

# SMANJENJE PROIZVODNJE MULJA NA LINIJI MULJA UREĐAJA ZA PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA

**dr. sc. Stanka Zrnčević,**  
red. prof. u miru  
Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije  
Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska  
szrnce@fkit.hr

Visoki troškovi gospodarenja muljem koji nastaje tijekom pročišćavanja otpadnih voda te sve veći interes za iznalaženjem alternativnih izvora energije, potakli su različite strategije optimiranja proizvodnje bioplina tijekom anaerobne obrade mulja. Zbog visokog sadržaja krute tvari te kompleksne strukture organskih spojeva prisutnih u mulju, proizvodnja bioplina limitirana je hidrolizom kao ograničavajućim stupnjem anaerobnog procesa.

Stoga su u radu prikazani rezultati istraživanja u kojima su korišteni različiti kemijski, fizikalni, biološki i hibridni procesi predobrade mulja kojima se ubrzava stupanj hidrolize te posljedično smanjuje nastajanja ovog otpadnog materijala i proizvodi energija iz bioplina te se na taj način smanjuju operativni troškovi UPOV-a, kao i onečišćenje okoliša. Nadalje, detaljno su opisane značajke različitih procesa predobrade te su navedene njihove prednosti i nedostaci, kao i podaci o njihovoj učinkovitosti, izvedivosti te trenutnom statusu. Također su dani podaci o tehnoekonomskoj evaluaciji nekih od procesa predobrade mulja koji su integrirani u liniju mulja prije ili poslije anaerobnog digestora.

*Ključne riječi:* anaerobna digestija, predobrada, mulj, bioplina

## UVOD

Procesi s aktivnim muljem koji se u današnje vrijeme najčešće koriste za pročišćavanje otpadnih voda, osim što proizvode velike količine mulja koji treba na odgovarajući način obraditi i zbrinuti, također su energetski intenzivni procesi koji troše između 0,5 i 2 kWh energije po m<sup>3</sup> obrađene vode što može iznositi 25 - 45 % operativnih troškova uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV-a). Nadalje, tijekom obrade u atmosferu se ispuštaju značajne količine stakleničkih plinova koje mogu dosežati i do 1.500 t za pročišćavanje 1.000 t otpadne vode (Mohammadi i dr. 2011; Gu i dr. 2017; Ghimire i dr. 2021).

Uz sve intenzivniju izgradnju UPOV-a te sve strožih zakonskih propisa, očito je da će proizvodnja velikih količina mulja te visoki energetski troškovi zahtijevati

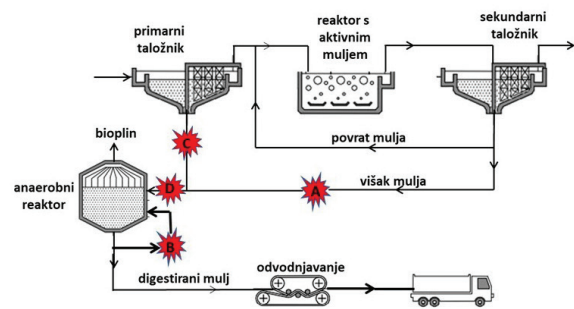
odgovarajuće promišljanje o strategiji, kojom će se na ekonomičan i ekološki prihvatljiv način smanjiti količina ovog otpadnog materijala, oporabiti energija proizvodnjom bioplina te iskoristiti biokrutina za izdvajanje nutrijenata (Collivignarelli i dr. 2019; Shaddel i dr. 2019; Kehrein i dr. 2020; Vaithyanathan i Cabana 2021; Sevillano i dr. 2021; Zrnčević 2022; Vouk i dr. 2022).

Anaerobna razgradnja (anaerobna digestija, AD) jedan je od procesa koji se najčešće koriste za stabilizaciju mulja čime se smanjuje njegova masa, minimizira emisija stakleničkih plinova te proizvodi energija iz metana što predstavlja jedan od puteva k zatvaranju petlje kružne bioekonomije, zaustavljanju klimatskih promjena te smanjenju onečišćenja okoliša (Wacławek i dr. 2019; Shrestha i dr. 2020; Ghimire i dr. 2021). Danas je proces anaerobne razgradnje mulja integriran u više od 38 % UPOV-a diljem svijeta (Pilli i dr. 2020). U Europi

je AD proces sastavni dio oko 18.000 UPOV-a u kojima je u 2018. godini proizvedeno oko 14 % obnovljive energije te je prema izračunu Europske asocijacije za bioplin smanjena emisija stakleničkih plinova za 10 – 13 % (Menzel i dr. 2020; Mitraka i dr. 2022). Primjerice, 2020. godine u Njemačkoj se u 1.271 UPOV-u, anaerobnom digestijom mulja proizvelo 4.000 GWh energije, u Austriji u 283 uređaja 561 GWh, u Švicarskoj u 271 uređaju 638 GWh, a u Francuskoj u 95 uređaja 2.600 GWh energije koja se prije svega koristi u obliku toplinske i električne energije za vlastite potrebe anaerobnog procesa (IEA 2022). Primjer uspješno implementiranog AD procesa u UPOV predstavlja i Centralni uređaj za pročišćavanje otpadnih voda grada Zagreba (CUPOVZ) koji podmiruje oko 70 % vlastitih potreba za električnom energijom. Prema podacima Zagrebačkih otpadnih voda od početka rada AD procesa, anaerobnom digestijom mulja proizvedeno je oko 150.000 GWh električne energije (ZOV 2020). Premda se anaerobnu stabilizaciju mulja preporuča koristiti kod srednjih (> 50.000 ES), a posebice većih UPOV-a (> 100.000 ES) ona se uspješno primjenjuje i kod UPOV-a veličine 25.000 ES (Gretschel i dr. 2014; Hanum i dr. 2019).

Anaerobna razgradnja je biokemijski proces u kojem se kompleksni organski spojevi razgrađuju djelovanjem različitih vrsta bakterija u odsustvu kisika. Kao rezultati tog procesa nastaju bioplin/ $\text{CH}_4$  i digestat. Proces razgradnje odvija se u četiri faze: hidrolize acidogeneze, acetogeneze i metanogeneze (slika 1). Navedene faze predstavljaju međusobno zavisne reakcije koje se provode prostorno i vremenski u nizu međusobno povezanih paralelnih reakcija (Van i dr. 2020).

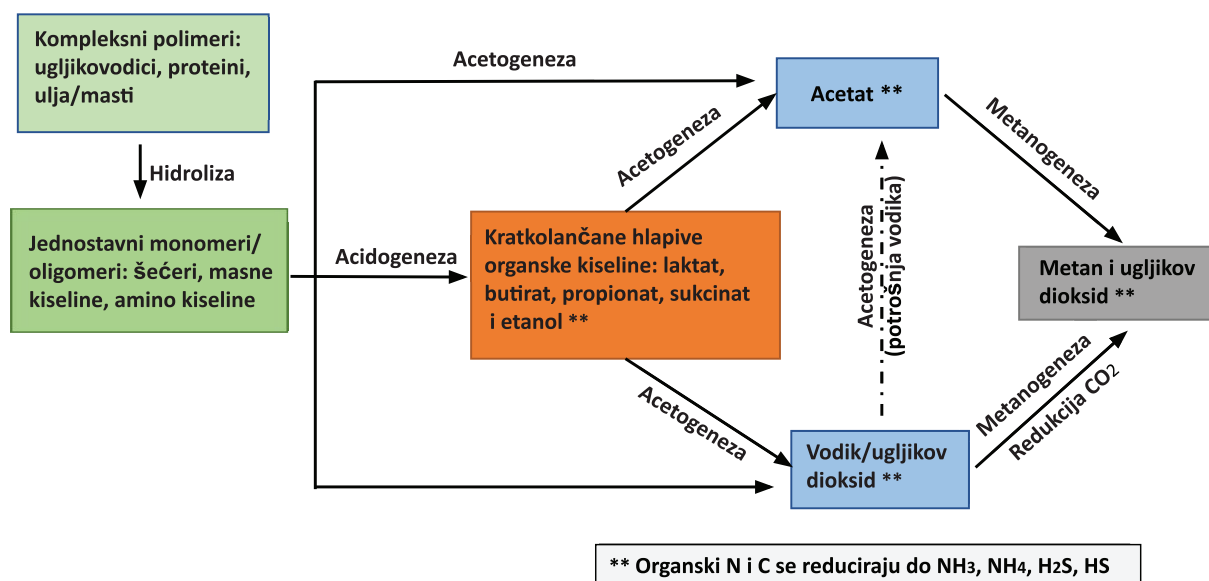
U prvoj fazi kemoheterotrofne bakterije hidroliziraju složene organske spojeve do gradbenih sastojaka, tj. jednostavnih šećera, aminokiselina i masnih kiselina. U fazi acidogeneze proizvodi hidrolize se uz pomoć acidogenih bakterija transformiraju u hlapive



Slika 2: Potencijalna mjesta ugradnje uređaja za predobradu mulja na liniji mulja UPOV-a (modificirano prema Foladori i dr. 2010; Carrère i dr. 2010)

masne kiseline i alkohol. Acetogene bakterije koriste se nastalim spojevima za umnožavanje biomase i proizvodnju organskih kiselina, ugljikovog dioksida i vodika. Metanogeneza je zadnji korak AD procesa u kojem metanogene bakterije poput *Methanobacterium*, *Methanobacillus*, *Methanococcus* i *Methanosarcina* koriste nastalu smjesu za umnožavanje te proizvodnju ugljikovog dioksida i metana (Shrestha i dr. 2020). Nedostatak AD procesa je dugo vrijeme zadržavanja mulja u digestoru (20 – 30 d) te slaba biorazgradnja organske tvari prisutne u mulju (30 – 40 %), budući da je hidroliza najsporiji (ograničavajući) stupanj biokemijske reakcije (Meegoda i dr. 2018; Van i dr. 2020). Kako bi se povećala brzina hidrolize koriste se različiti fizikalni, kemijski i biološki procesi predobrade mulja pojedinačno ili u kombinaciji, koji uzrokuju liziranje stanica. Puknućem stanične membrane dolazi do ispuštanja intracelularnih supstanci koje postaju supstrat pogodan za biorazgradnju, što ima za posljedicu veću brzinu i veći doseg digestije, manju proizvodnju mulja te veću proizvodnju bioplina (Ferrentino i dr. 2023).

Cilj je ovog rada da se prikažu rezultati istraživanja (i



\*\* Organski N i C se reduciraju do  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}$

Slika 1: Pojednostavljena shema procesa anaerobne razgradnje složenih organskih tvari (modificirano prema Oladejo i dr. 2019; Shrestha i dr. 2020).

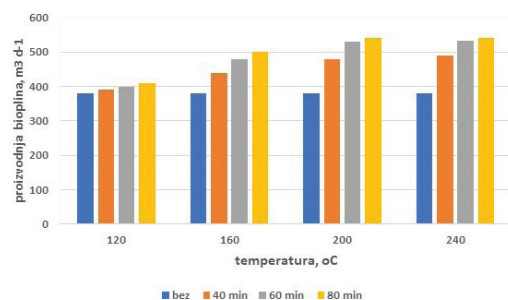
iz prakse) u kojima su korišteni različiti kemijski, fizikalni, biološki i hibridni procesi predobrade mulja na liniji mulja uređaja za pročišćavanje otpadnih voda. Spomenutim procesima predobrade smanjuje se ukupna količina suhe tvari u mulju (a time se smanjuje i ukupna količina proizvedenog mulja) i povećava proizvodnja energije iz bioplina te se na taj način smanjuju operativni troškovi UPOV-a, kao i onečišćenje okoliša.

## 2. PROCESI PREDOBRADE MULJA

Predobrada mulja je najvažniji korak prije AD procesa. Ovim se postupkom smanjuje veličina i kompaktnost pahulja mulja, poboljšava biorazgradnja, smanjuje količina suhe tvari u mulju (a time i ukupna količina mulja) te povećava proizvodnja bioplina i proizvodnja energije. Neke od metoda predobrade mulja; - smanjuju njegovu toksičnost (zbog razgradnje toksičnih i postojećih mikroorganizama i molekula) - poboljšavaju taloženje i odvodnjavanje mulja te - omogućavaju korištenje digestora manjeg volumena zbog kraćeg vremena zadržavanja mulja u digestoru. Na slici 2 prikazana su moguća mjesta ugradnje uređaja za predobradu mulja na liniji mulja UPOV-a.

Višak aktivnog mulja iz sekundarnog taložnika koji je teže biorazgradiv, može se prije ulaska u digestor prethodno obraditi (uređaj A) kako bi se ubrzao stupanj hidrolize. Na taj način u digestoru raste brzina razgradnje mulja zbog boljeg uklanjanja ukupnih (TS) ili hlapivih čvrstih tvari (VS) te se povećava proizvodnja bioplina. Ugradnjom uređaja (B) u recirkulacijsku petlju digestora, postiže se veća razgradnja inertnog ili slabo razgradivog materijala (nakon što se u digestoru uklonio lakše razgradiv materijal) što rezultira manjom proizvodnjom mulja. Nedostatak procesa je da recirkulacijom može doći do inaktivacije anaerobne biomase te manje učinkovitosti AD procesa (Collivignarelli i dr. 2019; Shrestha i dr. 2020; Babu i dr. 2021). Primarni mulj (uređaj C) te smjesa primarnog i sekundarnog mulja (uređaj D) također se mogu podvrgnuti predobradi. Međutim, kako je primarni mulj lako biorazgradiv njegova predobrada može biti manje učinkovita (Ge i dr. 2010). Predobrada miješanog mulja može biti poželjna u slučaju kada se proces provodi s ciljem higijenzacije mulja (Sun i dr. 2021; Machnicka i Grübel 2022).

Pri odabiru optimalnog procesa predobrade potrebno



Slika 3: Utjecaj temperature i vremena trajanja termičke predobrade mulja na proizvodnju bioplina (modificirano prema Hartwig 2017)

je uzeti u obzir cijenu vezanu uz dodatnu obradu/rukovanje muljem, troškove dodatne procesne opreme, ukupne energetske potrebe, kapitalne investicije te ulazne značajke mulja kao što je brzina unosa organske tvari (OLR), ukupni organski ugljik (TOC), kemijska potrošnja kisika (KPK), radna temperatura te pH (Shrestha i dr. 2020).

