

Pirolitički postupci obrade mulja

Đerek, Ana Marija

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:175104>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-03**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ana Marija Đerek

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ana Marija Đerek

PIROLITIČKI POSTUPCI OBRADJE MULJA

ZAVRŠNI RAD

Mentor rada: prof. dr. sc. Tomislav Bolanča

Članovi ispitnog povjerenstva: : prof. dr. sc. Tomislav Bolanča

izv. prof. dr. sc. Šime Ukić

dr. sc. Lidija Furač , v. pred.

Zagreb, rujanj 2019.

SAŽETAK

Uz iscrpljivanje resursa obnovljivih izvora i zabrinutost za zaštitu okoliša, povećao se interes za nove tehnologije stvaranja energenata. Od naftnih kriza početkom i kasnih 1970-ih uloženo je mnogo truda u razvoj procesa dobivanja tekućeg goriva iz biomase. Piroliza je jedna od najprihvatljivijih metoda takve pretvorbe. Tijekom pirolize, biomasa se brzo (1000 °C/s) zagrijava na oko 500 °C s vrlo kratkim vremenom zadržavanja pare (manje od 2 s), a pare zatim kondenziraju davajući tekućinu tamno smeđe boje koja se naziva biogorivo ili pirolizno gorivo.¹ Zbog rastuće potrebe za vodom koja je uzrokovana povećanjem ljudskog stanovništva i industrije, veće su količine obrađene vode te time otpadnog mulja koji treba biti zbrinut. Taj mulj proizveden obradom otpadnih voda se može pirolitički obraditi pri čemu se ujedinjuju energetske potrebe za gorivom te ljudske i industrijske potrebe za vodom.²

Ključne riječi: piroliza, biomasa, obrađivanje vode, otpadni mulj

ABSTRACT

With depletion of non-renewable resources and environmental concerns, interest in new energy generation technologies has increased. Since the oil crisis in the early and late 1970s, much effort has been put into developing the process of producing liquid fuel from biomass. Pyrolysis is one of the most accepted methods of such conversion. During pyrolysis, the biomass is rapidly (1000 °C / s) heated to about 500 °C with a very short vapor retention time (less than 2 s), and then the vapors condense to give a dark brown liquid called bio-oil or pyrolysis oil.¹ Because of greater water demand caused by the growth of the human population and industry, there are larger quantities of treated water and thus the waste sludge to be disposed of. This sludge produced by wastewater treatment can be pyrolytically treated, combining energy needs for fuel and human and industrial water needs.²

Key words: pyrolysis, biomass, water treatment, waste sludge

SADRŽAJ

1. UVOD.....	4
2. TEORIJSKI PREGLED	5
2.1. Procesi obrade voda.....	5
2.1.1. Primarna obrada otpadne vode	6
2.1.1.1. Prva primarna obrada otpadne vode	6
2.1.1.2. Druga primarna obrada otpadne vode	6
2.1.2. Sekundarna obrada otpadne vode	8
2.1.3. Tercijarna obrada otpadne vode	9
2.2. Aktivni mulj – <i>sludge</i>	9
2.3. Obrade mulja	11
2.3.1. Obrade aktivnog mulja	12
2.3.1.1. Zgušnjavanje.....	12
2.3.1.2. Stabilizacija mulja	12
2.3.1.3. Dehidracija/odvodnjavanje mulja.....	13
2.3.1.4. Ostali načini obrade	14
2.4. Piroliza.....	15
2.4.1. Općenito o pirolizi.....	15
2.4.2. Podjele	16
2.4.3. Korisni proizvodi pirolize.....	17
2.4.4. Nedostaci	19
3. USPOREDBA	22
4. ZAKLJUČAK.....	24
5. LITERATURA	25
ŽIVOTOPIS.....	28

1. UVOD

Aktivni mulj je nusprodukt pročišćavanja otpadnih voda koji se sastoji od organskih spojeva, makro i mikronutrijenata, mikroorganizama i onečišćujućih tvari te nastaje u tekućem ili polutekućem stanju.¹ Vrlo važno za ponovnu uporabu aktivnog mulja je njegovo podrijetlo, budući da su komunalne otpadne vode obogaćene metalima, patogenim organizmima i u manjim koncentracijama antibioticima, limitirana je njegova česta uporaba u svrhu fertilizacije. Iako se najčešće u tu svrhu koriste muljevi nastali iz komunalnih voda, aktivni mulj se također može dobiti i iz industrijskih otpadnih voda, najčešće prehrambene industrije, pri čemu su koncentracije otopljenog kisika, dušika i fosfora drugačiji s različitim ulaznim temperaturama te vrijednostima pH koje mogu znatno utjecati na sastav nastalog aktivnog mulja. Za obradu otpadnih voda i posljedično nastajanje aktivnog mulja se najčešće u svijetu koristi biološka obrada. Taj način obrade naravno ima veće nedostatke jer zbog velikih razlika u sastavu otpadne vode, prisutnim organizmima te vremenskim uvjetima (aeracijski bazeni su na otvorenom prostoru), taj proces je nelinearan te je podešavanje uvjeta i optimalno vođenje otežano. Uspješnost procesa utvrđuje se mjerenjem veličina koji ukazuju na kvalitetu obrađene otpadne vode, ali njih je moguće odrediti tek na kraju procesa, odnosno kad je voda već pročišćena i na izlazu iz postrojenja. Ukoliko kvaliteta vode nije zadovoljavajuća, za njezino poboljšanje već je prekasno, što ukazuje na potrebu razvijanja novih tehnologija obrade otpadnih voda. Uz vodu nezadovoljavajuće kvalitete nastaje i mulj nedovoljno obogaćen organskim tvarima, što smanjuje mogućnosti njegove upotrebe, pri čemu je onda najjednostavnije taj mulj odložiti čime on gubi sav svoj potencijal kao koristan energent i materijal. Uz razvijanje boljih tehnologija za obradu vode, za optimiziranje cijelog procesa se razvijaju i bolje tehnologije za zbrinjavanje mulja kao nusprodukta procesa obrade otpadnih voda. Jedna od tih nedovoljno razvijenih metoda je piroliza aktivnog mulja, gdje se slijednim reakcijama iz biomase aktivnog mulja uvijek dobivaju tri produkta, s različitim udjelom čistoće ovisno o vrsti pirolize i vrsti reaktora. Jednostavan način opisa pirolize bi bio u tri koraka; grijanje početne smjese, termička razgradnja te kondenziranje željenog produkta.³

2. TEORIJSKI PREGLED

2.1. Procesi obrade voda

Zbog povećanja stanovništva i porasta industrijskih postrojenja sve je veći problem nedostatka čiste vode te straha od uništavanja postojećih vodnih resursa ispuštanjem onečišćene vode u okoliš stoga su se razvile razne metode obrade voda. Pri obradi otpadnih voda se iz onečišćene otpadne vode dobiva voda za ponovnu uporabu, najčešće u poljoprivredne i industrijske svrhe, ali daljnjim pročišćavanjem potencijalno i voda za piće. Najveći problemi otpadne vode su uglavnom krupnije čestice poput pijeska, zemlje ili čak drveća, previsoka temperatura, neodgovarajući pH, masnoće, patogene bakterije, nutrijenti, otopljene soli, teški metali, pesticidi, virusi i ostali štetni mikroorganizmi. Otpadna voda se pročišćava u uređajima za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV).⁴ Glavni dijelovi uređaja za pročišćavanje su: dovodni kanal u kojem je smještena gruba mehanička rešetka, fina automatska rotacijska rešetka (sito) sa kompaktiranjem i ispiranjem otpada, aerirani mastolov, aerirani pjeskolov, stanica za prihvrat sadržaja septičkih jama, egalizacijski bazen, kombinirani bioaeracijski bazen, sekundarna taložnica, crpilište povratnog mulja, zgušnjivač viška mulja i postrojenje za strojnu dehidraciju mulja.⁵

