mulja, (ii) viška sekundarnog mulja, (iii) sirovog mulja prije anaerobne digestije, (iv) mulja prije odvodnjavanja i (v) iz mulja nakon odvodnjavanja;

- pepela spaljenog otpadnog mulja (ISSA, engl. *Incinerated Sewage Sludge Ash*) (Donatello i Cheeseman, 2013). ISSA se kao gnojivo može primjenjivati na poljoprivrednim površinama pri koncentraciji teških metala ispod graničnih vrijednosti. Kod koncentracije teških metala iznad graničnih vrijednosti, potrebna je daljnja kemijska obrada kako bi se ekstrahirao fosfor iz ISSA.

Oporaba fosfora iz ISSA može se postići do 90 %, tehnološki je zahtjevnija, ali i isplativija od mokrih kemijskih metoda koje oporavljaju tek 10 – 30 % fosfora iz neobrađenih otpadnih voda.

U posljednje vrijeme sve veći interes vezan je za mogućnost ekstrakcije fosfora iz ISSA.

Postoji nekoliko opcija za dobivanje fosfora iz ISSA i one se mogu podijeliti u dvije skupine:

- (i) metode mokre ekstrakcije – uključuju ispiranje ISSA kiselinama ili bazama. Učinkovitost procesa ovisi o vrsti i koncentraciji ekstraktanta, pH vrijednosti, vremenu ekstrakcije i temperaturi spaljivanja mulja. Mokre kemijske metode ekstrakcije temelje se na topljivosti soli kao funkciji pH vrijednosti. Proces ispiranja kiselinom najjednostavnija je i najjeftinija opcija, ali glavni problemi povezani su s preostalim stvorenim ISSA ostatkom netopljivim u kiselini (Vouk i sur., 2015b).
- (ii) termokemijske metode – glavna alternativa za dobivanje fosfora iz ISSA. U ovom se procesu ISSA miješa s donorom klorida i zatim zagrijava unutar temperaturnog raspona od 900 – 1050 °C, što dovodi do transformacije fosfatnih spojeva u biorasploživi oblik dok teški metali prisutni u ISSA reagiraju s donorom klorida što rezultira stvaranjem hlapljivih klorida, koji isparavaju i tako se dobiva pepeo bez teških metala (Vouk i sur., 2015b).

2.6.2. Uporaba mulja u industriji opeke

Sektor proizvodnje opeke karakterizira niska energetska učinkovitost. Niske tehnološke razine usko su povezane s emisijama onečišćujućih tvari u zraku. Proizvodnja opeke pridonosi emisijama stakleničkih plinova (GHG, engl. *Greenhouse Gases*) i crnog ugljika (BC, engl. *Black Carbon*), sa značajnim utjecajem na ljudsko zdravlje i klimatske promjene (Collivignarelli i sur., 2019c). Zamjena sirove gline u industriji opeke te proizvodnja keramičkih materijala otpadnim materijalima (biokrutine ili ISSA) doprinosi smanjenom crpljenju sirove gline iz prirode, a samim time i očuvanju prirodnih resursa. Time se smanjuju troškovi dobave gline iz prirode i

uvelike se rješava problem gospodarenja i zbrinjavanja mulja. Također, takva praksa može čak doprinijeti poboljšanju svojstava uobičajenih opeka (Vouk i sur., 2015b).

Dodavanje materijala za spaljivanje (osušeni otpadni mulj) u procesu pečenja opeke rezultira stvaranjem pora, smanjenjem gustoće i toplinske vodljivosti proizvoda, ali i pogoršanjem mehaničke otpornosti modificiranjem sastava i mikrostrukture (Vouk i sur., 2015b).

Stoga je za proizvodnju konkurentne opeke potrebno postići kompromis između toplinskih i mehaničkih svojstava. Sadržaj biokrutina do 40 % može zadovoljiti tehničke standarde iako se opeke s više od 30 % dodatka biokrutina ne preporučuju jer su krte i lako se lome (Collivignarelli i sur., 2019c).