## 2.1. Fizikalni procesi predobrade mulja

### 2.1.1. Termička predobrada

Termička predobrada mulja (termalna hidroliza) dobro je poznat industrijski proces (šaržni procesi: Cambi™, BioThelys™; kontinuirani procesi: Exelys™, Lysotherm™, Turbotec™) koji je integriran u brojne UPOV-e diljem svijeta (Mágrová i Jeníček 2021). Tijekom predobrade dolazi do narušavanja strukture mulja, raspada nakupina pahulja, visokog stupnja topivosti te liziranja stanica čime je omogućeno da intracelularni materijal postaje dostupan za daljnju biorazgradnju (Xu i dr. 2020; Myszograj i Płuciennik-Koropczuk 2023). Na taj se način smanjuje proizvodnja mulja, a u digestoru raste proizvodnja bioplina. Također se inaktiviraju patogeni mikroorganizmi, poboljšava razgradnja čvrstih tvari i odvodnjavanje mulja, smanjuje njegov viskozitet čime se postiže bolje miješanje u anaerobnom reaktoru, a reaktor je manjeg volumena nego kod konvencionalnog anaerobnog procesa (Baudex i dr. 2011; Souza i dr. 2013; Feng i dr. 2015; Jeong i dr. 2019). Pritom su temperatura i vrijeme predobrade glavni procesni parametri o kojima ovisi učinkovitost procesa (slika 3).

Predobrada mulja može se provoditi pri niskim (70 – 95 °C) ili visokim temperaturama (100 – 210 °C), tlakovima od 0,5 – 0,9 MPa u trajanju od 30 – 60 min. Razgradnja čvrstih tvari prisutnih u mulju, smanjenje proizvodnje mulja, kao i proizvodnja bioplina veći su ako se predobrada provodi pri višim temperaturama (Neumann Langdon i dr. 2016; Pili i dr. 2020). Međutim, iako pri temperaturama iznad 180 °C raste topivost mulja, iskorištenje na bioplinu/CH<sub>4</sub> opada zbog stvaranja sporo ili teško biorazgradivih produkata (melanoidina) koji nastaju Millardovim reakcijama (Zhang i dr. 2020). Također je potvrđeno da pri višim temperaturama dolazi do aglomeracije i porasta veličine pahulja mulja zbog stvaranja kemijskih veza što utječe na manju učinkovitost AD procesa (Neumann Langdon i dr. 2016). Stoga se THP proces najčešće provodi pri temperaturama između 150 i 165 °C te tlakovima od 0,5 do 0,6 MPa. Pri tim uvjetima organska tvar hidrolizom prelazi u otopljenu, lako razgradivu spojeve (Carrère i dr. 2010; García-Cascallana i dr. 2021). Troškovi vezani uz potrošnju energije za zagrijavanje mulja mogu biti kompenzirani proizvodnjom bioplina te manjim troškovima obrade i odlaganja mulja (Perez-Elvira i dr. 2008). Nedostaci procesa su stvaranje neugodnog mirisa, problemi vezani uz koroziju uređaja te potreba za visokom koncentracijom ukupne suhe tvari (TS) u mulju (količina TS > 10 %) kako bi proces bio ekonomičan

Tablica 1: Utjecaj fizikalnih procesa predobrade na smanjenje stvaranja mulja i proizvodnju bioplina/CH<sub>4</sub>

PREDOBRADA	MULJ	UVJETI PRED OBRADJE	UVJETI AD	REZULTATI	LITERATURA
Termički postupak	PM AM	$T = 70^{\circ}\text{C}$ HRT = 2 d	laboratorijski CSTR, $T = 55^{\circ}\text{C}$ HRT = 13 d	smanjenje VSS (55 %) porast udjela CH <sub>4</sub> u bioplenu (69 %) smanjenje VSS (43 %) porast udjela CH <sub>4</sub> (49 %)	Skiadas i dr., 2005.
	odvodnjeni AM (15 % TS)	BioThelys <sup>®</sup> $T = 160^{\circ}\text{C}$ , $p = 1 \text{ MPa}$ , $t = 30 \text{ min}$	puno mjerilo - šaržni reaktor, $T = 35^{\circ}\text{C}$ , HRT = 15 d	smanjenje KPK (30 %) smanjenje TS (24 %) porast proizvodnje CH <sub>4</sub> (65 %)	Chauzy i dr., 2008.
	AM	$T = 200^{\circ}\text{C}$ $t = 30 \text{ min}$ $p = 20 \text{ MPa}$	pilotni dvofazni UASB reaktor, $T = 35^{\circ}\text{C}$ HRT = 3,8 d	porast proizvodnje CH <sub>4</sub> s 2419 na 3775 cm <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> mulja (15 %)	Yang i dr., 2010.
	odvodnjeni AM (17 % TS)	Cambi <sup>™</sup> $T = 165^{\circ}\text{C}$ , $p = 0,6 \text{ MPa}$ , $t = 20 \text{ min}$	pilotni šaržni reaktor $T = 37^{\circ}\text{C}$ $t = 20 \text{ d}$	smanjenje VSS (62 %) porast odvodnjavanja mulja (13 %), porast proizvodnje CH <sub>4</sub> (40 %)	Oosterhuis i dr., 2014.
	AM	$T = 80^{\circ}\text{C}$ $t = 5 \text{ h}$ pH = 10	laboratorijski šaržni reaktor, $T = 37^{\circ}\text{C}$ , $t = 20 \text{ d}$	porast t-KPK (20 %) smanjenje VSS (44 %) porast proizvodnje CH <sub>4</sub> (5 %)	Nazari i dr., 2017.
	PM (34 %) + AM (66 %)	$T = 165^{\circ}\text{C}$ $t = 20 \text{ min}$ $p = 0,8 \text{ MPa}$	laboratorijski šaržni reaktor, $T = 55^{\circ}\text{C}$ , $t = 27 \text{ d}$	porast razgradnje mulja (61 %) smanjenje KPK (35 %) porast proizvodnje CH <sub>4</sub> (54 %)	Hong i dr., 2020.
Postupak s ultrazvukom	1/3 PM + 2/3 AM (TSS 1,2 % - 2,1 %)	$f = 20 \text{ kHz}$ , $l = 13,7 \text{ W cm}^{-2}$ , $T = 29 - 33^{\circ}\text{C}$ , $t = 5 \text{ min}$	puno mjerilo - CSTR HRT = 30 d	smanjenje TS (30 %) porast proizvodnje bioplina (45 %) udio CH <sub>4</sub> u bioplenu (65 %)	Xie i dr., 2007.
	AM	$E_s = 5000 \text{ kJ kg}^{-1}\text{TS}$ , $t = 2 \text{ min}$	laboratorijski polu-kontinuirani reaktor, $T = 37^{\circ}\text{C}$ , HRT = 20 d	porast proizvodnje bioplina (36 %) smanjenje VS (9 %)	Braguglia i dr., 2008.
	AM	$E_s = 30 \text{ kWh kg}^{-1}\text{TS}$ , $t = 16 \text{ s}$	pilotni CSTR, HRT = 20 d	smanjenje KPK (65 %) smanjenje VS (55 %) porast proizvodnje CH <sub>4</sub> (42 %)	Perez-Elvira i dr., 2009.
	AM	$E_s = 9690 \text{ kJ kg}^{-1}\text{TS}$ $f = 20 \text{ kHz}$ , $t = 40 \text{ s}$	laboratorijski šaržni reaktor, $T = 36^{\circ}\text{C}$ $t = 35 \text{ d}$	porast proizvodnje CH <sub>4</sub> (44 %)	Erden i Filibeli, 2010.
	petrokemijski mulj	$f = 20 \text{ kHz}$ , $l = 0,48 \text{ W cm}^{-2}$ , $t = 20 \text{ min}$	laboratorijski šaržni reaktor, $T = 38^{\circ}\text{C}$ , $t = 20 \text{ d}$	smanjenje VS (15 %) porast proizvodnje CH <sub>4</sub> (50 %)	Zhou i dr., 2015a.
	AM	$E_s = 57 \text{ kJ g}^{-1}\text{TS}$ , $l = 0,73 \text{ W cm}^{-3}$ , $t = 15 \text{ s}$	laboratorijski šaržni reaktor, $T = 35^{\circ}\text{C}$ , $t = 30 \text{ d}$	smanjenje VS (42 %) smanjenje KPK (37 %) porast proizvodnje bioplina (28 %)	Çelebi i dr., 2020.
Visokotlačna homogenizacija	AM	$p = 30 \text{ MPa}$	laboratorijski reaktor s fiksnim slojem biomase SRT = 6 d, $T = 35^{\circ}\text{C}$	smanjenje VS (43 %) porast proizvodnje CH <sub>4</sub> (64 %)	Engelhart i dr., 2000.
	PS(34 %) + AM (66 %)	$p = 60 \text{ MPa}$	laboratorijski CSTR, HRT = 20 d, $T = 36^{\circ}\text{C}$	porast proizvodnje bioplina (18 %)	Barjenbruch i Kopplow, 2003.
	koncentrirani PS + AM (4 % TS)	$p = 15 \text{ MPa}$ , $Q = 2,7 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$	puno mjerilo - CSTR $T = 36 - 38^{\circ}\text{C}$ , $t = 20 \text{ d}$	smanjenje proizvodnje mulja (24 %) porast proizvodnje CH <sub>4</sub> (30 %)	Onyeche, 2004.
	AM (23 g TS dm <sup>-3</sup> )	$p = 50 \text{ MPa}$ , 2 ciklusa	laboratorijski šaržni reaktor, $T = 35^{\circ}\text{C}$ , $t = 7 \text{ d}$	smanjenje VS (41 %) porast t-KPK (62 %) porast proizvodnje bioplina (115 %)	Zhang i dr., 2012.
	AM (36 mg NaOH/g TS)	$p = 83 \text{ MPa}$ ,	laboratorijski polu-kontinuirani reaktor, $T = 35^{\circ}\text{C}$ , SRT = 7 d	smanjenje KPK (27 %) smanjenje VS (45 %) porast proizvodnje bioplina (81 %)	Wahidunnabi i Eskicioglu, 2014.

Napomena: AM - aktivni mulj; CSTR - protočni kotlasti reaktor; HRT - hidrauličko vrijeme zadržavanja;  $E_s$  - specifična energija ultrazvuka;  $f$  - frekvencija ultrazvuka; KPK - kemijska potrošnja kisika;  $p$  - tlak; PM - primarni mulj;  $Q$  - volumni protok; SRT - vrijeme zadržavanja mulja;  $t$  - vrijeme;  $T$  - temperatura; TS - ukupna čvrsta tvar; VS - hlapive tvari; VSS - hlapive suspendirane tvari

(Han i dr. 2017). Brojni rezultati istraživanja pokazuju da se termičkom predobradom mulja postiže bolja topivost organskih tvari, veće smanjenje TS-a i VSS-a te veća proizvodnja bioplina (tablica 1).

### 2.1.2. Mehanička predobrada

Mehaničkom predobradom mulja dolazi do smanjenja veličine i kompaktnosti pahulja čime se povećava površina supstrata, a time i kontakt između anaerobnih bakterija i supstrata. Kao posljedica povećane biorazgradnje mulja smanjuje se njegov volumen, a u digestoru raste proizvodnja bioplina. Predobrada mulja ultrazvukom te visokotlačnom homogenizacijom najčešće su korišteni mehanički procesi (Neuman Langdon i dr. 2016; Pill i dr. 2020; Shrestha i dr. 2020). Pri tom stupanj dezintegracije mulja te proizvodnja bioplina ovisi o primijenjenoj snazi te vremenu trajanja obrade. Što je primijenjena snaga veća, to je vrijeme trajanja procesa kraće. Međutim, korištenje prevelike snage i/ili predugog vremena trajanja predobrade može imati nepovoljan učinak na anaerobne mikroorganizme te posljedično negativan učinak i na učinkovitost procesa (Wang i dr. 2017). Prednost mehaničke predobrade mulja leži u lakoj implementaciji uređaja u postojeći UPOV, boljem odvodnjavanju i smanjenju viskoznosti mulja (lakše miješanje i pumpanje), kontroli pjenjenja u digestoru te izostanku stvaranja neugodnog mirisa. Međutim, mehaničkim procesima predobrade ne postiže se značajnije uklanjanje patogenih mikroorganizama te postoji mogućnost začepjenja uređaja, kao i njegovo trošenje i propadanje (Neumann Langdon i dr. 2016; Foladori i dr. 2010).

#### 2.1.2.1. Ultrazvučna predobrada

Ultrazvučna predobrada je industrijski dokazan proces (Sonix™, Sonolyzer™) koji se koristi za predobradu mulja prije ulaska u anaerobni reaktor. Sonifikacijom dolazi do razbijanja pahulja mulja i staničnih stjenki mikroorganizama pri čemu se citoplazma i stanični enzimi oslobađaju te su trenutačno dostupni anaerobnim bakterijama koje ih razgrađuju. Tako se ubrzava hidrolitički stupanj fermentacije, skraćuje vrijeme potrebno za anaerobnu razgradnju mulja te raste učinkovitost proizvodnje plinovitih metabolita anaerobnih bakterija (Córdova-Lizama i dr. 2017; Zieliński i dr. 2018; Çelebi i dr. 2020; Jákói i dr. 2021). Proces se obično provodi pri frekvencijama zvučnog vala od 20 do 40 kHz, specifičnim energijama od 1.000 do 40.000 kJ kg<sup>-1</sup> TS u trajanju od nekoliko sekundi do 2,5 h (obično < 1 h). Pri tom je za zadanu specifičnu energiju, ulazna snaga ultrazvuka daleko učinkovitija za razbijanje pahulja mulja i stanica mikroorganizama od vremena trajanja procesa (Carrère i dr. 2010; Pilli 2011; Shrestha i dr. 2020). Prednost ultrazvučne predobrade je velika učinkovitost pri kratkom vremenu kontakta, u digestoru ne dolazi do pjenjenja, taloživost mulja je poboljšana te izostaje nastajanje neugodnog mirisa.

Međutim, postoje problemi koji su vezani uz koroziju uređaja, znatnu potrošnju energije, čija cijena nije uvijek kompenzirana većom proizvodnjom bioplina, te lošije odvodnjavanje mulja pri korištenju visokih energija (Xie i dr. 2007). Za razliku od konvencionalnog anaerobnog procesa, ultrazvučnom predobradom mulja ovisno o uvjetima provedbe raste topivost organskih tvari u mulju, smanjuju hlapljive suhe tvari (VS) te se postiže veća proizvodnja bioplina/CH<sub>4</sub> (tablica 1).

#### 2.1.2.2. Visokotlačna homogenizacija

Visokotlačna homogenizacija (VTH) mehanički je proces koji je manje energetski zahtjevan od ultrazvučne predobrade mulja. Proces je razvijen u punom mjerilu (Crown™, RnD™) kojim se u usporedbi s klasičnim anaerobnim procesom postiže gotovo dvostruka proizvodnja bioplina i smanjenje proizvodnje mulja čime se smanjuju troškovi za njegovo odlaganje (Carrère i dr. 2010). Tijekom predobrade, mulj se tlači od 30 do 150 MPa u trajanju od 3 do 30 min, što uzrokuje razbijanje pahulja mulja i staničnih stjenki te otpuštanje intracelularnih tvari i ekstracelularnih polimernih supstanci iz čvrstog mulja u kapljevitu fazu čime se pospješuje anaerobna razgradnja mulja (Onyeche i dr. 2003; Zhang i dr. 2012). Pritom su tlak, broj ciklusa (tj. koliko puta fluid prolazi kroz homogenizator) i koncentracija TS-a u mulju glavni čimbenici o kojima ovisi učinkovitost predobrade (Pilli i dr. 2020). Porastom tlaka ili broja ciklusa znatno se poboljšava razgradnja mulja, dok porast koncentracije TS-a u mulju smanjuje učinkovitost razgradnje (Fang i sur. 2015; Nabi i dr. 2020). Korištenjem VTH procesa raste topivost organskih tvari prisutnih u mulju, postiže se znatna redukcija VS-a te povećana proizvodnja bioplina (tablica 1).