Za sami uvod u obrade otpadnih voda treba objasniti što je to otpadna voda i kako nastaje. Onečišćena voda nastaje većinski ljudskim djelovanjem, a može se podijeliti na komunalnu, industrijsku (najtoksičnija), poljoprivrednu (s farmi, iz mljekara, klaonica, staklenika i plastenika) i oborinsku. Onečišćujuće tvari doprinose samo 0,1% težine otpadne vode, a u njih spadaju suspendirane tvari, deterdženti, farmaceutici, masti, ulja, čestice plastike, pijesak i šljunak. Cilj obrade otpadne vode je njihovo uklanjanje, čime se dobiva voda koja se smije ispuštati nazad u prirodne prijemnike ako se postignu prikladne koncentracije onečišćavala. Obrađivanje vode je korisno ne samo radi zaštite ljudskog zdravlja, nego i samog okoliša recikliranjem vode pri čemu se ne crpe neobnovljivi izvori vode. Tvari otopljene u vodi su štetne za ljudski organizam, ali se i njih može reciklirati, pogotovo u vodama nastalih iz izvora industrije. To se može postići uporabom komponenata iz otpadne vode upotrebom dostupnih i ekonomski prihvatljivih tehnika obrade i odlaganja. Kako bi se ti ciljevi ostvarili se obrada otpadnih voda odvija u 3 stupnja; primarna obrada su fizikalni procesi kojima se uklanjaju veće krute tvari i čestice, a zaostale sitnije čestice koje se ne mogu ukloniti sedimentacijom uklanjaju

se sekundarnom/biološkom obradom djelovanjem mikroorganizama kao što su aerobne ili anaerobne bakterije, alge i gljivice. Organska tvar prisutna u otpadnoj vodi se oksidira ili se adsorbira unutar čestica koje se kasnije mogu sedimentirati. Tercijarna (kemijska) obrada je posljednji korak i u njoj se koriste kemikalije kako bi se uklonile zaostale onečišćujuće tvari i teški metali, ali ona nije ekonomski isplativa jer nastaje otpad u obliku mulja koji sadrži kemikalije i kojeg treba propisno sanirati.⁶

2.1.1. Primarna obrada otpadne vode

2.1.1.1. Prva primarna obrada otpadne vode

Prva primarna obrada otpadne vode označava prvi korak u pročišćavanju vode pri čemu se uklanjaju najveće čestice prisutne u otpadnoj vodi mehaničkim procesima stoga se naziva mehaničkom obradom. Time se osigurava smanjenje mutnoće vode i neugodnih mirisa, također dolazi do prorjeđenja vode pri čemu će se smanjiti smetnje u daljnjim procesima obrade vode.⁷ Mehaničko se pročišćavanje odvija pomoću automatskih mehaničkih grablji, finog sita opremljenog sustavom za kompaktiranje i ispiranje otpada, aeriranog mastolova i pjeskolova.

Sirova otpadna voda koja pritječe na uređaj prolazi kroz grubu rešetku s grabljama na kojoj se uklanjaju krute tvari koje su u promjeru veće od 30 mm i fino sito na kojem se uklanjaju krute tvari koje su u promjeru veće od 2 mm. Izlučivanje pijeska odvija se pomoću taloženja, a izlučivanje masnoća pomoću puhala i sustava za ozračivanje kojim se postiže bolja flotacija masnoća. Uklanjanje navedenih sastojaka otpadne vode je bitno, ne samo zbog sprječavanja začepljenja cjevovoda i kvarova na crpkama, već i zato što se povećava učinak pročišćavanja, odnosno smanjuje se ulazno opterećenje. Čestice zahvaćene u ovom koraku se odlažu kao komunalni otpad.⁵

2.1.1.2. Druga primarna obrada otpadne vode

U ovom dijelu obrade voda se uklanjaju manje čestice te lako taložive tvari koje uzrokuju mutnoću vode. Voda se nakon prvog koraka dovodi u taložnik gdje se suspendirane tvari talože na dno ili se pomoću koagulanata ubrzava proces. Koagulanti su kemikalije koje uzrokuju sakupljanje tvari u veće jedinice te time uzrokuju njihovo lakše padanje na tlo taložnika. Također

se mogu koristiti tvari za flokulaciju pri čemu se suspendirane tvari skupljaju u pahuljice koje imaju velik udio vode i mjehurića zraka u svojoj strukturi te time plutaju na površini taložnika (flotacija). Nakon što su se navedeni fizikalni i kemijski procesi dogodili, ostala je kemijski onečišćena voda s istaloženim ili plutajućim česticama koje se uklanjaju i oboje idu na daljnju obradu. Suspenzija se filtrira te voda ide na obradu u sekundarni taložnik. U ovom koraku nastaje primarni mulj. U drugu primarnu obradu otpadne vode spadaju ovi procesi sedimentacije i gravitacijskog odvajanja, koagulacije i flotacije. Sedimentacija ili gravitacijski odvajanje je proces u kojem se suspendirane krute tvari, mrvice i blato uklanjaju dozvoljavajući vodi da bude neometana tijekom različitih vremenskih intervala u raznim vrstama spremnika. Otopljene krutine talože se pod utjecajem gravitacije. Vrijeme taloženja ovisi o veličini i gustoća krutih čestica ili brzini kojom se voda kreće. Ponekad se dodaju sulfati za povećanje učinkovitosti sedimentacijskog postupka. Gravitacijsko odvajanje može smanjiti suspendirane krute tvari za 60%. Vrlo je korisna metoda za obradu otpadnih voda dobivenih iz papirne i rafinerijske industrije. Voda obrađena u ovom procesu koristi se za industrijsku opskrbu vodom, vodu za ionsku izmjenu i membranske procese. Tehnika se također koristi za smanjenje onečišćenja na izvoru.

Međutim, nekada se suspendirane krute tvari ne stalože pomoću metode sedimentacije i gravitacije i prema tome, dozvoljeno je taložiti čestice dodavanjem određenih kemikalija i taj se proces naziva koagulacija. Sulfati (alaun), škrob, željezni materijali, aktivni silicijev dioksid i soli aluminijske soli su najčešće korišteni. Osim toga, sintetički kationski, anionski i neionski polimeri su učinkoviti, ali obično su skuplji od prirodnih koagulanata. To je glavna komponenta uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, a primjene uključuju pročišćavanje otpadnih voda, recikliranje i uklanjanje zagađivača. Flotacija je česta i esencijalna komponenta konvencionalnog uređaja za obradu otpadne vode u kojoj se suspendirane čestice, ulja, masti, biološke čvrste tvari uklanjaju prijanjajući uz njih zrak ili plin. Čvrsti ostaci se prijanjaju na plin ili zrak i tvore aglomerate, koji se zauzvrat nakupljaju na površini vode i koji se na kraju mogu lako ukloniti. Neke kemikalije, kao što su alaun, aktivirani silicijev dioksid itd. pomaže u procesu flotacije, zato se koagulacija i flotacija provode zajedno. Potisnut zrak može prolaziti kroz vodu, što pomaže u flotacijskom postupku. Elektroflotacija (elektro-flokulacija) korištena je kao učinkovit postupak za obradu i recikliranje vode, u njoj elektrolizom vode nastaju mjehurići kisika i vodika koji putuju vodom. Ukloni se do 75% suspendirane krute tvari te do 99% ulja i masti.^{8,9}