ISSA ima neka svojstva slična materijalima koji se koriste u proizvodnji opeke i drugih keramičkih materijala, kao što je sadržaj željeza, kalcija i fosfora koji značajno pridonose svojstvima materijala u procesu pečenja. U Japanu su se neke opeke izrađivale samo od ISSA, ali posebnim procesima ISSA zbijanja pri vrlo visokim tlakovima, međutim takva je tehnologija previše skupa za europske standarde (Vouk i sur., 2015b).

Istraživanja su pokazala kako opeke s biokrutinama možda nisu prikladne za zamjenu konvencionalnih opeka zbog njihove loše površinske teksture i završne obrade, osim ako se ne primjenjuju zidne žbuke. S druge strane, pokazano je da nema znakova promjene boje ili mirisa u opekama izrađenim s do 20 % biokrutina u smjesi (Collivignarelli i sur., 2019c). Također, dodavanjem ISSA znatno se smanjuje skupljanje tijekom sušenja čime se skraćuje vrijeme potrebno za sušenje. Dodavanje ISSA usto ima tendenciju povećanog skupljanja tijekom pečenja, kao i povećane poroznosti, što u završnoj fazi znači smanjenje čvrstoće i povećano upijanje vode (Vouk i sur., 2015b).

2.6.3. Biokrutine u poljoprivredi

Primjena biokrutina na tlu pokazala je pozitivan učinak na rast biljaka, povećanjem proizvodnje prinosa i kvalitete prehrane. Međutim, prisutnost teških metala u mulju smatra se ograničavajućim čimbenikom za njegovu primjenu na tlu i medij za rast biljaka (Sharma i sur., 2017). Uporaba biokrutina na zemljištu može poboljšati produktivnost tla povećanjem sadržaja i plodnosti organskih tvari u tlu (SOM, engl. *Soil Organic Matter*). Isto tako, može poboljšati fizikalna svojstva tla, posebice kada se primjenjuje na glinovitim tlima, zbijene – ne rahle strukture (Collivignarelli i sur., 2019c). Korištenje mulja u poljoprivredi temelji se na sadržaju

hranjivih tvari u mulju, posebno dušika i fosfora. Organska tvar sadržana u mulju važna je za rast biljaka. Razgradnjom organske tvari u neorgansku ugrađuje se u čestice gline i humusa, gdje se zadržava i postaje dostupna za korištenje i rast biljaka (Vouk i sur., 2015b). Na Novom Zelandu na više od 1000 hektara borove šume s niskom koncentracijom dušika u tlu primijenjene su aerobno digestirane biokrutine. Pokazano je kako se produktivnost šume značajno poboljšala i to s minimalnim štetnim učinkom na ekosustav, odnosno da biokrutine na plantažnom šumskom zemljištu s nedostatkom hranjivih tvari mogu smanjiti rizik od ulaska kontaminanata u ljudski prehrambeni lanac i povećati rast drveća (Collivignarelli i sur., 2019c).

Uporaba biokrutina u poljoprivredi nailazi na dosta javnog protivljenja zbog zahtjeva potrošača za sigurnošću i kvalitetom hrane. Potencijalna prisutnost organskih i anorganskih mikropolutanata izazvala je snažno negodovanje poljoprivrednika i prehrambene industrije, strahujući da bi tlo moglo biti kontaminirano i neiskoristivo za proizvodnju hrane (Collivignarelli i sur., 2019c). Mnogi UPOV-i u Europi nisu u mogućnosti proizvesti biokrutine prikladne za odlaganje na tlu zbog činjenice da sadrže različite potencijalno toksične elemente kao što su teški metali, postojani organski zagađivači, poliklorirani bifenili, dioksini, nanočestice, patogeni agensi i slično. Biokrutine također nerijetko sadrže velike količine ljudskih i životinjskih patogenih bakterija koje se izlučuju putem izmeta i urina (Sharma i sur., 2017).