#### 2.1.3. Kemijski procesi predobrade mulja

Tijekom kemijske predobrade mulja koriste se različite tvari poput kiselina, lužina te oksidansa (ozon, vodikov peroksid, Fentonov reagens) kako bi se prije anaerobne digestije pospješila razgradnja kompleksnih tvari prisutnih u mulju (tablica 2). Korištenjem kemikalija ubrzava se liziranje staničnih stjenki i membrana (čime raste topivost organskih tvari unutar stanica) što rezultira kraćim hidrauličkim vremenom zadržavanja (HRT), većom proizvodnjom bioplina te manjom proizvodnjom mulja (Guo i dr. 2014; Neumann Langdon i dr. 2016; Shrestha i dr. 2020). Postupak je posebice učinkovit za razgradnju mulja koji sadrži velike količine lignoceluloznih tvari koje su teško biorazgradive (Sayara i Sánchez 2019; Olatunji i dr. 2021). Međutim, u slučaju lako biorazgradivog mulja koji uglavnom sadrži ugljikohidrate, akumulacijom hlapivih masnih kiselina u digestoru smanjuje se pH-vrijednost sustava što negativno utječe na aktivnost metanogenih bakterija, a time i na manju proizvodnju bioplina (Park i dr. 2018). Premda kemijskom predobradom mulja rastu operativni troškovi i troškovi održavanja, proces može biti isplativ zbog proizvodnje visoko kvalitetnog bioplina te manjih

troškova vezanih uz odlaganje mulja.

### 2.1.3.1. Predobrada lužinama

Predobrada lužinama relativno je jednostavan postupak, tijekom kojeg dolazi do razgradnje složenih organskih tvari te liziranja mikrobnih stanica čime se ubrzava otapanje/hidroliza mulja te raste proizvodnja bioplina. Porast pH zbog korištenja lužina može prouzročiti različite efekte unutar matrice mulja koji uključuju saponifikaciju lipidnog dvosloja i denaturaciju proteina u staničnoj membrani, otapanje ekstracelularnih polimernih tvari (EPS) koje je uzrokovano ionizacijom karboksilnih i amino grupa EPSa te hidrolizu organskih tvari prisutnih u mulju (Fang i dr. 2014). Stupanj razgradnje organske tvari prisutne u mulju je najveći uz korištenje NaOH nakon čega slijede KOH i  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Pretpostavlja se da slabija učinkovitost di-baznih lužina leži u njihovoj djelomičnoj topivosti u mulju (Neumann Langdon i dr. 2016; Mancuso i dr. 2019; de Sousa i dr. 2021). Iako s porastom koncentracije OH<sup>-</sup> iona raste topivost mulja, previsoka koncentracija može povisiti pH do vrijednosti pri kojoj dolazi do inhibicije mikroorganizama prisutnih u mulju te poticanja stvaranja teško biorazgradivih spojeva putem Millardovih reakcija (Neumann Langdon i dr. 2016). Stoga je uz temperaturu i vrijeme trajanja postupka, odabir vrste i optimalne doze reagensa jedan od ključnih procesnih parametara o kojem ovisi učinkovitost procesa (Li i dr. 2012a; Fang i dr. 2014). Predobradom mulja lužinama poboljšana je i njegova prikladnost za konačno odlaganje budući da se ovim postupkom, za razliku od konvencionalnog anaerobnog procesa, uklanjaju patogeni mikroorganizmi. Međutim, glavni nedostatak procesa je prisutnost viška lužine u obrađenom mulju, koja može u digestoru razoriti bikarbonatni puferski sustav i inhibirati anaerobne bakterije te troškovi vezani uz potrošnju reagensa (Li i dr. 2012a).

### 2.1.3.2. Predobrada kiselinama

Predobrada mulja kiselinama ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_2$ ) provodi se s ciljem razbijanja tvrdokornih spojeva poput lignina i celuloze u manje i lakše biorazgradive međuprodukte čime u digestoru raste brzina anaerobne razgradnje. Pritom je topivost makromolekula veća u jako kiseljoj sredini (Devlin i dr. 2011; de Sousa i dr. 2021). Kiselo okruženje također je pogodno za organizme kao što su acetogene i acidogene bakterije (koje razgrađuju organske kiseline), omogućavajući im da se brže aklimatiziraju na anaerobne uvjete i napreduju unutar blago kiselog mikrookruženja. Međutim, niska pH-vrijednost može dovesti do stvaranja tvrdokornih spojeva poput furana koji uzrokuju inhibiciju metanogenih bakterija. Stoga je nakon predobrade mulja kiselinama, prije ulaska u digestor, influentu potrebno dodati lužinu kako bi se postigla neutralna pH-vrijednost te se na taj način spriječila inhibicija anaerobnih mikroorganizama (Devlin i dr. 2011; Zawieja i Worw 2021). Nedostatak

procesu uključuje gubitak fermentabilnih šećera zbog povećane razgradnje kompleksnih tvari, stvaranje neugodnog mirisa, koroziju uređaja, troškove vezane uz visoku cijenu kiseline i lužine potrebne za neutralizaciju influenta prije ulaska u anaerobni reaktor (Gonzales i dr. 2018; Shrestha i dr. 2020). Do danas je predobrada mulja lužinama i kiselinama istražena jedino u laboratorijskom mjerilu, a neki od dobivenih rezultata prikazani su u [tablici 2](#).

### 2.1.3.3. Predobrada oksidansima

Oksidacija ozonom je postupak koji se od kemijskih procesa najčešće koristi za predobradu mulja prije ulaska u digestor (Yeom i dr. 2002; Bougrier i dr. 2007; Silvestre i dr. 2015; Le i dr. 2019), poslije ulaska u digestor (Goel i dr. 2003) ili u njegovoj recirkulacijskoj petlji (Goel i dr. 2003a; Battimelli i dr. 2003). Korištenjem ozona koji se u vodenom mediju raspada do reaktivnih slobodnih radikala (hidroksilnih, hidroperoksilnih i superoksidnih) dolazi do djelomične oksidacije i hidrolize organskih tvari prisutnih u mulju koje se transformiraju u spojeve manjih molekularnih masa koji su lakše biorazgradivi. Na taj se način smanjuje količina mulja i raste proizvodnja bioplina/ $\text{CH}_4$ . Tijekom predobrade također dolazi do smanjenja viskoznosti mulja, do oštećenja i inaktivacije patogena prisutnih u mulju te u manjoj mjeri do mineralizacije topivih organskih tvari do  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{NH}_3$ . Pri tom je pri maloj koncentraciji ozona otapanje najznačajniji čimbenik koji dovodi do redukcije mulja, dok je za mineralizaciju organskih tvari potrebna vrlo visoka koncentracija ozona (Yang i dr. 2017; Takdastan i dr. 2018). Kako se vidi iz [tablice 2](#) učinkovitost procesa ovisi o dozi oksidansa, vremenu kontakta te o tipu i količini mulja koji ulazi u ozonizator. Kako bi se postigla ravnoteža između učinkovitosti smanjenja proizvodnje mulja i cijene koštanja procesa preporuča se da doza ozona iznosi od 0,03 do 0,05 g  $\text{O}_3$  po g TSS-a (Chu i dr. 2009). Komercijalno dostupni sustavi integrirani u UPOV-e uključuju Aspal Sludge™ i Lyso™ procese čijim su korištenjem poboljšane značajke taloženja i odvodnjavanja mulja, smanjena proizvodnja mulja i do 80 % čime se smanjuju troškovi njegove obrade i odlaganja (Semblante i dr. 2017). Nedostatak postupka vezan je uz visoku cijenu uređaja, visoke operativne troškove te stvaranje pjene u digestoru (Feladori i dr. 2019; Shrestha i dr. 2020).

Fentonov proces predobrade mulja temelji se na oksidaciji organskih tvari hidroksilnim radikalima koji nastaju katalitičkim raspadom vodikovog peroksida ionima željeza u kiseljoj sredini. Na učinkovitost procesa u najvećoj mjeri utječe pH-vrijednost, temperatura i jakost vodikovog peroksida (Pili i dr. 2016). Korištenjem procesa raste topivost kompleksnih sastavnica mulja koje uključuju organske tvari, ekstracelularne polimerne tvari i mikrobnostanične stijenke što doprinosi većoj anaerobnoj razgradnji mulja i većoj proizvodnji bioplina (Şahinkaya i dr. 2015; Pili i dr. 2016; Hallaji i dr. 2018; Waclawek i dr. 2019). Također se pospješuje taloženje

Tablica 2. Utjecaj kemijskih procesa predobrade na smanjenje stvaranja mulja i proizvodnju bioplina/CH<sub>4</sub>

PREDOBRADA	MULJ	UVJETI PRED OBRADE	UVJETI AD	REZULTATI	LITERATURA
Dodatak lužina	AM (10 g TS dm <sup>-3</sup> )	pH = 9,14 (NaOH) t = 24 h	laboratorijski šaržni reaktor, T = 37°C, t = 25 d	smanjenje TSS (10,7 - 14,1 %) smanjenje VSS (6,5-12,5 %) porast proizvodnje bioplina (7,2-15,4 %)	Shao i dr., 2012.
	AM	pH = 8 (NaOH), T = 25°C, t = 24 h	laboratorijski CSTR, HRT = 21 d T = 25°C	smanjenje TS (9,1 %) smanjenje VS (11,2 %) porast t-KPK (5,4 %) porast proizvodnje bioplina (18,61 %)	Wonglertarak i Wichtisathian, 2014.
	AM	157 g NaOH kg <sup>-1</sup> TS, pH = 12, T = 25°C, t = 24 h	laboratorijski šaržni reaktor, T = 37°C, t = 35 d	smanjenje TS (10,7 %) smanjenje VS (6,7 %) porast proizvodnje CH <sub>4</sub> (34 %)	Ruiz-Hernando i dr., 2014.
	AM (8 % TS)	0,05-0,15 mol NaOH dm <sup>-3</sup> , t = 4h	laboratorijski polu-kontinuirani reaktor, T = 35°C, SRT = 20 d	porast razgradnje mulja (9,7-21,7 %) porast proizvodnje bioplina (2,0-5,5 %) udio CH <sub>4</sub> (50-50 %)	Li i dr., 2015.
	AM	pH = 12 (NaOH), T = 28°C, t = 48 h	laboratorijski šaržni reaktor, T = 35°C, t = 21 d	smanjenje TDS (17,4 %) porast t-KPK (2,4 %) porast proizvodnje bioplina za 64 Ncm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> VSS	Da Silva Lopez i dr., 2019.
Dodatak kiselina	AM (5 % TS)	8,75 cm <sup>3</sup> HCl kg <sup>-1</sup> st., pH = 2	laboratorijski polu-kontinuirani reaktor, T = 35°C, HRT = 12 d	porast proizvodnje CH <sub>4</sub> (14 %) za odvodnjavanje mulja potrebno manje kationskog polimera (40 %)	Devlin i dr., 2011.
	DM	pH = 5-6 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), T = 170°C, t = 1 h	laboratorijski CSTR, T = 35°C, HRT = 20 d	smanjenje VSS za 2-3 x bolje odvodnjavanje (22-23 %) porast proizvodnje CH <sub>4</sub> (14-22 %)	Takashima i Tanaka, 2014.
	AM	30 mg C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> g <sup>-1</sup> SS t = 2 h	laboratorijski šaržni reaktor, T = 35°C, t = 25 d	smanjenje SS (24,5 %) smanjenje VSS (39 %) porast proizvodnja bioplina (20 %)	Sun i dr., 2018.
	AM + DM (10:1)	3 cm <sup>3</sup> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> t = 1 h pH = 6,7	pilotni šaržni reaktor t = 11 d	smanjenje VSS (46 %) porast konc. VFA (5 %) porast proizvodnje bioplina (10 %) udio CH <sub>4</sub> (80 %)	Zawieja i Worw, 2021.
Ozonizacija	AM (1,2 % TS)	0,5 g O <sub>3</sub> g <sup>-1</sup> SS	laboratorijski šaržni reaktor, t = 30 d	porast topivosti mulja (32,7 %) porast mineralizacije mulja (20,1 %) porast proizvodnje CH <sub>4</sub> (32 %)	Yeom i dr., 2002.
	PM + AM	22-24 m <sup>3</sup> O <sub>3</sub> d <sup>-1</sup> ozonizirano 22 % mulja	puno mjerilo CSTR t = 45 d	porast proizvodnje bioplina (80 %) smanjenje VSS (73 %) smanjenje proizvodnje mulja (70 %) bolje odvodnjavanje mulja (68 %)	Yasui i dr., 2005.
	AM	0,15 g O <sub>3</sub> g <sup>-1</sup> TS t = 30 s	laboratorijski šaržni reaktor, T = 35-37°C t = 18 d	porast t-KPK (37 %) smanjenje TS (35 %) porast proizvodnje bioplina (144 %)	Bougrier i dr., 2007.
	PM + AM (60 : 40)	0,063 g O <sub>3</sub> g <sup>-1</sup> TSS	laboratorijski šaržni reaktor, T = 33°C, t = 35 d	porast proizvodnje bioplina (21 %)	Silvestre i dr., 2015.
	AM	0,2 g O <sub>3</sub> g <sup>-1</sup> TS t = 1 min	pilotni šaržni reaktor, T = 35°C t = 25 d	smanjenje VS (61 %) porast t-KPK (64,1 %) porast proizvodnje bioplina (65 %)	Le i dr., 2019.
	AM	0,5 mmol O <sub>3</sub> g <sup>-1</sup> VS, t = 30min, T = 25°C	laboratorijski šaržni reaktor, T = 35°C t = 30 d	porast t-KPK (43 %) porast proizvodnje bioplina (27 %) udio CH <sub>4</sub> (51 %)	He i dr., 2021.
Fentonov proces	AM	4 g Fe <sup>2+</sup> kg <sup>-1</sup> TS, 60 g H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kg <sup>-1</sup> TS, t = 1 h	laboratorijski šaržni reaktor, T = 37°C t = 30 d	smanjenje SS (27 %), smanjenje VSS (42 %) porast proizvodnje CH <sub>4</sub> (19,4 %)	Erden i Filibeli, 2011.
	AM	60 g H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kg <sup>-1</sup> TS, 0,07 g Fe <sup>2+</sup> /g <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> pH = 3	laboratorijski šaržni reaktor, T = 35°C, t = 30 d	smanjenje SS (21 %), smanjenje VSS (25 %) porast proizvodnje CH <sub>4</sub> (15 %)	Pilli i dr., 2016.
	PM + AM (40 : 60)	5 mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> g <sup>-1</sup> VS <sub>1</sub> , 0,0067 mg Fe <sup>2+</sup> g <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH = 3, t = 1 h	lab. šaržni reaktor, T = 37°C, t = 44 d	smanjenje KPK (32 %) porast proizvodnje CH <sub>4</sub> (72 %)	Hallaji i dr., 2018.