Slika 1. Flotacijski bazen

2.1.2. Sekundarna obrada otpadne vode

Otpadna voda koja je prošla kroz primarnu obradu se filtrira kroz dubinski filter načinjen od pjeskovitog materijala pa se premješta u sekundarni taložnik i dodavanjem mikroorganizama priprema se za sekundarnu obradu. Ovaj korak također nazivamo i biološka obrada. Budući da su otpadne vode pune otopljenih organskih tvari te time obogaćene kisikom, pokušava se smanjiti koncentracija kemijski aktivnih tvari u otpadnoj vodi. To se postiže uvođenjem mikroorganizama u reaktor (taložnik) pa nakon provedene obrade njihovo uklanjanje. Postoje različiti načini za izvedbu biološke obrade, po obliku taložnika, vrsti bakterija koje su korištene te po načinu uklanjanja. Svaka doprinosi različitim rezultatima. Fakultativne lagune i aeracijske lagune koriste otvorene reaktore i bakterije koje mogu živjeti u prisustvu kisika te su efektivne u uklanjanju čvrstih otopljenih tvari, patogenih tvari, amonijaka te uklanjanju organizama koje uzrokuju bolesti. One su jeftine za izvedbu i održavanje, ali nisu učinkovite u uklanjanju teških metala, potrebne su dodatne mjere za sanaciju koje zahtijevaju velike površine i ispuštaju neugodne mirise. Anaerobne lagune koriste anaerobne bakterije koje se razmnožavaju bez prisustva kisika i u takvim taložnicima se obrađuju vode s jakim organskim onečišćenjima, produciraju metan i manje biomase te manje mulja i jednostavne su za održavanje, a nedostaci su isti kao za fakultativne i aeracijske lagune, samo s manjom potrebom za površinom. U

sekundarnoj obradu nastaje sekundarni mulj koji se može vratiti natrag u proces sekundarne obrade ili odvesti u spremnik s primarnim muljem, a njihovim miješanjem nastaje aktivni mulj, često u literaturi nazivan i *sludge*.^{5,6,8,10}



Slika 2. Sekundarni taložnik

2.1.3. Tercijarna obrada otpadne vode

Tercijarne obrade vode su vrlo važne jer se u strategiji obrade voda one koriste za osiguravanje vode za piće.⁸ Nakon sekundarne obrade voda se dalje pročišćava kako bi bila spremna za ponovnu uporabu procesima poput destilacije, ionske razmjene, reverzne osmoze, precipitacije, kristalizacije, adsorpcije i slično. Tim procesima se osigurava smanjenje broja bakterija u vodi čineći ju sigurnijom za ljudski organizam. U ovom dijelu obrade otpadnih voda nastaje tercijarni mulj, koji sadrži najveći postotak kemijski aktivnih tvari, koji se ne smije odlagati dok ne zadovolji propise jer bi mogao znatno onečistiti okoliš.¹¹

2.2. Aktivni mulj – *sludge*

Vraćanjem nastalog sekundarnog i tercijarnog mulja u spremnik s primarnim muljem nastaje aktivni mulj koji je sada organski obogaćen. Primarni mulj sadrži mnoštvo anorganskih tvari poput pijeska, otopljenih metala, gline, zemlje te organske tvari poput masti, ulja, vlakna, guma i bjelančevina te nekih većih mikroorganizama poput bakterija, kvasaca i gljivica. Sekundarni mulj se uglavnom sastoji od nastalih bakterija u sekundarnoj obradi, ali mogu biti

prisutni i manji mikroorganizmi poput virusa. Tercijarni mulj se sastoji od spojeva koji su se mogli ukloniti samo kemijsko-fizikalnih procesima. Nastali aktivni mulj je skupina pahuljica bioloških tvari na površini anorganskih tvari gdje ovisno o izvedbi pročišćavanja otpadne vode mogu biti prisutni različiti mikroorganizmi.⁶ Problem postaje zbrinjavanje aktivnog mulja, nije moguće cijelu masu vratiti u gore opisani postupak. Budući da se zbog brige za okoliš i zdravlje ljudi aktivni mulj ne može samo odložiti u prirodu, treba se naći način kako smanjiti njegov negativni utjecaj te odložiti mulj samo kada su vrijednosti kemijskih onečišćavala unutar zakonskih regulativa. Najveći cilj zbrinjavanja mulja je zapravo smanjenje njegovog volumena zbog smanjenih troškova transporta i odlaganja. To je dodatno otežano činjenicom da aktivni mulj, kao takav sadrži velik broj mikroorganizama, većinom bakterija koje je teško ukloniti te je također teško i smanjiti udio vode zbog njegove sposobnosti njene retencije zbog prisutnih polisaharida i drugih polimernih materijala. Kao posljedica toga, mulj je nestabilan i sluzav pa nije moguće potpuno dehidrirati takav materijal kako bi se dobio produkt visoke čvrstoće. Uz to mulj i nakon najvećeg mogućeg uklanjanja udjela vode i dalje emitira neugodne mirise što ograničava njegovu upotrebu i način zbrinjavanja. Zbog različitih ulaznih parametara i različite provedbe pročišćavanja otpadni mulj može imati vrlo različita fizikalna i kemijska svojstva te se time daljnje otežava odabir metode zbrinjavanja.¹²



Slika 3. Pahuljica aktivnog mulja pod mikroskopom¹⁰

2.3. Obrade mulja

Prije konačnog odlaganja i/ili uporabe mulja sirovi je mulj potrebno obraditi. Obrada mulja ovisi i o načinu njegove uporabe. Mulj iz otpadnih voda nije bezvrijedan materijal, jer sadrži oko 70 % organske tvari čija se energijska vrijednost može iskoristiti.

Tablica 1. Prosječni sastav otpadnog mulja¹³

Tvar	Maseni udio u %
Ugljik	23.1-39.9
Vodik	3.8-5.9
Dušik	2.5-7.9
Sumpor	0.8-1.0
Kisik	18.8-23.5
Vlaga	1.5-7.1
Pepeo	22.6-52.0

Ogrjevna moć suhe organske tvari ovisna je o vrsti mulja i procijenjena joj je srednja vrijednost od 25.000 KJ/kg kod neobrađenog mulja, a do 12.000 KJ/kg kod anaerobno stabiliziranog mulja. Energijska vrijednost mulja može se iskoristiti tijekom obrade, kao na primjer pri proizvodnji bioplina kod anaerobne stabilizacije ili iskorištavanjem energijskog potencijala pri termičkoj stabilizaciji. Mulj sadrži i određenu količinu hranjivih tvari koje se mogu iskoristiti (dušik, fosfor, kalij). Najbitnije je smanjiti volumen mulja odnosno iz njega ukloniti što više vode, time se osigurava najveća ogrjevna moć. Obrada mulja bazirana je na tri osnovne faze: zgušnjavanje, stabilizaciju i odvodnjavanje ili dehidraciju. Postotak vlažnosti, odnosno postotak suhe tvari u mulju je jedan od osnovnih pokazatelja bitnih za odabir tretmana mulja, iz čega proizlazi da mulj može biti: tekući s 1–10 % čvrste tvari, vlažni s 10–30 % čvrste tvari, kruti s 30–90 % čvrste tvari i osušeni s više od 90 % čvrste tvari.¹⁴