3. ZAKLJUČCI

1. Adekvatno zbrinjavanje mulja od velike je važnosti za očuvanje okoliša i općenito ekosustava. Otpadni mulj je obećavajući obnovljivi izvor energije.
2. Ogromne količine kanalizacijskog mulja stvaraju se pri obradi otpadne vode, a korisna svojstva mulja poput njegove visoke kalorijske vrijednosti i sadržaj hranjivih tvari, zajedno sa strogim propisima o odlaganju mulja, potiču na gledanje na mulj kao na resurs, a ne kao na otpad.
3. Različite su mogućnosti iskorištenja potencijala kanalizacijskog mulja u okviru kružnog gospodarstva i biogospodarstva, i energetska i materijalna uporaba.
4. Anaerobnom digestijom i pirolizom nastaje bioplina koji se koristi kao gorivo, međutim te su metode često zahtjevne i skupe. Osim bioplina, mulj se može iskoristiti kao gnojivo u poljoprivredi zbog sadržaja organskih tvari te dušika i fosfora. Fosfor je također od važnosti za proizvodnju hrane te se može ekstrahirati iz prethodno obrađenog mulja. Iskorištavanje mulja za alternativnu proizvodnju građevinskih materijala kao što je opeka isto tako pokazuje velik potencijal.
Kao jeftinije opcije obrade i iskorištenja otpadnog mulja, vermikompostiranje i BSFL obećavajuće su metode, ali moraju se još istražiti i unaprijediti.
5. Hrvatska tek treba uspostaviti nacionalnu strategiju upravljanja otpadnim muljem koja bi bila ekonomski isplativa, ekološki prihvatljiva, a istovremeno usklađena sa zakonodavnim i strateškim okvirima EU za održive proizvode i kružno gospodarstvo. Otpadni mulj uglavnom se privremeno skladišti ili odlaže na odlagališta, a manje količine koriste se u poljoprivredne svrhe ili se kompostiraju.

4. POPIS LITERATURE

Andreoli, CV, Von Sperling, M, Fernandes, F, Ronteltap, M (2007) *Sludge Treatment and Disposal*; Biological Wastewater Treatment Series; IWA Publishing: London, UK, 2007; Volume 6.

APHA, AWWA (2005) Federation WE. Standard methods for the examination of water and wastewater Am. Public Heal Assoc.

Appels, L, Baeyens, J, Degreè, J, Dewil, R (2008) Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science*, **34**(6), 755–781. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2008.06.002>

Bauer, T, Andreas, L, Lagerkvist, A, Burgman, L.E (2020) Effects of the different implementation of legislation relating to sewage sludge disposal in the EU. *Detritus*, **10**, 92–99. <https://doi.org/10.31025/2611-4135/2020.13944>

Cai, M, Wilkins, D, Chen, J, Ng, S-K, Lu, H, Jia, Y, Lee, PKH (2016) Metagenomic Reconstruction of Key Anaerobic Digestion Pathways in Municipal Sludge and Industrial Wastewater Biogas-Producing Systems. *Frontiers in Microbiology*, **7**, 778. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.00778>

Cao, Y, Pawłowski, A (2012) Sewage sludge-to-energy approaches based on anaerobic digestion and pyrolysis: Brief overview and energy efficiency assessment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16**(3), 1657–1665. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.12.014>

Chen, Y, Yi, L, Wei, W, Jin, H, Guo, L (2022) Hydrogen production by sewage sludge gasification in supercritical water with high heating rate batch reactor. *Energy* **238**, 121740. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121740>

Chi, YZ, Li, YY, Ji, M, Qiang, H., Deng, HW, Wu, YP (2010) Mesophilic and Thermophilic Digestion of Thickened Waste Activated Sludge: A Comparative Study. *Advanced Materials Research*, **113–116**, 450–458. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.113-116.450>

Chrispim, CM, Scholz, M, Nalasco, MA (2019) Phosphorus recovery from municipal wastewater treatment: Critical review of challenges and opportunities for developing countries. *J. Environ. Mang.* **248**, 109268. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109268>

Cichy, B, Kuzdzal, E, Krzton, H (2019) Phosphorus recovery from acidic wastewater by hydroxyapatite precipitation. *J. Environ. Manag.* **232**, 421-427. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.072>