Napomena: AM - aktivni mulj; CSTR - protočni kotlasti reaktor; DM – digestirani mulj; HRT - hidrauličko vrijeme zadržavanja; KPK - kemijska potrošnja kisika; p – tlak; PM - primarni mulj; SRT – vrijeme zadržavanja mulja; SS – suspendirane tvari; t- vrijeme; T – temperatura; TS - ukupna čvrsta tvar; TSS - ukupna suspendirana tvar VS – hlapive tvari; VFA – hlapive masne kiseline; VSS - hlapive suspendirane tvari

Tablica 3: Utjecaj bioloških procesa predobrade na smanjenje stvaranja mulja i proizvodnju bioplina/CH<sub>4</sub>

PREDOBRADA	MULJ	UVJETI PRED OBRADJE	UVJETI AD	REZULTATI	LITERATURA
Aerobna predobrada	AM	T = 60 -70°C, t = 1 d	laboratorijski šaržni reaktor, T = 30°C, t = 10 d	porast proizvodnje bioplina s 200 na 300 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> VS (50 %)	Hasegawa i dr., 2000.
	AM	T = 60°C, t = 4 h	puno mjerilo, šaržni reaktor, T = 35°C, t = 14 4	smanjenje VS (35 – 45 %), proizvodnja bioplina ~ 1 m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> uklonjenog VS	Paulsrud i dr., 2004.
	PM + AM (1:2)	T = 55°C, SRT = 1 d	laboratorijski šaržni reaktor, T = 35°C SRT = 20 d	redukcija VS (44 %) proizvodnja bioplina 480 dm <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> VS (6 %)	Borowski i Szopa, 2007.
	60 % PM + 40 % AM	T = 35°C, t = 2 d, aeracija = 0,35 vvm	laboratorijski šaržni reaktor, T = 35°C, t = 30 d	porast t-KPK (78 %) redukcija VSS (29 %) porast proizvodnje CH <sub>4</sub> (46 %)	Montalvo i dr., 2018.
	30 % PM + 70 % AM	T = 38°C, t = 40 h, aeracija = 0,2 vvm	laboratorijski šaržni reaktor, T = 38°C, HRT = 24 d	smanjenje VSS (36,4 %) porast t-KPK (65 %) porast proizvodnje CH <sub>4</sub> (221 %)	Rashvanlou i dr., 2020.
	AM	T = 55°C, HRT = 8 d aeracija = 0,5 vvm	laboratorijski CSTR reaktor, T = 55°C, HRT = 8 d	smanjenje TS (17 %) smanjenje VS (28 %) smanjenje KPK (25 %)	Wichitsathian i dr., 2020.
Anaerobna predobrada	PM + AM	T = 70°C, t = 4 d	laboratorijski CSTR reaktor, T = 55°C, HRT = 10 d	smanjenje TS (30 %) smanjenje VS (32 %) porast proizvodnje bioplina (30 %) udio CH <sub>4</sub> (69 %)	Ferrer i dr., 2008.
	PM	T = 50°C, t = 2 d	laboratorijski CSTR reaktor, T = 35°C, HRT = 14 d	smanjenje VS (40 %) porast proizvodnje CH <sub>4</sub> (25 %)	Ge i dr., 2010.
	AM (5 % TS)	T = 70°C, HRT = 2 d	pilotni CSTR reaktor, T = 55°C HRT = 18 d	smanjenje VS (50%) smanjenje KPK (55 %) porast proizvodnje bioplina 49 m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> VS	Bolzonella i dr., 2012.
	AM (9 % TS)	T = 90°C, t = 30 min	laboratorijski šaržni reaktor, T = 55°C t = 8 d	smanjenje VSS (22 %) porast proizvodnje bioplina (19 %)	Yao i dr., 2016.
	PM + AM (1:1)	T = 55°C t = 3 d	laboratorijski šaržni reaktor, T = 42°C SRT = 15 d	smanjenje VSS (25,9 %) smanjenje TSS (16 %) porast proizvodnje CH <sub>4</sub> (23 %)	Mehari i dr., 2018
	AM (13 % TS)	T = 45°C SRT = 2,5 d	pilotni šaržni reaktor, T = 35°C SRT = 7,5 d	smanjenje VS (58 %) smanjenje KPK (74 %) porast proizvodnje CH <sub>4</sub> (63 %)	Mohd i sur., 2021.

Napomena: AM - aktivni mulj; CSTR - protočni kotlasti reaktor; HRT - hidrauličko vrijeme zadržavanja; KPK - kemijska potrošnja kisika; PM - primarni mulj; SRT - vrijeme zadržavanja mulj; t- vrijeme; T - temperatura; TS - ukupna čvrsta tvar; TSS - ukupna suspendirana tvar VS - hlapive tvari; VSS - hlapive suspendirane tvari

i odvodnjavanje mulja, kao i djelomična inaktivacija patogenih mikroorganizama (Zhou i dr. 2015b; Luo i Elektorowicz 2018). Nedostatak procesa vezan je uz visoku cijenu kemikalija, nestabilnost vodikovog peroksida i ionske otopine željeza čime se gubi njihova učinkovitost te potrebe da se prije ulaska mulja u digester neutralizira niska pH-vrijednost pri kojoj se provodi Fentonov proces, budući da pri pH > 4 dolazi do precipitacije Fe<sup>2+</sup> te stvaranja taloga (Gonzales i dr. 2018; Shresta i dr. 2020). Iz tablice 2 vidljivo je da učinkovitost postupka predobrade ovisi o koncentraciji H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i Fe<sup>2+</sup> i njihovom omjeru u dozi, vremenu trajanja postupka te pH-vrijednosti sustava.

## 2.1.4. Biološki procesi predobrade mulja

Biološka predobrada mulja uključuje korištenje aerobnih ili anaerobnih procesa kako bi se ubrzala hidroliza mulja prije ulaska u glavni anaerobni reaktor (Janesh i dr. 2021). Prednost biološke predobrade u usporedbi s kemijskim ili fizikalnim procesima leži u manjem nastajanju inhibitornih tvari zbog blažih procesnih uvjeta, manjem utrošku energije te nižim

troškovima vezanim uz odlaganje mulja (Wagner i dr. 2018). Međutim, u praksi korištenje bioloških procesa predobrade limitirano je zbog njihovog dužeg trajanja (sporija kinetika), poteškoća vezanih uz modeliranje procesa te predviđanja željenog ishoda (Neumann Langdon i dr. 2016; Shresta i dr. 2020). U tablici 3 navedeni su neki od značajnijih rezultata istraživanja dobivenih predobradom mulja anaerobnim i aereobnim procesima.

### 2.1.4.1. Anaerobna predobrada

Najčešći korišten biološki proces predobrada mulja je temperaturno fazna anaerobna razgradnja (TFAR) kod koje se mulj obrađuje u dva ili više reaktora pri različitim temperaturama (US EPA 2020; Janesch i dr. 2021). Za razliku od konvencionalnog anaerobnog procesa kod kojeg se svi stupnjevi razgradnje odvijaju istovremeno u jednom reaktoru bez fizičkog razdvajanja bioloških stupnjeva, kod TFAR-a metanogeneza je odvojena od primarna tri stupnja (hidrolize, acidogeneze i acetogeneze). Ovakva konfiguracija procesa omogućava optimiranje temperaturnih uvjeta provedbe pojedinih

bioloških stupnjeva, odvajajući ih prostorno ili vremenski čime se postiže veća učinkovitost razgradnje, a time i veća proizvodnja kvalitetnijeg bioplina s većim udjelom CH<sub>4</sub> (US EPA 2020; Janesh i dr. 2021).

Premda postoje različite izvedbe TFAR-a, većina se sastoji od anaerobnog reaktora koji radi pri termofilnim ili hipertermofilnim temperaturama, serijski povezanim s mezofilnim anaerobnim reaktorom (Amodeo i dr. 2021). Termofilna temperatura u prvom digestoru u kojem se provodi predobrada mulja obično se kreće između 45 i 70 °C, a HRT iznosi od 9 do 48 sati. Temperatura u mezofilnom (glavnom) digestoru iznosi 35 °C, a HRT

od 14 do 30 dana (Bolzonella i dr. 2012; Gonzales i dr. 2018). Ovakva dualna konfiguracija omogućava da proces objedinjuje prednosti termofilne (visok stupanj uklanjanja patogena, velika brzina smanjenja KPK-a i VSS-a te manje pjenjenje) i mezofilne razgradnje (efluent ima manje neugodan miris, proizvodnja metana i stabilnost procesa je znatno veća), a isključuje nedostatke svakog pojedinog procesa. Za razliku od konvencionalnog AD procesa kod kojeg OLR obično iznosi 1,5 kg VSS m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>, TFAR može raditi pri višem OLR-u koji se kreće od 3 do 6 kg VSS po m<sup>3</sup> i danu. Zbog kraćeg vremena zadržavanja mulja u TFAR-u, za

Tablica 4: Utjecaj kombiniranih procesa predobrade na smanjenje stvaranja mulja i proizvodnju bioplina/CH<sub>4</sub>

PREDOBRADA	MULJ	UVJETI PRED OBRADJE	UVJETI AD	REZULTATI	LITERATURA
Termo-kemijska predobrada	AM (7 g TS dm <sup>-3</sup> )	0,3 g NaOH g <sup>-1</sup> VSS T = 130°C, t = 5 min	laboratorijski polukontinuirani reaktor, HRT = 10 d, T = 37°C	porast topivosti AM (60 %) porast proizvodnje CH <sub>4</sub> (31 %)	Tanaka i Kamiyama, 2002.
	AM (17 g TS dm <sup>-3</sup> )	1,65 g KOH dm <sup>-3</sup> , pH = 10, T = 130°C, t = 60 min	laboratorijski šaržni reaktor, t = 24 d, T = 35°C	smanjenje TS (59 %) porast topivosti AM (21 %) porast proizvodnje bioplina (30 %)	Valo i dr., 2004.
	AM	7 g NaOH dm <sup>-3</sup> , T = 121°C, t = 30 min	laboratorijski TFAR acidogeneza: HRT = 6 d, T = 37°C metanogeneza: HRT = 12d, T = 41°C	smanjenje KPK (88 %) smanjenje VS (78 %) porast proizvodnje CH <sub>4</sub> (79 %)	Park i dr., 2005.
	AM (80 % vlage, 18 % TS)	24 mg NaOH g <sup>-1</sup> TS, T = 135°C	laboratorijski šaržni reaktor, T = 37°C, t = 30 d	smanjenje KPK (41 %) porast proizvodnje CH <sub>4</sub> (53 %)	Guo i dr., 2017.
	AM (20 g TS dm <sup>-3</sup> , 9 g VSS dm <sup>-3</sup> )	5 M NaOH, pH = 10 t (NaOH) = 24 h T = 105°C, t (T) = 2 h	laboratorijski šaržni reaktor, t = 30 d, T = 37°C, pH = 7	smanjenje VSS (20 %) porast proizvodnje bioplina (50 %)	Feki i dr., 2019.
	AM : PM (70 % : 30 %)	T = 90°C, pH = 12, 30 mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> g <sup>-1</sup> TS	laboratorijski šaržni reaktor, t = 30 d, T = 37°C, pH = 7	porast KPK (30 %) porast topivosti VSS (45 %) porast proizvodnje CH <sub>4</sub> (97 %)	Siami i dr., 2020.
Mehano-kemijska predobrada	AM	2 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH = 4,5 UZ: f = 24 kHz, I = 0,2 W cm <sup>2</sup> , t = 5 min	laboratorijski polukontinuirani reaktor, T = 35°C, SRT = 7,5 d, OLR = 0,5 kg m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup>	smanjenje VS (27 %) smanjenje KPK (18 %) porast proizvodnje bioplina (55 %)	Apul, 2009.
	AM (15 % TS)	0,24 g NaOH g <sup>-1</sup> VSS, pH = 12, t = 30 min MW: T = 160°C	laboratorijski polukontinuirani reaktor, T = 35°C, SRT = 15 d, OLR = 0,5 g VS m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup>	smanjenje VS (36 %) smanjenje TS (24 %) smanjenje t-KPK (30 %) porast proizvodnje CH <sub>4</sub> (46 %)	Dogan i Sanin, 2009.
	AM (19 g TS dm <sup>-3</sup> , 11 g VSS dm <sup>-3</sup> )	0,04 mol NaOH dm <sup>-3</sup> , pH = 12, t = 30 min, VTH: p = 60 MPa	laboratorijski šaržni reaktor, T = 35°C, t = 49 d	smanjenje VS (41 %) smanjenje KPK (41 %) porast proizvodnje bioplina (47 %) porast udjela CH <sub>4</sub> u bioplina (107 %) <sup>4</sup>	Fang i dr., 2014.
	AM (98 % vlage, 20 g TS dm <sup>-3</sup> )	0,15 mol NaOH, t = 24 h, T = 20°C UZ: Es = 6000 kJ kg <sup>-1</sup> TS, t = 10 min	laboratorijski šaržni reaktor	porast brzine taloženja mulja (85 %) porast proizvodnje bioplina (33 %)	Na, 2017.
	AM iz ribo-prerađivačke ind. (174 g TS dm <sup>-3</sup> , 111 g VS dm <sup>-3</sup> )	0,02 g O <sub>3</sub> g <sup>-1</sup> TS, t = 1 min Q = 0,5 dm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> UZ: f = 37 kHz, t = 20 min	pilotni šaržni reaktor, T = 25°C, t = 25 d	smanjenje KPK (64 %) smanjenje VS (61 %) porast proizvodnje bioplina uz O <sub>3</sub> i UZ (53 % i 33 %)	Le i dr., 2019.

Napomena: AM - aktivni mulj; E<sub>g</sub> - specifična energija ultrazvuka; f - frekvencija ultrazvuka; HRT - hidrauličko vrijeme zadržavanja; I - intenzitet ultrazvuka; KPK - kemijska potrošnja kisika; MW - mikrovalovi; OLR - brzina unosa organskih tvari; PM - primarni mulj; Q - volumni protok; SRT - vrijeme zadržavanja mulja; t - vrijeme; T - temperatura; TFAR - temperaturno fazni anaerobni reaktor; TS - ukupna čvrsta tvar; TSS - ukupna suspendirana tvar; UZ - ultrazvuk; VS - hlapive tvari; VSS - hlapive suspendirane tvari; VTH - visokotlačna homogenizacija

obradu iste ulazne količine mulja, volumen reaktora je znatno manji nego kod konvencionalnog AD procesa, pa je i otisak cjelokupnog procesa manji (Dinh i dr. 2020; Sevillano i dr. 2021). Nedostatak TFAR-a je potreba da se prije ulaska u termofilni reaktor mulj mehanički zgusne do 5 % suhe tvari (ST) te znatno složenija konfiguracija procesa, stoga je rad i održavanje znatno kompleksnije od konvencionalnog anaerobnog procesa. Održavanje stabilne temperature i pH posebice je kritično za fazu metanogeneze. Promjena temperature od ~ 1 °C po danu i smanjenje pH ispod optimalne vrijednosti za anaerobnu razgradnju (pH = 6,8 - 7,2) inhibira stvaranje metana te negativno utječe na učinkovitost procesa.