2.3.1. Obrade aktivnog mulja

2.3.1.1. Zgušnjavanje

Proces zgušnjavanja koristi se pri malim gustoćama mulja s lakim česticama krute tvari - aktivni mulj. Zrak je pod tlakom otopljen u mulju i veže na sebe čestice mulja te ih podiže na površinu gdje se formira tanki površinski sloj mulja. Zatim se mulj skuplja i odvodi na daljnju obradu. Vrijeme zadržavanja je oko 30 min. ¹⁵



Slika 4. Zgušnjivač mulja

2.3.1.2. Stabilizacija mulja

Mulj može sadržavati ione, teške metale i neugodne mirise, tada može biti potrebna stabilizacija mulja. Stabilizacija mulja je postupak kojim se postiže nemogućnost daljnjeg truljenja mulja.¹⁶ Mulj se može stabilizirati primjenom vapna, aerobnom ili anaerobnom digestijom. Vapnom se povećava pH do 11 ili iznad i time se znatno uklanjaju jaki mirisi i pomaže u uništenju patogenih organizama, dok se anaerobnom i aerobnom digestijom koriste bakterije za daljnju razgradnju. ¹⁷



Slika 5. Jama za stabilizaciju mulja¹⁶

2.3.1.3. Dehidracija/odvodnjavanje mulja

Dehidracija mulja razdvaja mulj na tekuće i krute komponente radi minimiziranja otpada. Važno je napomenuti da odvodnjavanje nije namijenjeno tretiranju mulja ili tekućine, već samo razdvaja čvrste i tekuće komponente, tako da je lakše i isplativije rukovati zasebnim fazama za konačno uklanjanje. Nakon što se talog odstrani, i kruta i tekuća komponenta mogu sadržavati onečišćenja koja se moraju tretirati odvojeno.¹⁸



Slika 6.. Postrojba za dehidraciju mulja¹⁹

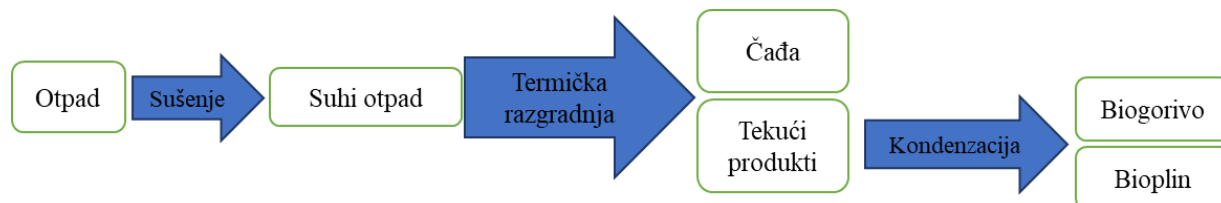
2.3.1.4. Ostali načini obrade

Osim najčešćih metoda tretiranja otpadnog mulja postoje i druge tehnologije poput solidifikacije, prirodnog odvodnjavanja, kompostiranja, i toplinske obrade. Solidifikacija predstavlja fizikalne promjene mulja što najčešće podrazumijeva povećanje čvrstoće, smanjenje propusnosti i koncentracije opasnih tvari. To je tehnika koja preoblikuje mulj u čvrsti materijal. Prirodno odvodnjavanje je proces u kojem se stabilizirani mulj može se podvrgnuti prirodnom uklanjanju vode i to tako da se suši na poljima na sušenje mulja, koja su napunjena pijeskom i šljunkom i opremljena drenažnim sustavom. Za odvodnju ocjednih voda postoji i vakuum verzija polja za ocjeđivanje čime se ubrzava postupak dehidracije. Vrijeme trajanja dehidracije ovisi o klimatskim uvjetima i traje oko 30 dana. Kompostiranje je postupak u kojem organska tvar iz mulja nastavlja s procesom razgradnje organske do anorganske tvari biološkim procesima. Dobiva se konačni proizvod sličan humusu, s udjelom vode 40 do 50% koji se može upotrebljavati u poljoprivredne svrhe. Aeracijom se ovaj postupak ubrzava pa ga je potrebno voditi u otvorenom prostoru ili u zatvorenom uz često miješanje i prevrtanje s drugim materijalima. Vrijeme sazrijevanja komposta je oko 5 tjedana. Toplinska obrada je zadnji postupak obrade mulja prije konačnog zbrinjavanja. Zbog velikih troškova izgradnje i vođenja pogona, toplinska obrada prisutna je samo kod velikih postrojenja. Postiže se još veće smanjenje vode u mulju, koja je ostala nakon cijedenja. Tu vodu moguće je ukloniti u samoj peći za spaljivanje, u tom slučaju troškovi uklanjanja vode su tri puta veći nego kad se prije toga voda odvaja mehaničkim postupcima. U te postupke spadaju sušenje, spaljivanje, ostakljivanje te piroliza mulja.¹⁵

2.4. Piroliza

2.4.1. Općenito o pirolizi

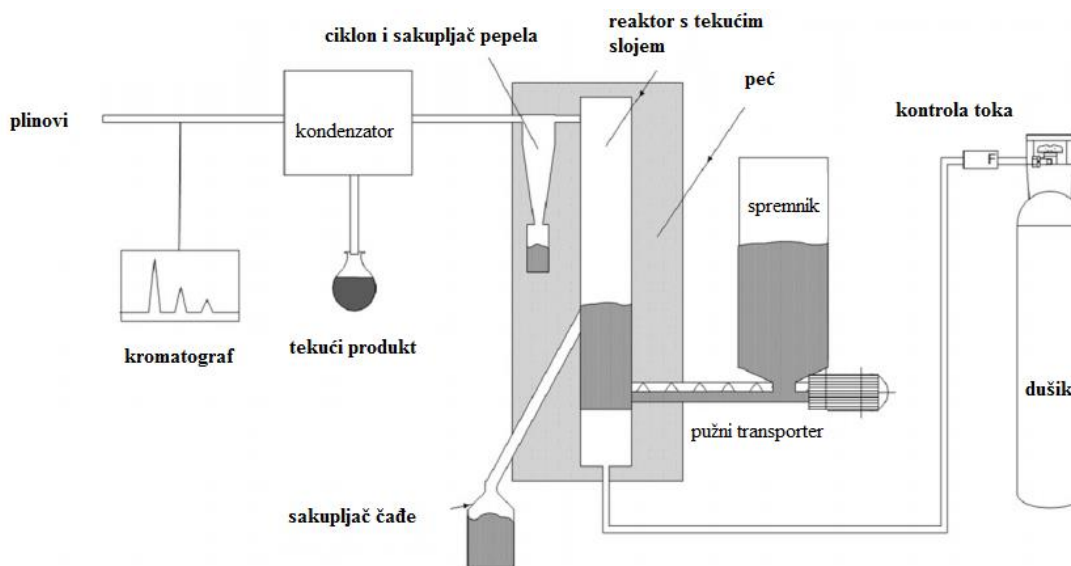
Piroliza je postupak termičke pretvorbe u kojem se materijal obrađuje u inertnoj atmosferi u nedostatku zraka ili kisika s krajnjim temperaturama od oko 500 °C. Shematski je prikazan postupak na slici 7.