Cieřlik, B, Konieczka, P (2016) A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of «no solid waste generation» and analytical methods. *J. Clean. Prod.* **142**, 1728-1740. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.116>

Collivignarelli, MC, Abbà, A, Carnevale Miino, M, Torretta, V (2019a) What Advanced Treatments Can Be Used to Minimize the Production of Sewage Sludge in WWTPs? *Applied Sciences*, **9**(13), 2650. <https://doi.org/10.3390/app9132650>

Collivignarelli, MC, Abbà, A, Frattarola, A, Miino, MC, Padovani, S, Katsoyiannis, I, Torretta, V (2019b) Legislation for the reuse of biosolids on agricultural land in Europe: Overview. *Sustainability*, **11**(21), 6015. <https://doi.org/10.3390/su11216015>

Collivignarelli, MC, Canato, M, Abbà, A, Carnevale Miino, M (2019c) Biosolids: What are the different types of reuse? *Journal of Cleaner Production*, **238**, 117844. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117844>

Daneshgar, S, Buttafava, A, Callegari, A, Capodaglio, AG (2018) Simulations and Laboratory Tests for Assessing Phosphorus Recovery Efficiency from Sewage Sludge. *Resources* **7**, 54. <https://doi.org/10.3390/resources7030054>

Državni plan za zařtitu voda, NN 8/1999, Zagreb. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/1999_01_8_98.html Pristupljeno 11. kolovoza 2022.

Donatello, S, Cheeseman, CR (2013) Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA): A review. *Waste Manag.* **33**, 2328–2340. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.024>

Dussan, K, Monaghan, RFD (2018) Integrated thermal conversion and anaerobic digestion for sludge management in wastewater treatment plants. *Waste Biomass Valorization* **9**, 65–85. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9812-x>

Đurđević, D, Žiković, S, Blečić, P (2022) Sustainable Sewage Sludge Management Technologies Selection Based on Techno-Economic Environmental Criteria: Case Study of Croatia. *Energies* **15**, 3941. <https://doi.org/10.3390/en15113941>

Đurđević, D, Blečić, P, Jurić, Ž (2019) Energy Recovery from Sewage Sludge: The Case Study of Croatia. *Energies* **12**, 1927. <https://doi.org/10.3390/en12101927>

Ekane, N, Barquet, K, Rosemarin, A (2021) Resources and Risks: Perceptions on the Application of Sewage Sludge on Agricultural Land in Sweden, a Case Study. *Front. Sustain. Food Syst.* **5**, 647780. <https://doi.org/10.3389/fsufs.2021.647780>

EUR-Lex Directive EU/2018/851 of the European Parliament and of the Council of 30 May 2018 Amending Directive 2008/98/EC on Waste. *Off. J. Eur. Communities* 2018, 150, 109–140 <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/?uri=CELEX:32018L0851> Pristupljeno 11. kolovoza 2022.

European Commission. *A New Circular Economy Action Plan: For a Cleaner and More Competitive Europe*; European Commission: Brussels, Belgium, 2020; <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:52020DC0098&from=EN> Pristupljeno 11. kolovoza 2022.

European Commission. *DG Environment, Disposal and Recycling Routes for Sewage Sludge—Part 2: Regulatory Report*; Office for Official Publications of the European Communities: Luxembourg, 2001; https://ec.europa.eu/environment/archives/waste/sludge/pdf/sludge_disposal2.pdf Pristupljeno 12. kolovoza 2022.

European Commission. *DG Environment, Disposal and Recycling Routes for Sewage Sludge—Part 3: Scientific and Technical Report*; Office for Official Publications of the European Communities: Luxembourg,

2021; https://ec.europa.eu/environment/archives/waste/sludge/pdf/sludge_disposal3.pdf Pristupljeno 12. kolovoza 2022.