U Europi, komercijalna primjena TFAR-a nije česta za razliku od SAD-a gdje je od sredine 90-ih godina izgrađeno dvadesetak procesa koji se koriste za smanjenje proizvodnje mulja i proizvodnju bioplina (Krugel i dr. 2006; Panter i dr. 2006; US EPA 2020).

### 2.1.4.2. Aerobna predobrada

Aerobna predobrada mulja (preaeracijski proces) predložena je kao alternativa fizikalnim i kemijskim procesima predobrade zbog sposobnosti samozagrijavanja i brze biorazgradnje mulja čime se potiče pokretanje AD procesa (Giroto i dr. 2016; Shresta i dr. 2020). Prisutnost proteolitičkih bakterija poput *Geobacillus stearothermophilus* u aktivnom mulju čini aerobnu termofilnu predobradu mogućom i bez bioaugmentacije pružajući značajnu pogodnost ukupnoj stabilnosti procesa. Štoviše, aerobnim postupkom predobrade mogu se razgraditi tvari koje se ne mogu razgraditi u anaerobnim uvjetima čime se postiže daljnje poboljšanje učinkovitosti procesa (Carrère i dr. 2010; Wagner i dr. 2018). Kako bi se pospješila anaerobna razgradnja mulja, te na taj način smanjila njegova proizvodnja i povećala proizvodnja bioplina, u literaturi se navodi uporaba aerobne predobrade prije mezofilne anaerobne razgradnje (Dumas i dr. 2010; Ahn i dr. 2014; Rennuit i dr. 2018; Rashvanlou i dr. 2020) te postobrada mulja aerobnim mikroorganizmima nakon anaerobne razgradnje (Kim i Novak 2011; Tomei i dr. 2016; Lin i dr. 2021). Integriranjem aerobnog reaktora u liniju mulja prije anaerobnog digestora dolazi do porasta količine metana u bioplina što se može pripisati većim koncentracijama  $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{CO}_3^{2-}$  iona u mulju (nakon aerobne predobrade) koje metanogene bakterije koriste kao supstrat tijekom anaerobne razgradnje.

Aerobni uvjeti u termofilnom aerobnom digestoru postižu se uvođenjem kisika ili zraka u reaktor. Vrijeme zadržavanja mulja (SRT) u reaktoru je ~1 dan, a temperatura se kreće od 55 do 65 °C, što je optimalna temperatura za termofilnu hidrolizu. U mezofilnom anaerobnom digestoru SRT iznosi 10 – 12 dana što je znatno kraće nego kod konvencionalne anaerobne razgradnje mulja (15 – 30 dana). Stoga je za obradu iste ulazne količine mulja volumen reaktora kod dualnog procesa znatno manji nego kod konvencionalnog procesa (Mao i dr. 2015). Dvostrukom razgradnjom

postiže se bolje odvodnjavanje mulja te veća inaktivacija patogenih mikroorganizama. Nedostatak procesa je stvaranje neugodnog mirisa, pjenjenje te veći utrošak energije potrebne za grijanje aerobnog reaktora (Neuman Langdon i dr. 2016; Foladori i dr. 2010). Termofilna aerobna predobrada mulja koristi se na manjim UPOV-ima. Primjerice, aerobnom predobradom mulja pri 60 °C u trajanju od minimalno 4 sata te anaerobnom digestijom pri 35 °C u trajanju od minimalno 12 dana, smanjenje VS-a iznosi od 35 do 45 %, a proizvodnja bioplina ~ 1 m<sup>3</sup> po kg uklonjenog VS-a (Paulsrud i dr. 2004).

### 2.1.5. Kombinirani procesi predobrade mulja

Kombinacijom različitih procesa predobrade mulja prije ili poslije anaerobne razgradnje nadilaze se ograničenja svakog pojedinog procesa. Na taj se način povećava brzina hidrolize mulja, smanjuje njegova masa, raste proizvodnja bioplina te smanjuju troškovi odlaganja mulja. Osim porasta učinkovitosti, integrirani procesi troše manje energije, kapitalni troškovi su manji, a provedba procesa je jednostavnija (Oladejo i dr. 2019; Pilli i dr. 2020; Shrestha i dr. 2020; Babu i dr. 2021; Jákó i dr. 2021; Vaithyanathan i Cabana 2021). U tablici 4 prikazani su neki od rezultata koji su dobiveni korištenjem termokemijskih i mehanokemijskih procesa predobrade mulja.

#### 2.1.5.1. TERMOKEMIJSKA PREDOBRAĐA

Termokemijski sustav predobrade mulja koristi kombinaciju termičkih i kemijskih procesa kako bi se razbile kompleksne molekule unutar mulja u manje i lakše biorazgradive međuprodukte. Proces se provodi pri niskim (50 – 90 °C) ili visokim temperaturama (115 – 170 °C) uz dodatak ozona, vodikovog peroksida te najčešće lužina i kiselina (Nielsen i dr. 2011; Takashima i Tanaka 2014; Siami i dr. 2020; Gao i dr. 2021). Dodatak lužina ili kiselina pospješuje brzinu hidrolize mulja koja je proporcionalna koncentraciji OH<sup>-</sup> ili H<sup>+</sup> iona. Na taj je način poboljšano otapanje mulja, što rezultira većom razgradnjom VS-a te većom proizvodnjom bioplina. Prednost integriranog procesa je 6 x manji utrošak kemikalija od količine koja je potrebna za kemijsku predobradu mulja te provođenje procesa pri znatno nižim temperaturama nego kod korištenja samo termalnog procesa (Mostafa i dr. 2020; Shrestha i dr. 2020). Glavni nedostatak je korozija uređaja do koje dolazi zbog korištenja kiselog ili lužnatog medija.

Primjerice, Pondus<sup>TM</sup> i NewLisi<sup>TM</sup> su komercijalno dostupni termokemijski procesi koji se koriste za predobradu mulja prije ulaska u anaerobni reaktor, a provode se pri atmosferskom tlaku, temperaturi između 65 i 90 °C uz dodatak natrijeve lužine. Ovim se procesima smanjuje proizvodnja mulja za ~75 %, povećava odvodnjavanje mulja za 5 %, proizvodnja bioplina za 30 - 40%, dok je viskoznost mulja manja za više od 80 %. Za razliku od konvencionalnog anaerobnog procesa

volumen digestora je manji i do 50 % (Arnot i Forstner 2018; Kraemer i Li 2018).

Za postobradu digestiranog mulja i uporabu fosfora prisutnog u mulju koristi se Krepro™ proces, koji se provodi pri 140 °C i tlaku od 0,35 MPa uz dodatak sumporne kiseline (Ødegaard i dr. 2002; Gutierrez i dr. 2020). Korištenjem ovog procesa iz mulja može se ukloniti oko 30 % organskih i 70 % anorganskih tvari, proizvesti bioplin te iz anorganskog djela mulja uz dodatak željeznih soli i NaOH izdvojiti fosfor uz učinkovitost oporavka od 70 % (Hansen i dr. 2000; Stark i Hultman 2003; Gutierrez i dr. 2020).

## 2.1.5.2. Mehanokemijska predobrada

Mehanokemijski procesi predobrade mulja uključuju korištenje visokotlačnih, ultrazvučnih ili mehaničkih uređaja u kombinaciji s kemikalijama (najčešće s NaOH) koje poboljšavaju razgradnju mulja ubrzavajući hidrolizu staničnih stjenki i membrana čime raste topivost organskih tvari unutar stanica (Zhang i dr. 2012; Fang i dr. 2014; Şahinkaya 2017; Barrios i dr. 2021). Kombinacijom procesa postiže se veća topivost mulja (64 %), 8 x veća proizvodnja metana uz manji utrošak energije nego pri korištenju samo jednog procesa (Cho i dr. 2014). Nedostatak procesa dodatni su troškovi vezani uz nabavu kemikalija (Shrestha i dr. 2020).

Tablica 5: Prednosti i nedostaci pojedinih procesa predobrade mulja te razina tehnološke spremnosti

PREDOBRADA	PREDNOSTI	NEDOSTACI	RAZINA TEHNOLOŠKE SPREMNOSTI
<b>FIZIKALNI PROCESI</b>			
<b>Termički postupak</b>	kratko vrijeme kontakta; povećana proizvodnja bioplina i udio CH <sub>4</sub> u bioplenu; smanjena proizvodnja mulja; uklanjanje patogena; higijenzacija; poboljšano odvodnjavanje	visoki investicijski troškovi, visoka potrošnja energije, mogućnost stvaranja teško razgradivih spojeva, mogućnost stvaranja NH <sub>3</sub>	Cambi, BioThely, Exelys, Lysotherm, Turbotec
<b>Postupak s ultrazvukom</b>	povećana proizvodnja bioplina i udio CH <sub>4</sub> u bioplenu; smanjena proizvodnja mulja; niski operativni troškovi; lako održavanje	Velika potrošnja energije, pogoršano taloženje mulja pri visokim energijama (< 1000 kJ kg <sup>-1</sup> TSS), pogoršano odvodnjavanje, potrebna zamjena sonde svake 1,5 – 2 godine	Biosonator, Sonix, Sonolyzer, Heizcher
<b>Visokotlačna homogenizacija</b>	povećana proizvodnja bioplina i udio CH <sub>4</sub> u bioplenu; niski operativni troškovi	veliki investicijski i operativni troškovi, trošenje opreme	MicroSludge, Crown process, Cellruptor
<b>KEMIJSKI PROCESI</b>			
<b>Dodatak lužina/kiselina</b>	povećana proizvodnja bioplina i udio CH <sub>4</sub> u bioplenu; visoka razgradnja mulja; niski operativni troškovi; poboljšano odvodnjavanje mulja uz korištenje kiseline	troškovi vezani uz dodatak kemikalija, toksičnost nekih ližina Na <sup>+</sup> , korozija reaktora, pogoršano odvodnjavanje mulja korištenjem lužina	laboratorijsko mjerilo
<b>Ozonizacija</b>	poboljšana hidroliza mulja; veliko smanjenje čvrste tvari; smanjenje viskoznosti; povećana proizvodnja bioplina i udio CH <sub>4</sub> u bioplenu	visoki investicijski i operativni troškovi, velik potrošnja energije, pjenjenje	Aspal Sludge, Praxair Lyso Biolysis O-Process
<b>Fentonov proces</b>	povećana proizvodnja bioplina i udio CH <sub>4</sub> u bioplenu; niski investicijski i visoki operativni troškovi; mali utrošak energije	troškovi vezani uz dodatak kemikalija, zahtjev za niskom pH vrijednosti	laboratorijsko mjerilo
<b>BIOLOŠKI PROCESI</b>			
<b>Aerobni postupak</b>	kratko vrijeme zadržavanja u digestoru (manji volumen), deaktivacija patogena, poboljšano odvodnjavanje mulja	utrošak energije za grijanje, stvaranje lošeg mirisa, pjenjenje	puno mjerilo
<b>Anaerobni postupak</b>	veća redukcija VS i t-KPK u usporedbi s jednim procesom, povećano iskorištenje na CH <sub>4</sub> , niski investicijski i operativni troškovi, mala potrošnja energije	rad i održavanje dualnog procesa mnogo kompleksnije nego kod konvencionalnog AD procesa	puno mjerilo
<b>INTEGRIRANI PROCESI</b>			
<b>Termo-kemijski postupak</b>	povećano uklanjanje čvrste tvari; manje toplinske energije u usporedbi s termičkim procesom	troškovi vezani uz dodatak kemikalija, visoka potrošnja energije, stvaranje tvrdokornih spojeva, visoki investicijski troškovi	Krepro process Pondus process
<b>Mehano-kemijski postupak</b>	povećano uklanjanje čvrste tvari; povećana proizvodnja bioplina i udio CH <sub>4</sub> u bioplenu; manje kemikalija kao i manja potrošnja energije od svakog pojedinačnog procesa	trošak vezan uz nabavu kemikalija	MicroSludge process

MicroSludge™ je primjer mehanokemijskog procesa koji se koristi za predobradu mulja prije anaerobnog digestora. Mulj se ovisno o sastavu najprije obrađuje lužinama ili kiselinama kako bi se oslabile stanične stijenke, a zatim se podvrgava visokotlačnoj homogenizaciji ( $p = 83 \text{ MPa}$ ) čime dolazi do razbijanja stanica te otpuštanja intracelularnih tvari u kapljevitu fazu. Na taj način u digestoru raste brzina i stupanj razgradnje mulja, stoga je potreban digestor manjeg volumena. Količina metana u bioplinau je i do 50 % veća nego kod konvencionalnog AD procesa, a viskoznost mulja manja je za ~ 90 % čime se štedi na energiji potrebnoj za pumpanje i miješanje mulja u digestoru. Nadalje, za odvodnjavanje (ugušćivanje) mulja potrebna je znatno manja količina polimera te se smanjuje količina mulja koju treba obraditi i odložiti. Sve spomenuto u velikoj mjeri utječe na ekonomičnost procesa te smanjenje emisije stakleničkih plinova (Stephenson i dr. 2005; Sandino i dr. 2010).

### 3. USPOREDBA POSTUPAKA PREDOBRADE MULJA

U tablici 5 zbirno su prikazani prednosti i nedostaci pojedinih postupaka predobrade mulja te razina njihove tehnološke spremnosti (engl. *technology readiness level*, TRL). Može se vidjeti da se neki procesi predobrade uspješno koriste u praksi, dok se drugi poput predobrade mulja lužinama, kiselinama ili Fentonovim procesom istražuju i provode u laboratorijskom ili pilotnom mjerilu.

Premda svi postupci predobrade mulja učinkovito smanjuju njegovu proizvodnju te povećavaju iskorištenje na bioplinau/metanu, svi oni imaju i svoje nedostatke. Termička predobrada zahtijeva značajnu količinu topline kako bi se prije ulaska u digestor predgrijavao mulj na što se troši energija dobivena iz proizvedenog bioplina. Od mehaničkih procesa, ultrazvučna predobrada je najdjelotvorniji postupak za razbijanje staničnih stijenki, dok je visokotlačna homogenizacija manje učinkovita. Premda se u ovim

Tablica 6: Usporedba procesa predobrade mulja s obzirom na utrošak energije i cijenu investicije.