Slika 7. Shematski prikaz procesa pirolize

Postupak daje derivate ugljena (drveni ugljen, bioplín), hlapive kondenzirane spojeve (destilati) i nekondenzirane plinove. Piroliza može biti spora ili brza, ovisno o procesu.²⁰ Iako je piroliza razvijena u obliku u kojem ju poznajemo sada tek u nedavnoj prošlosti, u 1970-ima, ona ima dugu povijest od nekoliko tisuća godina.^{1,21} Povijest korištenja i proizvodnje brezovog katrana datira još iz vremena povijesti srednjeg paleolitskog vremena neandertalaca. Katran je proizveden toplinskim postupkom, vjerojatno pirolizom, iz brezine kora za prinos smole. Smola kora breze upotrijebljena je kao ljepilo za alate i oružja. Najranija nalazišta potječu iz Njemačke i Italije, a procjenjuju se da su više od 80000 godina stara. Iz mezolitika (10000.-5500. Pr. Kr.) i neolitika (5500.- 2000 godina Pr. Kr) ima mnogo nalazišta u sjevernoj Europi kvrgave kore breze s utiscima ljudskih zubiju. Nije jasno je li smola koristila samo za svrhe žvakanja ili je bio dio proizvodnje i prerade katrana.. Dalje od neolitika, smola brezine kore korištena je kao univerzalno ljepilo i mastika. Bila je korištena za popravak, hidroizolaciju i brtvljenje keramike plovila. Njena upotreba i proizvodnja bila je široko rasprostranjena u pretpovijesnim i srednjovjekovnim vremenima u Europi. Tako da je piroliza drveta vrlo vjerojatno prvi ljudski izveden kemijski proces. Poznato je da su stari Kinezi, Egipćani, Grci i Rimljani prakticirali karbonizaciju drva i time dobivali drvni ugljen, a skupljanjem kondenzirane isparljive tvari balzamirali i ispunjavali spojeve u drvenim brodovima.¹ Iako je piroliza zapravo tako drevan proces, piroliza biomase jedan je od najnovijih procesa obnovljivih izvora energije dosad

uvedena. Nudi prednosti tekućeg proizvoda, biogoriva koje se lako može čuvati i prevoziti. Biogorivo je obnovljivo tekuće gorivo i može se koristiti i za proizvodnju kemikalija. Piroliza je postigla komercijalni uspjeh u proizvodnji kemikalija, ali razvijena za proizvodnju tekućih goriva i to je prioritet njenog izvođenja. Biogoriva su uspješno testirana u motorima, turbinama i bojlerima i nadograđena su na visokokvalitetna ugljikovodična goriva, iako s trenutačno neprihvatljivim energetske i financijskim troškovima.²¹



Slika 8. Skica pirolitičkog reaktora sa fluidiziranim slojem¹³

2.4.2. Podjele

Postoje mnoge različite podjele procesa pirolize; po temperaturi, po vremenu zadržavanja, po prijenosu topline, vrsti reaktora itd. Najčešća podjela je po vrsti nastalog produkta, a te su tri vrste pirolitičkih reakcija razlikovane prema vremenu obrade i temperaturi biomase. To su konvencionalna/spora piroliza, brza piroliza te flash/trenutačna piroliza. Spora se piroliza obično koristi za modificiranje čvrstog materijala, minimizirajući dobiveno gorivo dok brza piroliza i flash piroliza maksimiziraju nastale plinove i gorivo.²² Sporu pirolizu karakteriziraju dugotrajno zadržavanje krutih čestica i plina, niske temperature i male brzine zagrijavanja biomase. U ovom se načinu temperature grijanja kreću od 0,1 do 2°C u sekundi, a prevladavajuće temperature su gotovo 500°C. Vrijeme zadržavanja plina može biti više od pet sekundi, a vrijeme biomase može biti u rasponu od minuta do dana. Tijekom spore pirolize, katran i čađa oslobađaju se kao glavni proizvodi jer se biomasa polako razgrađuje. Reakcije

polimerizacije nastaju nakon primarnih reakcija.²³ Brza piroliza je termička dekompozicija ugljikovih materijala u nedostatku kisika u umjerenim do visokim stopama zagrijavanja. To je najčešća metoda, kako u istraživanju, tako i u praktičnoj primjeni. Glavni proizvod je biogorivo, ali u velikom postotku nastaje i čađa koja se mora kontinuirano uklanjati.^{22,23} Flash piroliza izuzetno je brza vrsta termičke razgradnje, s velikom brzinom zagrijavanja. Glavni proizvodi su plinovi i biogorivo. Stope grijanja mogu varirati od 100-10.000 °C/s, a vrijeme boravka je kratko.²⁴

Tablica 2. Podjela pirolize

Metoda	Temperature (°c)	Vrijeme zadržavanja	Brzina grijanja(°C/s)	Većinski produkti
Spora piroliza	400-500	Dugačko(5-30 min)	Mala (10)	Plinovi, čađa, biogorivo(katran)
Brza piroliza	400-650	Kratko(0.5-2 s)	Velika(100)	Rijeđe biogorivo, plinovi, čađa
Flash piroliza	700-1000	Jako kratko(<0.5 s)	Jako velika(>500)	Plinovi, biogorivo

2.4.3. Korisni proizvodi pirolize

Pri procesu pirolize mulja, uvijek nastaje bioplin, biogorivo i čađa, ovisno o izvedbi mogu imati znatno različite omjere. Bioplin, koji se naziva i sintetički plin, mješavina je molekula koja sadrži vodik, metan, ugljični monoksid, ugljični dioksid, vodene pare, kao i druge ugljikovodike i kondenzirane spojeve. Većinski je proizvod pirolize visoke temperature koja se prenosi na bilo kojoj biomasi, ostacima i otpadu. Kada se proizvodi pirolizom, stvara se isparavanjem isparljivih spojeva iz sirovine zahvaljujući toplini, što izaziva skup složenih reakcija..^{25,26} Bioplinovi koji su najbogatiji energijom dobivaju se iz sirovina koje sadrže visoke kalorijske vrijednosti - plastika, polimeri te kalorične frakcije komunalnog otpada. Sastav smjese bioplina ovisi o izvornom materijalu (sirovini) i radnim uvjetima pirolize. Plinovi dobiveni pirolizom obično sadrže značajne količine metana, vodika, ugljičnog monoksida i dioksida, kao i veće ugljikovodike koji grade svoju kalorijsku vrijednost i čine ih važnim gorivom za kemijsku i

energetsku industriju. Glavna primjena proizvedenih sinteza obično je proizvodnja energije i topline. To se može postići u samostalnim kombiniranim postrojenjima za toplinsku i električnu energiju ili zajedničkim pečenjem proizvodnog plina u velikim elektranama.