Fischer, E, Molnár, L (1992) Environmental aspects of the chloragogenous tissue of earthworms. *Soil Biology and Biochemistry*, **24**(12), 1723–1727. [https://doi.org/10.1016/0038-0717\(92\)90177-Y](https://doi.org/10.1016/0038-0717(92)90177-Y)

Foladori, P; Andreottola, G; Ziglio, G (2010) *Sludge Reduction Technologies in Wastewater Treatment Plants*; IWA Publishing: London, UK, 2010

Fonts, I, Gea, G, Azuara, M, Ábrego, J, Arauzo, J (2012) Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16**(5), 2781–2805. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.070>

Fytily, D, Zabaniotou, A (2008) Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods-a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **12**, 116–140. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.05.014>

Gebreeyessus, G, Jenicek, P (2016) Thermophilic versus Mesophilic Anaerobic Digestion of Sewage Sludge: A Comparative Review. *Bioengineering*, **3**(2), 15. <https://doi.org/10.3390/bioengineering3020015>

Ghodke, PK, Sharma, AK, Pandey, JK, Chen, W-H, Patel, A, Ashokkumar, V (2021) Pyrolysis of sewage sludge for sustainable biofuels and value-added biochar production. *Journal of Environmental Management*, **298**, 113450. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113450>

Guo, W-Q, Yang, S-S, Xiang, W-S, Wang, X-J, Ren, N-Q (2013) Minimization of excess sludge production by in-situ activated sludge treatment processes—A comprehensive review. *Biotechnol. Adv.* **31**, 1386–1396. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2013.06.003>

Gupta, R, Garg, V (2008) Stabilization of primary sewage sludge during vermicomposting. *Journal of Hazardous Materials*, **153**(3), 1023–1030. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.055>

Gwara, S, Wale, E, Odindo, A, Buckley, C (2021) Attitudes and Perceptions on the Agricultural Use of Human Excreta and Human Excreta Derived Materials: A Scoping Review. *Agriculture* **11**, 153. <https://doi.org/10.3390/agriculture11020153>

- Hait, S, Tare, V (2011) Vermistabilization of primary sewage sludge. *Bioresource Technology*, **102**(3), 2812–2820. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.031>
- Huang, K, Li, F, Fu, X, Chen, X (2013). Feasibility of a novel vermitechnology using vermicast as substrate for activated sludge disposal by two epigeic earthworm species. *Agricultural Sciences*, **4**(10), 529–535. <https://doi.org/10.4236/as.2013.410071>
- Kelessidis, A, Stasinakis, AS (2012) Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries. *Waste Manag.* **32**, 1186–1195. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.01.012>
- Kataki, S, West, H, Clarke, M, Baruah, DC (2016) Phosphorus recovery as struvite from farm, municipal and industrial waste: Feedstock suitability, methods and pre-treatments. *Waste Manag.* **49**, 437–454. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.01.003>
- Khwairakpam, M, Bhargava, R (2009) Vermitechnology for sewage sludge recycling. *Journal of Hazardous Materials*, **161**(2–3), 948–954. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.088>
- Kumari, S, Jose, S, Tyagi, M, Jagadevan, S (2020) A holistic and sustainable approach for recovery of phosphorus via struvite crystallization from synthetic distillery wastewater. *J. Clean. Prod.* **254**, 120037. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120037>
- Lalander, C, Diener, S, Zurbrugg, C, Vinnerås, B (2019) Effects of feedstock on larval development and process efficiency in waste treatment with black soldier fly (*Hermetia illucens*). *Journal of Cleaner Production*, **208**, 211–219. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.017>
- Liew, CS, Yunus, NM, Chidi, BS, Lam, MK, Goh, PS, Mohamad, M, Sin, JC, Lam, SM, Lim, JW, Lam, SS (2022) A review on recent disposal of hazardous sewage sludge via anaerobic digestion and novel composting. *Journal of Hazardous Materials*, **423**, 126995. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126995>
- Lumley, NPG, Ramey, DF, Prieto, AL, Braun, RJ, Cath, TY, Porter, JM (2014) Techno-economic analysis of wastewater sludge gasification: A decentralized urban perspective. *Bioresour. Technol.* **161**, 385–394. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.040>
- Mayer, F, Bhandari, R, Gäth, SA, Himanshu, H, Stobernack, N (2020) Economic and environmental life cycle assessment of organic waste treatment by means of incineration and

biogasification. Is source segregation of biowaste justified in Germany? *Science of The Total Environment*, **721**, 137731. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137731>

Melia, PM, Cundy, AB, Sohi, SP, Hooda, PS, Busquets, R (2017) Trends in the recovery of phosphorus in bioavailable forms from wastewaters. *Chemosphere* **186**, 381-395. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.089>

Metcalf and Eddy Inc (2003) Wastewater Engineering Treatment and Reuse, Mc Graw Hill, New York, 1819.