Tehnologija	Mulj	Uvjeti predobrade	Smanjenje VS, %	Proizvodnja bioplina, $\text{Nm}^3 \text{ t}^{-1} \text{ VS}$	Porast proizvodnje bioplina, %	Utrošak energije	Cijena investicije, $\text{Eur ES}^{-1}$	Literatura
Termički (Cambii™)	zgusnuti mulj	$T = 160\text{--}180^\circ\text{C}$ $p = 0,5\text{--}0,6 \text{ MPa}$ $t = 20\text{--}30 \text{ min}$	65	252–442	50	el. 7,2 $\text{kWh m}^{-3}$ top. 116, $\text{kWh m}^{-3}$	20,38 (250.000 ES)	Remy i Diercks, 2016.
Termički (TurboTec™)	zgusnuti mulj	$T = 140^\circ\text{C}$ , $p = 0,4 \text{ MPa}$	41	410 - 450	39	el. 52 $\text{kWh t}^{-1} \text{ TS}$ top. 620 $\text{kWh t}^{-1} \text{ TS}$	–	Remy i Diercks, 2016.
Termički (LysoTherm™)	PM + AM	$T = 150\text{--}175^\circ\text{C}$ $p = 0,4 \text{ MPa}$ $t = 30\text{--}60 \text{ min}$	50 – 54	431	49	el. 5,4 $\text{kWh t}^{-1} \text{ TS}$ top. 39,2 $\text{kWh t}^{-1} \text{ TS}$	9,64 (140.000 ES)	Remy i Diercks, 2016.
Ultrazvuk (Sonix™)	PM + AM	$f = 20\text{--}40 \text{ kHz}$ $t = 1,5\text{--}5 \text{ min}$	10 - 60	442	20 - 30	el. 2,4 $\text{kWh m}^{-3}$ (330.000 ES) el. 28,1 $\text{kWh m}^{-3}$ (17.000 ES)	0,97 (17.000 ES) 7 (330.000 ES)	Wolff i dr., 2009.
VTH (Crown™)	PM + AM	$p = 30\text{--}60 \text{ MPa}$ $t = 3\text{--}30 \text{ min}$	57	478	20 - 90	el. 5,5 $\text{kWh t}^{-1} \text{ TS}$	2 (100.000 ES)	Onyechi i Schafer, 2003.; Remy i Diercks, 2016
Ozonizacija (Aspal Sludge™)	AM	$c = 0,1\text{--}0,15 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ TS}$	55	550	20 - 30	el. 23,8 $\text{kWh m}^{-3}$	45 – 65 $\text{Eur t}^{-1}$ 18 (17.000 ES)	Carrère i dr., 2010.; Remy i Diercks, 2016.
TFAR (mezofilni-termofilni)	zgusnuti mulj	$\text{SRT}_m = 14 \text{ d}$ , $T = 35^\circ\text{C}$ ; $\text{SRT}_t = 2 \text{ d}$ , $T = 70^\circ\text{C}$	31	170	48	el. 3,57 $\text{kWh t}^{-1} \text{ TS}$ top. 28,6 $\text{kWh t}^{-1} \text{ TS}$	75	Bolzonella i dr., 2007.; Remy i Diercks, 2016.
Pondus™	PM + AM	$T = 65\text{--}90^\circ\text{C}$ , $c = 7 \text{ g NaOH dm}^{-3}$ $t = 30 \text{ min}$	75	430	30-40	el. 1,5 $\text{kWh t}^{-1} \text{ TS}$ top. 50 $\text{kWh t}^{-1} \text{ TS}$	0,08 $\text{Eur kWh}^{-1}$ (110.000)	Czarnecki, 2016.; Arnot i Forstner, 2018.
Krepro™	PM + AM	$T = 140^\circ\text{C}$ $p = 0,35 \text{ MPa}$ $c = 1 \text{ M HCl}$	30	–	–	el. 0,7 $\text{kWh kg}^{-1} \text{ DS}$ top. 1,4 $\text{kWh kg}^{-1} \text{ D}$	1,5 - 5	Stark i dr., 2003.; Ødegaard i Paulsrud, 2002.

procesima ne troše kemikalije ili toplina, za njihovo odvijanje potrebna je velika količina električne energije (Oladejo i dr. 2019; Mitraka i dr. 2022). Predobrada mulja lužinama/kiselinama i Fentonovom oksidacijom jednostavni su procesi laki za implementaciju s visokom učinkovitosti proizvodnje metana, malih energetskih zahtjeva i niskih investicijskih troškova. Međutim, visoka cijena kemikalija predstavlja glavni nedostatak za njihovo veće korištenje (Gonzales i dr. 2018; Shrestha i dr. 2020). Ozonizacijom kao jednim od oksidacijskih procesa predobrade mulja učinkovito se smanjuje proizvodnja ovog otpadnog materijala te raste proizvodnja bioplina. Međutim, za proizvodnju ozona i njegovog prijenosa u mulj troše se velike količine električne energije ( $12,5 \text{ kWh kg}^{-1} \text{ O}_3$ , odnosno  $2,5 \text{ kWh kg}^{-1} \text{ O}_3$ ) čija cijena nije uvijek kompenzirana s većom proizvodnjom bioplina (Takdastan i dr. 2018). Oksidacija mulja Fentonovim procesom također je skup postupak budući da se troše znatne količine kemikalija kako bi se pH-vrijednost podesila na 3 koja je optimalna vrijednost za odvijanje procesa. Međutim, pri niskoj pH-vrijednosti dolazi do inhibicije metanogenih bakterija, stoga treba uzeti u obzir i cijenu lužina kojima se podešava pH-vrijednost hidroliziranog mulja prije ulaska u digestor. Biološkim procesima predobrade mulja (aerobna i anaerobna digestija) redukcija VSS-a nikad nije veća od 50 %. Ograničena redukcija mulja posljedica je njegovog otežanog otapanja te posljedično manje brzine hidrolize. Međutim, u usporedbi s mehaničkim, toplinskim, ili termokemijskim procesima predobrade koji su brži i učinkovitiji, ali i skuplji, cijena održavanja bioloških procesa relativno je niska. Integrirani procesi predobrade mulja znatno su ekonomičniji i ekološki prihvatljiviji od pojedinih procesa, budući da za njihovu provedbu treba znatno manje kemikalija i energije, bilo toplinske bilo električne (Pilli i dr. 2020). Nadalje, korištenjem kiselina, TFAR-a i termičkih procesa postiže se bolje odvodnjavanje mulja čime se smanjuje njegov volumen, dok predobrada mulja lužinama i ultrazvukom smanjuje sposobnost odvodnjavanja digestata čime rastu troškovi njegovog transporta, obrade i odlaganja (Gonzales i dr. 2018).

Može se zaključiti da odabir optimalnog procesa predobrade neće ovisi samo o stupnju redukcije mulja i porastu proizvodnje bioplina nego i o ekonomskim benefitima kako bi se uravnotežili instalacijski troškovi, troškovi rada i održavanja (O&M) kao i energetski zahtjevi (Shrestha i dr. 2020; Mitraka i dr. 2022). U tablici 6 prikazana je usporedba nekih procesa predobrade mulja s obzirom na redukciju mulja, proizvodnju bioplina, utrošak energije i cijenu investicije. Važno je napomenuti da u današnje vrijeme cijene istih tehnologija mogu i značajnije odstupati.

Iz tablice 6 vidi se da se različiti procesi predobrade mulja uvelike razlikuju u investicijskim troškovima i energetskim zahtjevima. Pritom njihova ekonomska isplativost ovisi o troškovima obrade i zbrinjavanja mulja, troškovima vezanim uz potrošnju energije te

o kapitalnim i operativnim troškovima instaliranog uređaja.

Tako je primjerice u radu Nagler i sur. (2018.) izučavana predobrada mulja termokemijskim procesom. Analiza troškova i koristi (engl. *cost-benefit analysis*) pokazala je da su zbog porasta proizvodnje bioplina i učinkovitosti odvodnjavanja mulja provođenjem predobrade pri optimalnim procesnim uvjetima ( $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c\text{NaOH} = 0,04 \text{ M}$ ) troškovi energije i odlaganja mulja smanjeni za 22 %, odnosno 27 %, dok su ukupni troškovi manji za 21 %. Perez-Elvira i dr. (2008.) pokazali su da je termičkom predobradom mulja ( $T = 170 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 30 \text{ min}$ ,  $\text{TS} = 7 \%$ ) proizvedeno više od 30 % bioplina i 58 % manje mulja nego u konvencionalnom AD procesu. Višak energije nad utroškom iznosio je 264 kW, a ekonomska vrijednost povezana s viškom energije iznosila je 349.893 eur g<sup>-1</sup>. Budući je i viskozitet mulja smanjen za 70 %, koncentracija TS-a u mulju mogla je biti veća (7 %) nego kod konvencionalnog procesa (3 %) čime je smanjen volumen digestora s  $20.400 \text{ m}^3$  na  $8.600 \text{ m}^3$ . Samoodrživost AD + TP procesa potvrđena je i u radu Ferrera i dr. (2008.) koji su termičku predobradu mulja koji je sadržavao  $44 \text{ g TS dm}^{-3}$  izučavali pri  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  i trajanju procesa od 30 min. Unos energije po toni suhog mulja iznosio je 503 kWh, a količina obnovljene energije 968 kWh, čime je višak energije iznosio 465 kWh. Ugradnja ultrazvučne predobrade mulja na UPOV-u grada Bamberg (220.000 ES) prikazana je u radu Wolffa i dr. (2009.). Troškovi investicije  $32.000 \text{ eur god}^{-1}$  (2 ultrazvučne jedinice, upravljačka jedinica + pumpa) i utroška energije ( $70.800 \text{ kWh god}^{-1} = 10.106 \text{ eur god}^{-1}$ ) iznosili su ukupno  $42.106 \text{ eur god}^{-1}$ . UV predobradom proizvodnja mulj smanjena je za  $310 \text{ t god}^{-1}$  čime su troškovi zbrinjavanja mulja smanjeni za  $31.000 \text{ eur god}^{-1}$ . Proizvodnja metana iznosila je  $240.975 \text{ m}^3 \text{ god}^{-1}$  (energetska vrijednost  $10 \text{ kWh m}^{-3}$ ) iz kojeg je godišnje proizvedeno  $963.900 \text{ kWh}$  električne energije, čija je vrijednost iznosila  $77.112 \text{ eur god}^{-1}$ . Iz dobivenih podataka može se vidjeti da su godišnji troškovi ultrazvučne predobrade mulja manji od dobiti te da neto višak električne energije iznosi  $893.100 \text{ kWh god}$ . Može se zaključiti da se različiti procesi predobrade mulja uvelike razlikuju u instalacijskim/operativnim zahtjevima, a njihova ekonomska isplativost uglavnom ovisi o cijeni obrade i zbrinjavanja mulja te o kapitalnim i operativnim troškovima instaliranog uređaja.

## 5. ZAKLJUČAK

Anaerobna digestija jedan je od procesa koji se najčešće koristi za stabilizaciju mulja nastalog na UPOV-u. Nedostatak procesa je slaba biorazgradnja mulja budući je hidroliza najsporiji stupanj biokemijske reakcije. Stoga se koriste različiti fizikalni, kemijski, biološki i hibridni procesi predobrade mulja prije ili poslije anaerobnog digestora čime se smanjuje njegova masa (izražena i masom suhe tvari i masom mokrog mulja), proizvodi energija iz metana te minimizira emisija stakleničkih plinova. Neke od metoda učinkovito smanjuju toksičnost

mulja, poboljšavaju taloženje i odvodnjavanje mulja te omogućavaju korištenje digestora manjeg volumena. Ovisno o odabranom procesu, može postojati potreba za dodatnom procesnom toplinom, električnom energijom, kemikalijama ili kombinacijom sve tri komponente. Premda procesi predobrade mulja kojima se pospješuje učinkovitost AD procesa zahtijevaju

dodatne investicijske i operativne troškove, benefiti koji se postižu optimizacijom procesa anaerobne digestije mogu smanjiti troškove obrade i zbrinjavanja mulja, dok porast proizvodnje bioplina kao vrijednog energetskog resursa može dovesti do sniženja operativnih troškova procesa. ■

## LITERATURA

- Abelleira-Peraira, J.; Perez-Elvira, S.; Sanchez-Oneto, J.; Cruz, R.; Portela, J.; Nebot, E. 2015. Enhancement of methane production in mesophilic anaerobic digestion of secondary sewage sludge by advanced thermal hydrolysis pretreatment. *Water Research*. 71: 330-340.
- Ahn, Y.-M.; Wi, J.; Park, J.-K.; Higuchi, S.; Lee N.-H. 2014. Effects of pre-aeration on the anaerobic digestion of sewage sludge. *Environmental Engineering Research*. 19: 59-66.
- Amodeo, C.; Hattou, S.; Buffière, P.; Benbelkacem, H. 2021. Temperature phased anaerobic digestion (TPAD) of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) and digested sludge (DS): effect of different hydrolysis conditions. *Waste Management*. 126: 21-29.
- Apul, O. G. 2009. Municipal sludge minimization: evaluation of ultrasonic and acidic pretreatment methods and their subsequent effects on anaerobic digestion. M.S. - Master of Science. Middle East Technical University. 1-139.
- Babu, R.; Capannelli, G.; Comite, A. 2021. Effect of different pretreatments on sludge solubilization and estimation of bioenergy potential. *Processes*. 9: 1-13.
- Barjenbruch, M.; Kopplow, O. 2003. Enzymatic, mechanical and thermal pretreatment of surplus sludge. *Advances in Environmental Research*. 7: 715-720.
- Barrios, J. A.; Cano, A.; Rivera, F. F.; Cisneros, M. E.; Durán, U. 2021. Efficiency of integrated electrooxidation and anaerobic digestion of waste activated sludge. *Biotechnology for Biofuels*. 14: 1-9.
- Battimelli, A.; Millet, C.; Delgenès, J. P.; Moletta, R. 2003. Anaerobic digestion of waste activated sludge combined with ozone post-treatment and recycling. *Water Science and Technology*. 48: 61-68.
- Baudez, J. C.; Markis, F.; Eshtiaghi, N.; Slatter, P. 2011. The rheological behaviour of anaerobic digested sludge. *Water Research*. 45: 5675-5680.
- Bolzonella, D.; Pavan, P.; Zanette, M.; Cecchi, F. 2007. Two-phase anaerobic digestion of waste activated sludge: effect of an extreme thermophilic prefermentation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 46: 6650-6655.
- Bolzonella, D.; Cavinato, C.; Fatonne, F.; Pavan, P.; Cecchi, F. 2012. High rate mesophilic, thermophilic, and temperature phased anaerobic digestion of waste activated sludge: a pilot scale study. *Waste Management*. 32: 1196-1201.
- Borowski, S.; Szopa, J. S. 2007. Experiences with the dual digestion of municipal sewage sludge. *Bioresource Technology*. 98: 1199-1207.
- Bougrier, C.; Battimelli, A.; Deigenes, J.-P.; Carrere, H. 2007. Combined ozone pretreatment and anaerobic digestion for the reduction of biological sludge in wastewater treatment. *Ozone: Science and Engineering*. 29: 201-206.
- Braguglia, C. M.; Mininni, G.; Gianico, A. 2008. Is sonication effective to improve biogas production and solids reduction in excess sludge digestion? *Water Science and Technology*. 57: 479-483.
- Carrère, H.; Dumas, C.; Battimelli, A.; Batstone, D. J.; Delgenes, J. P.; Steyer, J. P.; Ferrer I. 2010. Pre-treatment methods to improve sludge anaerobic degradability: a review. *Journal of Hazardous Materials*. 183: 1-15.
- Çelebi, E. B.; Aksoy, A.; Sanin, F. D. 2020. Effects of anaerobic digestion enhanced by ultrasound pretreatment on the fuel properties of municipal sludge. *Environmental Science and Pollution Research*. 27: 17350-17358.
- Chauzy, J.; Cretenot, D.; Bausseon, A.; Deleris, S. 2008. Anaerobic digestion enhanced by thermal hydrolysis: First reference BIOTHELYS® at Saumur, France. *Water Practice and Technology*. 3: 1-8.
- Cho, S.; Ju, H.; Lee, J.; Kim, S. 2014. Alkaline-mechanical pretreatment process for enhanced anaerobic digestion of thickened waste activated sludge with a novel crushing device: Performance evaluation and economic analysis. *Bioresource Technology*. 165: 183-190.
- Chu, L.; Yan, S.; Xing, X.-H.; Sun, X.; Jurcik, B. 2009. Progress and perspectives of sludge ozonation as a powerful pretreatment method for minimization of excess sludge production. *Water Research*. 43: 1811-1822.
- Collivignarelli, M. C.; Abba, A.; Miino, M. C.; Torretta, V. 2019. What advanced treatments can be used to minimize production of sewage sludge in WWTPs? *Applied Science*. 9: 1-23.
- Córdova-Lizama, A.; Carrera-Figuerias, C.; Rafael, R. H.; Zepeda, A.; Ruiz-Espinoza, J. E. 2017. Effect of ultrasonic pretreatment on stabilization and kinetic study of biogas production from anaerobic digestion of waste activated sludge. *International Biodeterioration and Biodegradation*. 123: 1-9.
- Czarnecki, C. 2016. Kenosha wastewater treatment plant: Energy optimized resource recovery