Bioplin iz pirolize je zapaljivi plin i može se koristiti za proizvodnju električne energije u mnogim vrstama opreme, od parnih ciklusa preko plinskih motora i turbina. Dok upotrebe u kotlovima za parne cikluse obično ne zahtijevaju opsežnu obradu plina prije proizvodnje energije, plinski motori zahtijevaju viši stupanj pročišćavanja i pripreme. Stabilnost i konzistentnost goriva koje se daje motoru s unutarnjim izgaranjem jedan je od ključnih čimbenika procesa.²⁵

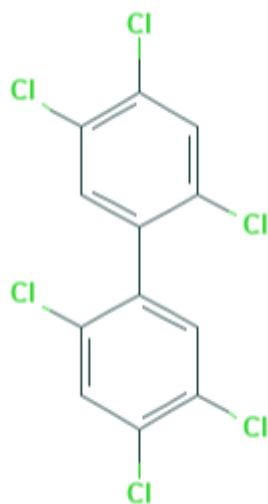
Piroliza koristi biomasu za proizvodnju biogoriva koje se koristi i kao energent i kao sirovina za kemijsku proizvodnju. Smeđa tekućina je visoko oksigenizirana i obično sadrži 15 do 30% vode. Za razliku od fosilnih goriva, uporaba biogoriva za energiju daje značajne prednosti u okolišu.²⁹ Biogorivo je tamno smeđa tekućina i ima sastav sličan biomasi. Ima puno veću gustoću od drvenih materijala što smanjuje troškove skladištenja i transporta. Biogorivo nije pogodno za izravnu upotrebu u standardnim motorima s unutarnjim izgaranjem, ali se može nadograditi ili posebnim motorom za gorivo ili procesima uplinjavanja, a zatim miješanje s biodizelom. Biogorivo je posebno poželjno jer se s njim može lakše rukovati i lakše ga je spaljivati od krutog goriva, a jeftinije je za transport i skladištenje.²⁷ Biogorivo je kiselo (pH mu se može kretati od 2 do 4) i može biti korozivno. Niske razine dušikovih i sumpornih spojeva se ponekad nalaze u biogorivu, ali daju male količine sumpornih i dušičnih zagađivača kada izgaraju. Uz to, biogorivo je i važan izvor širokog spektra organskih spojeva i specijalnih kemikalija²⁸

Čađa je sitnozrnati ostatak bogat ugljikom koji nastaje suvremenim procesima pirolize biomase. Izgaranjem i raspadanjem biomase nastaju emisije velikih količina ugljičnog dioksida, a u pirolizi čađa može pohraniti taj CO₂ u tlo što dovodi do smanjenja emisija stakleničkih plinova i povećanja plodnosti tla. Na određenim siromašnim tlima pozitivni učinci na plodnost tla primijećeni su kod primjene neobrađene čađe. Ti pozitivni učinci uključuju veći kapacitet tla za skladištenje vode, prozračivanje tla i oslobađanje hranjivih sastojaka povećanjem pH vrijednosti tla. Čađa ima izrazito nisku toplinsku vodljivost i sposobnost apsorpcije vode do 6 puta veće težine. Ova svojstva znače da je čađa odličan materijal za izoliranje zgrada i regulaciju vlažnosti. U kombinaciji s glinenom, ali i vapnenom i cementnom žbukom, čađa se može dodati glini u

omjeru do 50% i zamijeniti pijesak u vapnenim i cementnim malterima. Također se može koristiti kao dekontaminant, filtracijsko sredstvo, u tekstilnoj industriji za izradu namještaja itd.^{29,30}

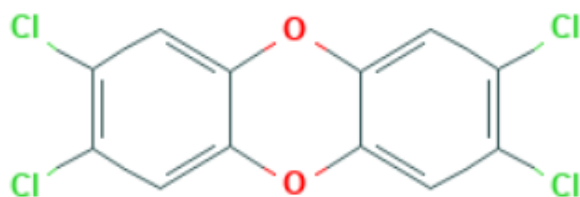
2.4.4. Nedostaci

Budući da se piroliza odvija bez prisustva kisika, zbog nepotpunog razgaranja biomase, veći je rizik nastajanja policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH), furana i dioksina koji su toksični te štetni za okoliš. Također zbog vrlo visokih temperatura koje mogu biti prisutne u flash pirolizi može doći do sublimacije teških metala koji mogu pogoršati kvalitetu bioplina ili biogoriva, stoga ukoliko su prisutni u biomasi, pokušava ih se koncentrirati u čađu pomoću absorbenata.³¹ Opasna skupina kemikalija koje ne nastaju u pirolizi, ali mogu biti prisutni u aktivnom mulju pa pirolizom prijeći u parnu fazu su poliklorirani bifenili (PCB). To su skupine organskih kemikalija koje je stvorio čovjek i koje su bile korištene u mnogim industriji kao boje, dio plastike i gume, dio električne i hidraulične opreme, ljepila, materijal za termalnu izolaciju itd. Korišteni su radi svoje široke uporabe i stabilnosti, ali je njihova proizvodnja zabranjena 1979. godine zbog svojih mnogih negativnih učinaka na ljudsko zdravlje, najpoznatije to što su kancerogeni. Budući da su vrlo stabilni, teško se raspadaju u prirodi te cirkuliraju između zraka, vode i tla. PCB-ovi se mogu akumulirati u biljkama i manjim životinjama stoga se strogo pazi na njihove koncentracije. Ukoliko se u aktivnom mulju prije pirolize nalaze veće koncentracije PCB-ova, treba ih izolirati što je više moguće te pirolizom na temperaturama od 1000°C razgraditi. Ako PCB nije primijećen u početnoj masi, a prisutan je, to može onečistiti bioplin ili biogorivo te njihovim izgaranjem se proširiti zrakom, gdje će lakše prijeći veće udaljenosti. Također ako temperature nisu prikladno namještene, PCB-ovi se mogu razložiti na dioksine.^{32,33}



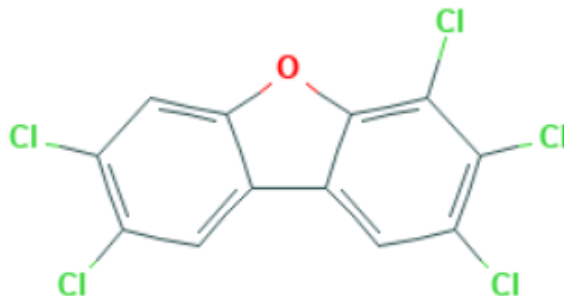
Slika 9. Primjer strukturne formule polikloriranog bifenila(2,2',4,4',5,5'-heksaklorobifenil)³⁴

Stvaranje dioksina i furana složen je proces koji uključuje višefazne reakcije između malih količina reagenata. U vrijeme termičke razgradnje, dioksini i furani ponekad nastaju zajedno s bioplinom, čađom i pepelom, ali ponekad nastaju kada plinska faza ode na daljnju obradu gdje su temperature niže.³⁵ Dioksini su klorirane, planarne, aromatske molekule koje se sastoje od dva benzenska prstena povezani sa svake strane s jednim atomom kisika, a mogu imati do osam vezanih atoma klora, pri čemu je najtoksičnija verzija ona s četiri atoma klora vezani na mjesto 2,3,7 i 8.³³



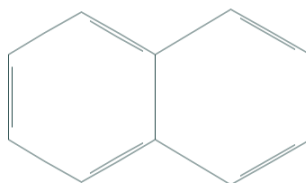
Slika 10. Primjer strukturne formule dioksina (2,3,7,8-tetraCDD)³⁴

Furani imaju strukture koje su vezane samo jednim atomom kisika, toksični su i potencijalno kancerogeni.