Odluka o donošenju Plana gospodarenja otpadom Republike Hrvatske za razdoblje 2017. - 2022. Godine, NN 3/2017, Zagreb; https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2017_01_3_120.html Pristupljeno 11. kolovoza 2022.

OTV: Traiter et Valoriser les Boues. Liguge (France): Aubin Imprimeurs, (1997), 457.

Perez-Elvira, SI, Nieto Diez, P, Fdz-Polanco, F (2006) Sludge Minimization Technologies. *Rev. Environ. Sci. Bio/Technol.* **5**, 375–398. <https://doi.org/10.1007/s11157-005-5728-9>

Pravilnik o gospodarenju muljem iz uređaja za za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi, NN 38/2008, Zagreb. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2008_04_38_1307.html Pristupljeno 11. kolovoza 2022.

Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, NN 71/2019, Zagreb. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_07_71_1507.html Pristupljeno 11. kolovoza 2022.

Pregled podataka o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi za 2020. godinu, HAOP, Zagreb; https://www.haop.hr/sites/default/files/uploads/dokumenti/021_otpad/Izvjescja/ostalo/OTPmulj2020_WEB.pdf Pristupljeno 11. kolovoza 2022.

Prot, T, Wijdeveld, W, Ekuia Eshun, L, Dugulan, AI, Goubitz, K, Korving, L, van Loosdrecht, MCM (2020) Full-scale increased iron dosage to stimulate the formation of vivianite and its recovery from digested sewage sludge. *Water Res.* **182**, 115911. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115911>

Republic of Croatia, Croatian Waters, The Potential Environmental Impacts from the Multiannual Water Supply Construction Works in the Period 2014–2023. 2015. https://www.voda.hr/sites/default/files/strateska_studija_visegodisnji_program_gradnje_komunalnih_vodnih_gradevina.pdf Pristupljeno 12. kolovoza 2022.

Republic of Croatia, Ministry of Environmental Protection and Energy. Action Plan for the Utilization of Sewage Sludge from Wastewater Treatment Plants on Suitable Surfaces. 2020. https://www.voda.hr/sites/default/files/dokumenti/akcijski_plan_za_koristenje_mulja_iz_upov-a_na_pogodnim_povrsinama_-_završno_izvješće.pdf Pristupljeno 12. kolovoza 2022.

Republic of Croatia. Waste Management Plan of the Republic of Croatia for the Period 2017–2022. 2017. https://mingor.gov.hr/UserDocsImages/UPRAVA-ZA-PROCJENU-UTJECAJA-NA-OKOLIS-ODRZIVO-GOSPODARENJE-OTPADOM/Sektor%20za%20odr%C5%BEivo%20gospodarenje%20otpadom/Ostalo/management_plan_of_the_republic_of_croatia_for_the_period_2017-2022.pdf Pristupljeno 12. kolovoza 2022.

Sharma, B, Sarkar, A, Singh, P, Singh, RP (2017) Agricultural utilization of biosolids: A review on potential effects on soil and plant grown. *Waste Management*, **64**, 117–132. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.002>

Tezel, U, Tandukar, M, Pavlostathis, SG (2011) Anaerobic biotreatment of municipal sewage sludge. U: *Comprehensive Biotechnology (Second Edition)*, Vol 6, 2011, 447-461. Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-088504-9.00329-9>

Tomljenović, F (2021) Water Treatment, *Energetika Marketing*, EGE 5/2021. <http://www.em.com.hr/ege/sadrzaj/2021/5>