- project. [https://www.wwoa.org/images/pdf/presentations/2016\\_Spring\\_Biosolids\\_Symposium/5](https://www.wwoa.org/images/pdf/presentations/2016_Spring_Biosolids_Symposium/5).
- da Silva Lopes, W.; de Luna, Y. H. D. M.; de Sousa, J. T.; Silva Lopes, W.; Leite, V. D. 2019. Evaluation of acidogenic sludge from anaerobic reactors running at low solids retention times to reduce sludge generation and enhance biogas production. *Water SA*. 45: 632-637.
- de Sousa, T. A. T.; do Monte, F. P.; do Nascimento Silva, J. V.; Lopes, W. S.; Leite, V. D.; van Lier, J. B.; de Sousa, J. T. 2021. Alkaline and acid solubilisation of waste activated sludge. *Water Science and Technology*. 83: 2980-2997.
- Devlin, D. C.; Esteves, S. R. R.; Dinsdale, R. M.; Guwy, A. J. 2011. The effect of acid pretreatment on the anaerobic digestion and dewatering of waste activated sludge. *Bioresource Technology*. 102: 4076-4082.
- Dinh, P. V.; Fujiwara, T.; Tho, B. L.; Toan, P. P. S.; Minh, G. H. 2020. A review of anaerobic digestion systems for biodegradable waste: Configurations, operating parameters, and current trends. *Environmental Engineering and Research*. 25: 1-17.
- Dogan, I.; Sanin, F. D. 2009. Alkaline solubilization and microwave irradiation as a combined sludge disintegration and minimization method. *Water Research*. 43: 2139-2148.
- Dohdoh, A. M. 2019. Effect of sludge recirculation on sewage sludge anaerobic digester performance. *International Journal of Current Engineering and Technology*. 9: 661-668.
- Dumas, C.; Perez, S.; Paul, E.; Lefebvre, X. 2010. Combined thermophilic aerobic process and conventional anaerobic digestion: effect on sludge biodegradation and methane production. *Bioresource Technology*. 101: 2629-2636.
- Engelhart, M.; Krüger, M.; Kopp, J.; Dichtl, N. 2000. Effects of disintegration on anaerobic degradation of sewage excess sludge in downflow stationary fixed film digesters. *Water Science and Technology*. 41: 171-179.
- Erden, G.; Filibeli, A. 2010. Ultrasonic pre-treatment of biological sludge: consequences for disintegration, anaerobic biodegradability, and filterability. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 85: 145-150.
- Erden, G.; Filibeli, A. 2011. Effects of Fenton pre-treatment on waste activated sludge properties. *Clean-Soil Air Water*. 39: 626-632.
- Fang, W.; Zhang, P.; Zhang, G.; Jin, S.; Li, D.; Zhang, M. 2014. Effect of alkaline addition on anaerobic sludge digestion with combined pretreatment of alkaline and high-pressure homogenization. *Bioresource Technology*. 168: 167-172.
- Fang, W.; Zhang, P.; Ye, J.; Wu, Y.; Zhang, H.; Liu, J.; Zhu, Y.; Zeng, G. 2015. Physicochemical properties of sewage sludge disintegrated with high pressure homogenization. *International Biodeterioration and Biodegradation*. 125: 126-130.
- Feki, E.; Sayadi, S.; Loukil, S.; Dhouib, A.; Kho, S. 2019. Comparison between thermo-alkaline and electro-Fenton disintegration effect on waste activated sludge anaerobic digestion. *BioMed Research International*. 1-10.
- Feng, G. H.; Guo, Y. B.; Tan, W. 2015. Effects of thermal hydrolysis temperature on physical characteristics of municipal sludge. *Water Science and Technology*. 72: 2018-2026.
- Ferrentino, R.; Langone, M.; Fiori, L.; Andreottola, G. 2023. Full-scale sewage sludge reduction technologies: A review with a focus on energy consumption. *Water*. 15: 1-20.
- Ferrer, I.; Ponsa, S.; Vazquez, F.; Font, X. 2008. Increasing biogas production by thermal (70 °C) sludge pre-treatment prior to thermophilic anaerobic digestion. *Biochemical and Engineering Journal*. 42:186-192.
- Foladori, P.; Andreottola, G.; Ziglio, G. 2019. Sludge reduction technologies in wastewater treatment plants. IWA Publishing. London. UK.
- Forstner, G. 2018. Apply Pondus thermochemical hydrolysis (TCHP) for improving biogas production, digested sludge dewaterability and energy balance of solid handling process. *Proceeding of NEWEA annual conference*. <https://www.newea.org/downloads-category/2018-annual-conference-exhibit/>.
- Gao, J.; Wang, Q.; Yan, Y.; Li, Z.; Weng, W. 2021. Protein extraction from excess sludge by thermal-acid pretreatment. *Desalination and Water Treatment*. 209: 48-57.
- García-Cascallana, J.; Barrios, X. G.; Martinez, E. J. 2021. Thermal hydrolysis of sewage sludge: A case study of a WWTP in Burgos Spain. *Applied Science*. 11: 1-28.
- Ge, H.; Jensen, P. D.; Batstone, D. J. 2010. Pre-treatment mechanisms during thermophilic-mesophilic temperature phased anaerobic digestion of primary sludge. *Water Research*. 44: 123-130.
- Ghimire, U.; Sarpong, G.; Gude, V. G. 2021. Transition wastewater treatment plants toward circular economy and energy sustainability. *ACS Omega*. 6: 11794-11803.
- Giotto, F.; Peng, W.; Rafieenia, R.; Coss, R. 2016. Effect of aeration applied during different phases of anaerobic digestion. *Waste Biomass Valorisation*. 9: 161-174.
- Goel, R.; Tokutomi, T.; Yasui, H.; Noike, T. 2003. Optimal process configuration for anaerobic digestion with ozonation. *Water Science and Technology*. 48: 85-96.
- Goel, R.; Yasui, H.; Noike, T. 2003.a Closed loop anaerobic digestion using pre/post sludge ozonation and effect of low temperature on process performance. *Water Science and Technology*. 47: 261-267.
- Gonzalez, A.; Hendriks, A.; van Lier, J. B.; de Kreuk, M. 2018. Pre-treatments to enhance the biodegradability of waste activated sludge: *Elucidating the rate limiting step*. *Biotechnology Advances*. 36: 1434-1469.
- Gretzschel, O.; Schmitt, T.; Hansen, J.; Siekmann, K.; Jakob, J. 2014. Sludge digestion instead of aerobic stabilisation – a cost benefit analysis based on experiences in Germany. *Water Science and Technology*. 69: 430-437.
- Gu, Y.; Lia, Y.; Li, X.; Luo, P.; Wang, H.; Wang, X.; Wu, J.; Li, F. 2017. Energy self-sufficient wastewater treatment plants: feasibilities and challenges. *Energy Procedia*. 105: 3741 – 3751.

- Gude, V. G. 2016. Wastewater treatment in microbial fuel cells – an overview. *Journal of Cleaner Production*. 122: 287-307.
- Gulshin, I. 2017. Improving efficiency of transport fuels production by thermal hydrolysis of waste activated sludge. IOP Conference Series: *Earth and Environmental Science*. 90: 1-6.
- Guo, H.; Du, L.; Liang, J.; Yang, Z.; Cui, G.; Zhang, K. 2017. Influence of alkaline-thermal pretreatment on high-solids anaerobic digestion of dewatered activated sludge. *BioResources*. 12: 195-210.
- Guo, X.; Liu, J.; Xiao, B. 2014. Evaluation of the damage of cell wall and cell membrane for various extracellular polymeric substance extractions of activated sludge. *Journal of Biotechnology*. 188: 130-135.
- Gurieff, N.; Hoejsgaard, S.; Nielsen, B.; Jason Boyd, J.; Kline 2012. Successful application of the first EXELYS™ continuous thermal hydrolysis system in an operational WWTP in Denmark. *Proceedings of the Water Environment Federation*. 2: 1364-1377.
- Gutierrez, F.; Kinney, K. A.; Katz, L. E. 2020. Phosphorus speciation in municipal wastewater solids and implications for phosphorus recovery. *Environmental Engineering Science*. 37: 316-327.
- Hallaji, S. M.; Torabian, A.; Aminzadeh, B.; Zahedi, S.; Eshtiagh, N. 2018. Improvement of anaerobic digestion of sewage mixed sludge using free nitrous acid and Fenton pre-treatment. *Biotechnology for Biofuels*. 11: 1-12.
- Han, Y.; Zhuo, Y.; Peng, D.; Yao, Q.; Li, H.; Qu, Q. 2017. Influence of thermal hydrolysis pretreatment on organic transformation characteristics of high solid anaerobic digestion. *Bioresour Technol*. 244: 836-843.
- Hansen, B.; Karlsson, I.; Cassidy, S.; Pettersson, L. 2000. Operational experiences from a sludge recovery plant. *Water Science and Technology*. 41: 23-30.
- Hanum, F.; Yuan, L. C.; Kamahara, H.; Aziz, H. A.; Atsuta, Y.; Yamada, T.; Daimon, H. 2019. Treatment of sewage sludge using anaerobic digestion in Malaysia: Current state and challenges. *Frontiers in Energy Research*. 7: 1-7.
- Hasegawa, S.; Shiota, N.; Katsura, K.; Akashi, A. 2000. Solubilization of organic sludge by thermophilic aerobic bacteria as a pretreatment for anaerobic digestion. *Water Science and Technology*. 41: 163-169.
- He, H.; Xin, X.; Qiu, W.; Li, D.; Liu, Z.; Ma, J. 2021. Waste sludge disintegration, methanogenesis and final disposal via various pretreatments: Comparison of performance and effectiveness. *Environmental Science and Ecotechnology*. 8: 1-11.
- Hong, E.-H.; Park, J.-G.; Lee, B.; Shi, W.-Q.; Jun, H.-B. 2020. Improvement of waste dehydrated sludge for anaerobic digestion through high-temperature and high-pressure solubilization. *Energies*. 13: 1-16.
- Jákó, Z.; Lemmer, B.; Hodúr, C.; Beszédes, S. 2021. Microwave and ultrasound-based methods in sludge treatment: A review. *Applied Science*. 11: 1-12.
- IEA-International Energy Agency 2022. Bioenergy Task 37: A perspective on the state of the biogas industry from selected member countries, <http://task37.ieabioenergy.com/>.
- Janesch, E.; Joana Pereira, J.; Neubauer, P.; Junne, S. 2021. Phase separation in anaerobic digestion: A potential for easier process combination? *Frontiers in Chemical Engineering*. 3: 1-17.
- Jeong, S. Y.; Chang, S. W.; Ngo, H. H.; Guo, W.; Nghiem, L. D.; Banu, J. R.; Jeon, B.-H.; Nguyen, D. D. 2019. Influence of thermal hydrolysis pretreatment on physicochemical properties and anaerobic biodegradability of waste activated sludge with different solids content. *Waste Management*. 85: 214-221.
- Kehrein, P.; van Loosdrecht, M.; Osseweijer, P.; Garfi, M.; Dewulf, J.; Posada, J. 2020. A critical review of resource recovery from municipal wastewater treatment plants – market supply potentials, technologies and bottlenecks. *Environmental Science: Water Research and Technology*. 6: 877-910.
- Kraemer, A.; Li, Z. 2018. Evaluation and installation of a thermochemical hydrolysis process at the Kenosha wastewater treatment plant. *Florida Water Resources Journal*. 10: 22-25.
- Krugel, S.; Parrella, A.; Ellquist, K.; Hamel, K. 2006. Five years of successful operation-a report on north Americas first new temperature phased anaerobic digestion system at the western Lake Superior sanitary district. WEFTEC. *Water Environment Foundation*. 357-373.
- Le, T. M.; Vo, T. O.; Do, T. A.; Tran, L. T.; Truong, H. T.; Le, T. T. X.; Chen, Y.-H.; Chang, C.-C.; Chang, C.-Y.; Tran, Q. T.; Thanh, T.; Do, M. V. 2019. Effect of assisted ultrasonication and ozone pretreatments on sludge characteristics and yield of biogas production. *Processes*. 7: 1-12.
- Li, C.; Li, H.; Zhang, Y. 2015. Alkaline treatment of high-solids sludge and its application to anaerobic digestion. *Water Science and Technology*. 71: 67-74.
- Liu, X.; Han, Z.; Yang, L.; Ye, T.; Yang, F.; Wu, N.; Bao, Z. 2018. Review of enhanced processes for anaerobic digestion treatment of sewage sludge. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 113: 1-7.
- Long, J. H.; Bullard, C. M. 2014. Waste activated sludge pretreatment to boost volatile solids reduction and digester gas production: Market and technology assessment. *Florida Water Resources Journal*. 6: 44-50.
- Luo, J.; Elektorowicz, M. 2018. Innovative sludge disinfection approach to generate class biosolids for land application. *Proceeding of CSCE 2018 - Building Tomorrow's Society. Fredericton*. NB June 13-16. pp. EN27-1-10.
- Machnicka, A.; Klaudiusz Gröbel, K. 2022. The effect of pretreatment and anaerobic digestion for pathogens reduction in agricultural utilization of sewage sludge. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-23164-9>.
- Mágrová, A.; Jeníček, P. 2021. Thermal hydrolysis to enhance energetic potential of sewage sludge: A review. *Paliva*. 13: 59-68.
- Mancuso, G.; Langone, M.; Andreottola, G.; Bruni, L.