Slika 11. Primjer strukturne formule furana (2,3,4,7,8-pentaCDF) ³⁴

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH) su molekule koje se sastoje od dva ili više spojenih benzenskih prstena, a vrlo su toksični i mutanogeni, te fotoaktivni pri čemu mogu stvarati radikale poput jednoatomnog kisika.³⁶ PAH-ovi su važni onečišćivači okoliša koji mogu nastati iz prirodnih i antropogenih izvora, ali osnovno nastaju izgaranjem. Veće količine nastaju termokemijskim reakcijama pri temperaturama iznad 700°C, ali mogu nastati i u pirolitičkim reaktorima pri temperaturama od 350 do 600°C, unutar procesa spore pirolize, iako nastaje i u brzjoj pirolizi, ali u puno manjim količinama. Optimalni uvjeti za sintezu najmanjih koncentracija bi bilo pri brzjoj pirolizi (kratko vrijeme zadržavanja) temperaturu reakcije podesiti na 500°C. ³³ U procesu pirolize pri temperaturi od 850°C nastaju veće koncentracije PAH-ova, pogotovo naftalena, pa se tijekom procesa mora uzeti u obzir njihova prisutnost u kondenziranoj fazi (biogorivo).³⁷



Slika 12. Primjer strukturne formule PAH (naftalen)³⁸

3. USPOREDBA

Nakon što mulj više ne može biti recikliran on se treba odlagati, u prošlosti se taj višak odlagao u mora pri čemu može doći do teškog biološkog i kemijskog onečišćenja mora, stoga je zabranjeno, ali srećom postoji više drugih opcija koje nemaju toliko štetnih utjecaja na okoliš. Prije svake od tih opcija mora biti izvedena prethodna obrada aktivnog mulja kako bi se postigli prikladni parametri za taj oblik zbrinjavanja.³⁹ Čak i nakon obrade mulja (flotacija, koagulacija, stabilizacija, sušenje itd.) ne ohrabruje se odlaganje aktivnog mulja u prirodu (jame i lagune koje je stvorio čovjek ili zakopavanje u zemlju) niti u zatvorene spremnike zbog mnogih koristi koje taj mulj može posjedovati. Uz to, transport zadaje dodatne nepotrebne troškove, stoga bi se odlaganje mulja trebalo koristiti samo u slučajevima kada recikliranje nije optimalno, npr. udio organskih tvari u mulju je premal što bi značilo da nema dovoljnu energetska vrijednost.^{40,41}

Recikliranje mulja se može podijeliti na organsko recikliranje i recikliranje energije i materijala. Organsko recikliranje u koje spadaju poljoprivredno recikliranje i kompostiranje. Poljoprivredno recikliranje je zbrinjavanje pri kojem se mulj koristi za oplodnju tla u poljoprivrednoj industriji. Fosfor, dušik i ostali korisni elementi u tragovima vraćanjem u tlo potiču rast biljaka, a organske tvari dodane u tlo poboljšavaju fizikalna svojstva tla što pokazuje poboljšanje sastava, povećanje aeracije tla, niže nasipne gustoće, manje površine pucanja te povećane infiltracije vode, sadržaja vode i zadržavanja vode. Minus ove vrste recikliranja su strogi propisi koji određuju dopuštene koncentracije teških metala, organskih tvari te patogenih organizama. Kompostiranje mulja se izvodi povećanjem volumena slamom ili dodatnim drvenim ili drugim organskim otpadom proizvodeći kvalitetno gnojivo koje može biti korišteno kao sredstvo za oplodnju tla, rekultivaciju neplodnog tla ili sanaciju onečišćenih područja.

Recikliranje energije i materijala općenito obuhvaća termičke obrade pri kojima se dobivaju korisni produkti postupaka i preostali nusprodukti onda mogu biti korišteni kao materijali ili se odlagati, sa znatno smanjenim volumenom. U tu skupinu spadaju spaljivanje mulja, piroliza mulja, uplinjavanje, uporaba u građevini i miješano spaljivanje s otpadom. Spaljivanje mulja uz smanjenje volumena ima i korist dobivanja energije stoga je najčešće upotrebljavana metoda u Europi, pogotovo zbog svoje novčane isplativosti. Spaljivanjem mulja se dobije otprilike ista energija kao pri spaljivanju ugljena, a ekološki je prihvatljivije. Također uklanja neugodne mirise

koje aktivni mulj posjeduje. Iako su manje legalne limitacije za spaljivanje nego recimo poljoprivredno recikliranje i odlaganje, svejedno postoje negativne strane ove vrste zbrinjavanja. Emisije tijekom spaljivanja su pune teških metala i istih štetnih kemikalija kao u pirolizi, ali u mnogo većim količinama. Nakon spaljivanja se preostali volumen treba odlagati što dodaje opet troškove transporta te negativan učinak na okoliš. Piroliza mulja je endoterman proces pri kojem se iz mulja dobivaju čak tri korisna produkta u plinovitom, tekućem i čvrstom stanju. Ovaj proces prouzrokuje manje onečišćavajućih plinova budući da neke može razložiti ili će rjeđe nastajati zbog odsustva kisika u procesu. Teški metali koji su potencijalno bili prisutni u mulju će biti vezani za čvrstu fazu, koju je lakše kontrolirati. Dok piroliza stvara manje onečišćujućih tvari nego spaljivanje, svejedno ih stvara stoga nije primaran izbor za zbrinjavanje mulja. Uplinjavanje je proces pri kojem se iz mulja proizvodi plin za izgaranje i pepeo. Ovaj proces je samoodrživ te nije potrebno ulaganje energije kao u pirolizi. Pri uplinjavanju nastaje manje onečišćavajućih tvari poput dioksina, furana, teških metala te sumpornih i dušikovih oksida. Prije početka procesa se mulj mora osušiti što stvara dodatne troškove, ali kontinuiranim radom se može proizvesti dovoljno energije da zadovoljava i energetske potrebe za pretkorak sušenja. Ovaj proces je ciklički te neće proizvesti velike količine goriva nego će napajati sam sebe energijom. Uporaba mulja u građevini se odnosi većinom na korištenje mulja kao alternativno gorivo u procesu proizvodnje građevinskih materijala te korištenje samog pepela prestalog od energetske uporabe kao građevinskog materijala, djelomično mijenjajući cement u proizvodnji betona. Uporaba u spalionicama otpada se odnosi na miješanje manjih količina mulja s većim količinama otpada te spaljivanje. Time se dobiva energija, ali postoje bolji načini za iskorištavanje mulja stoga je ovo zadnja opcija prije odlaganja.

Svaka metoda zbrinjavanja ima svoje pozitivne i negativne strane, odabir ovisi o svojstvima samog mulja pri čemu osim samih uvjeta za provedbu reakcije moraju biti zadovoljene i zakonske regulative. Najstrože imaju naravno metode organskog recikliranja, jer će mulj biti izravno korišten na tlu, dakle izrazito se pazi na koncentracije svih tvari, ne samo onečišćavala, ali su i najpoželjnije. Pri recikliranju energije i materijala se bira metoda ovisno o potrebnim produktima, raspoloživoj tehnologiji i resursima. Dakako se treba izbjegavati odlaganje mulja zbog lakšeg onečišćenja okoliša, smrada i ekonomskih gubitaka. ^{15, 39,40,41,42}

4. ZAKLJUČAK

Piroliza mulja je inovativan proces koji pogoduje okolišu i koji može uspješno pretvoriti različite vrste mulja u korisnu bioenergiju u obliku bioplina i biogoriva, s nusproduktom čađe, koja se također može iskoristiti, ali kao materijal u mnogim industrijama. Uz to što je piroliza mulja energetski učinkovita, to je proces kojim se može i uklanjati onečišćavajuće tvari ako se pravilno izvodi. Najčešće korišteni oblik pirolize za obradu i zbrinjavanje mulja je brza piroliza koja uz kratka vremena zadržavanja daje dostatne količine sva tri produkta, pri čemu čađa ima najmanji postotak. Izvedba je doduše dosta komplicirana, s mnogim slijednim reakcijama na visokim temperaturama. Investicijski troškovi i troškovi održavanja su poprilično visoki, stoga su postrojenja najčešće u bogatijim državama, poput Njemačke i Belgije. U razvijenijim državama EU se istražuju nove tehnologije proizvodnje energije, a piroliza se sve više cijeni, dok u Hrvatskoj nema uopće takvog postrojenja za obradu mulja, nego se većina odlaže, iako je odlaganje u stvarnosti štetnije, a pri tome se ne dobiva nikakva energetska vrijednost. Zbog očuvanja hrvatskog okoliša koristilo bi istražiti ostale vrste zbrinjavanja mulja te napokon maknuti stigmatu s termičkih obrada, u koju piroliza spada.⁴¹