Tutić, A, Zeko-Pivač, A, Landeka Dragičević, T, Šiljeg, M, Habuda-Stanić, M (2021) Uklanjanje i uporaba fosfora iz otpadnih voda. *Hrvatske vode*, 29, 115, 33-41. <https://hrcak.srce.hr/255038>

Tyagi, VK, Lo, S-L (2013) Sludge: A waste of renewable source for energy and resources recovery? *Renew. Sustain. Energy Rev.* **25**, 708–728. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.05.029>

Villamil, JA, Mohedano, AF, Rodriguez, JJ, de la Rubia, MA (2017) Valorization of the liquid fraction from hydrothermal carbonization of sewage sludge by anaerobic digestion. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **93**, 450–456. <https://doi.org/10.1002/jctb.5375>

Vouk, D, Malus, D, Tedeschi, S (2011) Muljevi s Komunalnih Uređaja za Pročišćavanje Otpadnih Voda. *Građevinar: časopis Hrvatskog saveza građevinskih inženjera*, **63**(4), 341-349; Dostupno na: <http://www.casopis-gradjevinar.hr/assets/Uploads/JCE-63-2011-04-03.pdf>

Vouk, D, Nakić, D, Štirmer, N, Serdar, M (2015a) Korištenje mulja s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda u betonskoj industriji. Zagreb, Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet; Dostupno na: http://www.grad.hr/rescue/materijali/1-radionica/PRIRUCNIK_Koristenje-mulja-s-UPOV-u-betonskoj-industriji.pdf

Vouk, D, Nakić, D, Štirmer, N (2015b) Reuse of sewage sludge – problems and possibilities. U: Moustakas, K. (ur.) Proceedings on Industrial waste, wastewater treatment and valorisation (IWWAT Conference 2015), Athens, Greece, 21-23 May 2015; Dostupno na: http://uest.ntua.gr/iwwatv/proceedings/pdf/Vouk_et_al.pdf

Wang, L, Chang, Y, Li, A (2019) Hydrothermal carbonization for energy-efficient processing of sewage sludge: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **108**, 423–440. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.011>

Wilk, M, Śliz, M, Lubieniecki, B (2021) Hydrothermal co-carbonization of sewage sludge and fuel additives: Combustion performance of hydrochar. *Renew. Energy* **178**, 1046–1056. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.06.101>

Wu, Y, Luo, J, Zhang, Q, Aleem, M, Fang, F, Xue, Z, Cao, J (2019) Potentials and challenges of phosphorus recovery as vivianite from wastewater: A review. *Chemosphere* **226**, 246-258. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.138>

Xu, H, Zhang, H, Shao, L, He, P (2012) Fraction distributions of phosphorus in sewage sludge and sludge ash. *Waste Biomass Valorization* **3**, 355–361. <https://doi.org/10.1007/s12649-011-9103-5>

Yin, Z, Chen, Q, Zhao, C, Fu, Y, Li, Y, Feng, Y, Li, L (2020) A new approach to removing and recovering phosphorus from livestock wastewater using dolomite. *Chemosphere* **255**, 127005. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127005>

Yu, B, Xiao, X, Wang, J, Hong, M, Deng, C, Li, Y-Y, Liu, J (2021) Enhancing phosphorus recovery from sewage sludge using anaerobic-based processes: Current status and perspectives. *Bioresource Technology*, **341**, 125899. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125899>

Zhao, M, Wang, F, Fan, Y, Raheem, A, Zhou, H (2019) Low-temperature alkaline pyrolysis of sewage sludge for enhanced H₂ production with in-situ carbon capture. *Int. J. Hydrogen Energy* **44**, 8020–8027. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.040>

Zhen, G, Lu, X, Kato, H, Zhao, Y, Li, Y-Y (2017) Overview of pretreatment strategies for enhancing sewage sludge disintegration and subsequent anaerobic digestion: Current advances, full-scale application and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **69**, 559–577. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.187>

Izjava o izvornosti

Ja, Korina Bezić izjavljujem da je ovaj završni rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristila drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.



Vlastoručni potpis