5. LITERATURA

- 1) K. Tiilikkala, L. Fagernäsa, J. Tiilikkala, History and Use of Wood Pyrolysis Liquids as Biocide and Plant Protection Product, *The Open Agriculture Journal*, 2010, 4, 111-118
- 2) Agarwal, M., Tardio, J., & Venkata Mohan, S. (2015). *Pyrolysis of activated sludge: Energy analysis and its technical feasibility. Bioresource Technology*, 178, 70–75.
- 3) Chen, X., & Jeyaseelan, S. (2001). *Study of Sewage Sludge Pyrolysis Mechanism and Mathematical Modeling. Journal of Environmental Engineering*, 127(7), 585–593
- 4) Sullivan, P. J., Agardy, F. J., & Clark, J. J. J. (2005). *Water Pollution. The Environmental Science of Drinking Water*, 29–87.
- 5) <http://www.usluga-odvodnja.hr/hr/djelatnosti/obrada-otpadnih-voda/> (22.8.2019)
- 6) Samer, M. (2015). *Biological and Chemical Wastewater Treatment Processes. Wastewater Treatment Engineering*
- 7) Zhao, W., Ting, Y. P., Chen, J. P., Xing, C. H., & Shi, S. Q. (2000). *Advanced primary treatment of waste water using a bio-flocculation-adsorption sedimentation process. Acta Biotechnologica*, 20(1), 53–64.
- 8) Gupta, V. K., Ali, I., Saleh, T. A., Nayak, A., & Agarwal, S. (2012). Chemical treatment technologies for waste-water recycling—an overview. *RSC Advances*, 2(16), 6380.
- 9) Gerba, C. P. (2009). *Drinking Water Treatment. Environmental Microbiology*, 531–538.
- 10) <https://www.bor-plastika.hr/biolosko-prociscavanje-otpadnih-voda-i-mbbr-tehnologija/> (22.8.2019)
- 11) Guardabassi, L., Lo Fo Wong, D. M. ., & Dalsgaard, A. (2002). *The effects of tertiary wastewater treatment on the prevalence of antimicrobial resistant bacteria. Water Research*, 36(8), 1955–1964
- 12) C. P. Leslie Grady, et al (2011), *Biological Wastewater Treatment*, Third Edition, London, CRC Press
- 13) 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.
- 14) I. Banić (2017), obrada i zbrinjavanje mulja s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, Završni rad, Pula, Istarsko Veleučilište

- 15) M. Čavrag(2015), Obrada i zbrinjavanje mulja s pročištača otpadnih voda, Završni rad, Čakovec, Međimursko Veleučilište u Čakovcu ž
- 16) <https://www.waterleau.com/en/solutions/waste/sludge-stabilization> (22.8.2019.)
- 17) J. Jeffrey Peirce, ... P. Aarne Vesilind, in Environmental Pollution and Control (Fourth Edition), 1998
- 18) <https://www.hcr-llc.com/blog/what-is-sludge-dewatering> (22.8.2019)
- 19) <http://www.biogreen-energy.com/beltomatic-belt-dryer/> (22.8.2019)
- 20) Maschio, G., Koufopoulos, C., & Lucchesi, A. (1992). *Pyrolysis, a promising route for biomass utilization. Bioresource Technology*, 42(3), 219–231
- 21) Czernik, S., & Bridgwater, A. V. (2004). *Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. Energy & Fuels*, 18(2), 590–598.
- 22) <https://www.e-education.psu.edu/egee439/node/537> (23.8.2019)
- 23) <https://www.azocleantech.com/article.aspx?ArticleID=336> (23.8.2019)
- 24) Onay, O., & Kockar, O. M. (2003). *Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed. Renewable Energy*, 28(15), 2417–2433.
- 25) <http://www.biogreen-energy.com/syngas/> (24.8.2019)
- 26) Jaramillo-Arango, A., Fonts, I., Chejne, F., & Arauzo, J. (2016). Product compositions from sewage sludge pyrolysis in a fluidized bed and correlations with temperature. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 121, 287–296.
- 27) <https://www.bioenergyconsult.com/tag/flash-pyrolysis/> (24.8.2019)
- 28) T. Murray(2014), Bio-Oil: An Introduction to Fast Pyrolysis and its Applications, WASHINGTON STATE UNIVERSITY EXTENSION FACT SHEET , FS140E. URL: http://cru.cahe.wsu.edu/CEPublications/FS140E/FS140E.pdf?fbclid=IwAR1193DYJ3_SGbIZN5Pk2y-6yQxy-eyP-mbiBSaA7wjVqeW4mGyS9Im2R-8
- 29) <https://www.bioenergyconsult.com/tag/biochar/> (24.8.2019)
- 30) Neves, D., Thunman, H., Matos, A., Tarelho, L., & Gómez-Barea, A. (2011). Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37(5), 611–630.
- 31) Stals, M., Thijssen, E., Vangronsveld, J., Carleer, R., Schreurs, S., & Yperman, J. (2010). *Flash pyrolysis of heavy metal contaminated biomass from phytoremediation:*

- Influence of temperature, entrained flow and wood/leaves blended pyrolysis on the behaviour of heavy metals. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 87(1), 1–7.*
- 32) <https://www.epa.gov/pcbs/learn-about-polychlorinated-biphenyls-pcbs> (24.8.2019)
- 33) M. Garcia-Perez(2008), The Formation of Polyaromatic Hydrocarbons and Dioxins During Pyrolysis: A Review of the Literature with Descriptions of Biomass Composition, Fast Pyrolysis Technologies and Thermochemical Reactions, Washington, Washington State University.
- 34) <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> (25.8.2019)
- 35) Lopes, E. J., Okamura, L. A., & Yamamoto, C. I. (2015). *FORMATION OF DIOXINS AND FURANS DURING MUNICIPAL SOLID WASTE GASIFICATION. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 32(1), 87–97*
- 36) Huang, X.-D., Dixon, D. G., & Greenberg, B. M. (1993). *Impacts of UV radiation and photomodification on the toxicity of pahs to the higher plant Lemna gibba(duckweed. Environmental Toxicology and Chemistry, 12(6), 1067–1077.*
- 37) Lopes, E. J., Okamura, L. A., & Yamamoto, C. I. (2015). *FORMATION OF DIOXINS AND FURANS DURING MUNICIPAL SOLID WASTE GASIFICATION. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 32(1), 87–97.*
- 38) <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Naphthalene#section=2D-Structure> (25.8.2019)
- 39) Fytli, D., & Zabaniotou, A. (2008). Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12(1), 116–140.*
- 40) Kacprzak, M., Neczaj, E., Fijałkowski, K., Grobelak, A., Grosser, A., Worwag, M., ... Singh, B. R. (2017). Sewage sludge disposal strategies for sustainable development. *Environmental Research, 156, 39–46.*
- 41) D. Šeremet (2016), *Mogućnosti Zbrinjavanja Viška Aktivnog Mulja Iz Uredaja Za Pročišćavanje Otpadnih Voda, Završni Rad, Zagreb: Sveučilište u Zagrebu*
- 42) Agarwal, M.(2014), *An Investigation on the Pyrolysis of Municipal Solid Waste, Doktorski rad, RMIT University*