2019. Effects of hydrodynamic cavitation, low-level thermal and low-level alkaline pre-treatments on sludge solubilisation. *Ultrasonics Sonochemistry*. 59: 1-11.
- Mao, C.; Feng, Y.; Wang, X.; Ren, G. 2015. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 45: 540-555.
- Meegoda, J. N.; Li, B.; Patel, K.; Wang, L. B. 2018. A review of the processes, parameters, and optimization of anaerobic digestion. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 15: 1-16.
- Mehari, B. B.; Chang, S.; Hong, Y.; Chen, H. 2018. Temperature-phased biological hydrolysis and thermal hydrolysis pretreatment for anaerobic digestion performance enhancement. *Water*. 10: 1-18.
- Miah, M. C.; Tada, C.; Yang, Y.; Sawayama, S. 2005. Aerobic thermophilic bacteria enhance biogas production. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 7: 48-54.
- Mitraka, G.-C.; Kontogiannopoulos, K. N.; Batsioulas, M.; Banias, G. F.; Zouboulis, A. I.; Kougias, P. G. 2022. A comprehensive review on pretreatment methods for enhanced biogas production from sewage sludge. *Energies*. 15: 1-56.
- Mohammadi, A. R.; Mehrdadi, N.; Bidhendi, G. N.; Torabian, A. 2011. Excess sludge reduction using ultrasonic waves in biological wastewater treatment. *Desalination*. 275: 67-73.
- Mohd, N. S.; Li, B.; Ibrahim, S.; Riffat, R. 2021. Phased anaerobic digestion at the intermediate zone of 45 °C: Performances, stability and pathogen deactivation. *Sains Malaysiana*. 50: 1827-1841.
- Montalvo, S.; Vielma, S.; Borja, R.; Huiliñir, C.; Guerrero, L. 2018. Increase in biogas production in anaerobic sludge digestion by combining aerobic hydrolysis and addition of metallic wastes. *Renewable Energy*. 123: 541-548.
- Mostafa, A.; Kim, M.-G.; Im, S.; Lee, M.-K.; Kang, S.; Kim, D.-H. 2020. Series of combined pretreatment can affect the solubilization of waste-activated sludge. *Energies*. 13: 1-12.
- Myszograj, S.; Płuciennik-Koropczuk, E. L. 2023. Thermal disintegration of sewage sludge as a method of improving the biogas potential. *Energies*. 16: 1-14.
- Na, W. 2017. Effects of combined pretreatment of sewage sludge on biogas production in anaerobic digestion process. *Nature Environment and Pollution Technology*. 16: 1267-1270.
- Nabi, M.; Zhang, G.; Li, F.; Pane Zhang, P.; Wu, Y.; Tao, X.; Bao, S.; Wang, S.; Chen, N.; Ye, J.; Dai, J. 2020. Enhancement of high-pressure homogenization pretreatment on biogas production from sewage sludge: a review. *Desalination and Water Treatment*. 175: 341-351.
- Nagler, M.; Aichinger, P.; Kuprian, M.; Pümpel, T.; Insam, H.; Ebner, C. 2018. A case study for a cost-benefit-based, stepwise optimization of thermo-chemical WAS pre-treatment for anaerobic digestion. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 20: 266-273.
- Nazari, L.; Yuan, Z.; Santoro, D.; Sarathy, S.; Ho, D.; Batstone, D.; Xu, C.; Ray, M. B. 2017. Low-temperature thermal pre-treatment of municipal wastewater sludge: Process optimization and effects on solubilization and anaerobic degradation. *Water Research*. 113: 111-123.
- Neumann Langdon, P.; Pesante, S.; Venegas, M.; Vidal, G. 2016. Developments in pre-treatment methods to improve anaerobic digestion of sewage sludge. *Review of Environmental Science and Biotechnology*. 15: 173-211.
- Nielsen, H. B.; Thygesen, A.; Thomsen, A. B.; Schmidt, J. E. 2011. Anaerobic digestion of waste activated sludge—Comparison of thermal pretreatments with thermal inter-stage treatments. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 86: 238-245.
- Ødegaard, H.; Paulsrud, B. 2002. Wastewater sludge as a resource: Sludge disposal strategies and corresponding treatment technologies aimed at sustainable handling of wastewater sludge. *Water Science and Technology*. 46: 295-303.
- Oladejo, J.; Shi, K.; Luo, X.; Yang, G.; Wu, T. 2019. A Review of sludge-to-energy recovery methods. *Energies*. 12: 1-38.
- Olatunji, K. O.; Ahmed, N. A.; Ogunkunle, O. 2021. Optimization of biogas yield from lignocellulosic materials with different pretreatment methods: A review. *Biotechnology and Biofuels*. 14: 1-34.
- Onyeche, T. I.; Schafer, S. 2003. Energy production and savings from sewage sludge treatment. *Biosolids: Wastewater Sludge as a Resource*. Trondheim (Norway). 517-522.
- Onyeche, T. I. 2004. Sludge as source of energy and revenue. *Water Science and Technology*. 50: 197-204.
- Oosterhuis, M.; Ringoot, D.; Hendriks, A.; Roeleveld, P. 2014. Thermal hydrolysis of waste activated sludge at Hengelo wastewater treatment plant, the Netherlands. *Water science and technology*. 70: 1-7.
- Panter, K.; Jolis, D.; Solheim, O. E.; Seyffarth, T.; Fjaergard, T.; Sorensen, G. 2006. THYPAD - from pilot to full scale application at Hamar WWTP. *Proceedings of the Water Environment Federation*. WEFTEC. 429-437.
- Park, C.; Lee, C.; Kim, S.; Chen, Y.; Chase, H. A. 2005. Upgrading of anaerobic digestion by incorporating two different hydrolysis processes. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 100: 164-167.
- Paulsrud, B.; Gjerde, B.; Lundar, A. 2004. Full scale validation of helminth ova (*Ascaris suum*) inactivation by different sludge treatment processes. *Water Science and Technology*. 49: 139-146.
- Perez-Elvira, S. I.; Fernández-Polanco, F.; Fernández-Polanco, M.; Rodriguez, P.; Rouge P. 2008. Hydrothermal multivariable approach. Full-scale feasibility study. *Electronic Journal of Biotechnology*. 11: 1-10.
- Perez-Elvira, S.; Fernández-Polanco, M.; Plaza, F. I.; Garralon, G.; Fernández-Polanco, F. 2009. Ultrasound pre-treatment for anaerobic digestion improvement. *Water Science and Technology*. 60: 1525-1532.
- Pilli, S.; Bhunia, P.; Yan, S.; LeBlanc, R. J.; Tyagi, R. D.; Surampalli, R. Y. 2011. Ultrasonic pre-treatment of

- sludge: a review. *Ultrasonic and Sonochemistry*. 18: 1–18.
- Pilli, S.; More, T. T.; Yan, S.; Tyagi, R. D.; Surampalli, R. Y. 2016. Fenton pre-treatment of secondary sludge to enhance anaerobic digestion: Energy balance and greenhouse gas emissions. *Chemical Engineering Journal*. 283: 285–292.
- Pilli, S.; Pandey, A. K.; Katiyar, A.; Pandey, K.; Tyagi, R. D. 2020. Pre-treatment technologies to enhance anaerobic digestion, in *Sustainable Sewage Sludge Management and Resource Efficiency*. Intech Open. 1–29.
- Rashvanlou, R. B.; Rezaee, A.; Farzadkia, M.; Gholami, M.; Kermani, M. 2020. Effect of micro-aerobic process on improvement of anaerobic digestion sewage sludge treatment: flow cytometry and ATP assessment. *RSC Advances*. 10: 35718–35728.
- Remy, C.; Diercks, K. 2016 Full scale demonstration of energy positive sewage treatment plant concepts towards market penetration. *Horizon 2020 Framework Programme*. 1–47.
- Rennuit, C.; Triolo, J. M.; Eriksen, S.; Jimenez, J.; Carrère, H.; Hafner, S. D. 2018. Comparison of pre- and inter-stage aerobic treatment of wastewater sludge: effects on biogas production and COD removal. *Bioresource Technology*. 247: 332–339.
- Ruiz-Hernando, M.; Martín-Díaz, J.; Labanda, J.; Mata-Alvarez, J.; Llorens, J.; Lucena, F.; Astals, S. 2014. Effect of ultrasound, low-temperature thermal and alkali pre-treatments on waste activated sludge rheology, hygienization and methane potential. *Water Research*. 61: 119–129.
- Şahinkaya, S. 2017. Sono-oxidative pretreatment of waste activated sludge before anaerobic biodegradation. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 34: 85–92.
- Sandino, J.; Whitlock, D.; Novak, J.; Higgins, M.; Hammitt, R.; Koundakjian, P.; Stephenson, R.; Laliberte, S.; Hoy, P.; Drew, A. 2010. Evaluation of a sludge homogenization sludge pre-conditioning process for increased biogas cogeneration potential and reduced sludge yields from anaerobic digestion. *Proceedings of the Water Environment Federation*. 4: 1–19.
- Sayara, T.; Sánchez, A. 2019. A review on anaerobic digestion of lignocellulosic wastes: Pretreatments and operational conditions. *Applied Science*. 9: 1–23.
- Semblante, G. U.; Hai, F. I.; Dionysiou, D. D.; Fukushi, K.; Price, W. E.; Nghiem, L. D. 2017. Holistic sludge management through ozonation: a critical review. *Journal of Environmental Management*. 185: 79–95.
- Sevillano, C. A.; Pesantes, A. A.; Carpio, E. P.; Martínez, E. J.; Gómez, X. 2021. Anaerobic digestion for producing renewable energy—The evolution of this technology in a new uncertain scenario. *Entropy*. 23: 1–23.
- Shaddel, S.; Bakhtiary-Davijany, H.; Kabbe, C.; Dadgar, F.; Østerhus, S. W. 2019. Sustainable sewage sludge management: From current practices to emerging nutrient recovery technologies. *Sustainability*. 11: 1–13.
- Shao, L.; Wang, X.; Xu, H.; He, P. 2012. Enhanced anaerobic digestion and sludge dewaterability by alkaline pretreatment and its mechanism. *Journal of Environmental Sciences*. 24: 1731–1738.
- Shrestha, B.; Hernandez, R.; Fortela, D. L. B.; Sharp, W.; Chistoserdov, A.; Gang, D.; Revellame, E.; Holmes, W.; Zappi, M. E. 2020. Review of pretreatment methods to enhance solids reduction during anaerobic digestion of municipal wastewater sludges and the resulting digester performance: Implications to future urban biorefineries. *Applied Sciences*. 10: 1–28.
- Siami, S.; Aminzadeh, B.; Karimi, R.; Hallaj, S. M. 2020. Process optimization and effect of thermal, alkaline, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation and combination pretreatment of sewage sludge on solubilization and anaerobic digestion. *BMC Biotechnology*. 20: 1–12.
- Silvestre, G.; Ruiz, B.; Fiter, M.; Ferrer, C.; Berlanga, J. Aloinso, S.; Canut, A. 2015. Ozonisation as pre-treatment for anaerobic digestion of waste-activated sludge: effect of the ozone doses. *Ozone Science and Engineering*. 37: 316–322.
- Skiasdas, I. V.; Gavala, H. N.; Lu, J.; Ahring, B. K. 2005. Thermal pre-treatment of primary and secondary sludge at 70 °C prior to anaerobic digestion. *Water Science and Technology*. 52: 161–166.
- Souza, T. S. O.; Ferreira, L. C.; Sapkaite, I.; Pérez-Elvira, S. I.; Fdz-Polanco, F. 2013. Thermal pretreatment and hydraulic retention time in continuous digesters fed with sewage sludge: Assessment using the ADM1. *Bioresource Technology*. 148: 317–324.
- Stark, K.; Hultman, B. 2003. Phosphorus recovery by one- or two-step technology with use of acids and bases. In: Ødegaard, H. (Editor). *Wastewater Sludge as a Resource. Proc. IWA Specialist Conf. Biosolids*. Norway. 281–288.
- Stephenson, R.; Rabinowitz, B.; Laliberte, S.; Elson, P. 2005. Teaching an old digester new tricks: full-scale demonstration of the MicroSludge process to liquefy municipal waste activated sludge. *Proceedings of the Water Environment Federation*. 2: 386–411.
- Sun, D.; Qiao, M.; Xu, Y.; Ma, C.; Zhang, X. 2018. Pretreatment of waste activated sludge by peracetic acid oxidation for enhanced anaerobic digestion. *Environmental Progress and Sustainable Energy*. 37: 1901–1907.
- Sun, C.; Guo, L.; Zheng, Y.; Yu, D.; Jin, C.; Zhao, Y.; Yao, Z.; Ga, M.; She, Z. 2021. The hydrolysis and reduction of mixing primary sludge and secondary sludge with thermophilic bacteria pretreatment. *Process Safety and Environmental Protection*. 156: 288–294.
- Takashima, M.; Tanaka, Y. 2014. Acidic thermal post-treatment for enhancing anaerobic digestion of sewage sludge. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2: 773–779.
- Takdastana, A.; Rahmanib, A. R.; Almas, H. 2019. A review of the effects of ozonation process on biological sludge reduction. *Desalination and Water Treatment*. 162: 125–133.
- Tanaka, S.; Kamiyama, K. 2002. Thermochemical pretreatment in the anaerobic digestion of waste activated sludge. *Water Science Technology*. 46: 173–179.

- US EPA. 2020. Biosolids technology: Fact sheet multi-stage anaerobic digestion. 1-13.
- Vaithyanathan, V. K.; Cabana, H. 2021. Integrated biotechnology management of biosolids: Sustainable ways to produce value—added products. *Frontiers in Water*. 3: 1-30.
- Valo, A.; Carrère, H.; Delgenès, J. P. 2004. Thermal, chemical and thermo-chemical pre-treatment of waste activated sludge for anaerobic digestion. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 79: 1197–1203.
- Van, D. P.; Fujiwara, T.; Tho, B. L.; Toan, P. P. S.; Minh, G. H. 2020. A review of anaerobic digestion systems for biodegradable waste: Configurations, operating parameters, and current trends. *Environmental Engineering Research*. 25: 1-17.
- van Dijk, L. 2012. Thermal hydrolysis of sewage sludge and the recovery of phosphate and ammonium from centrate water. 17th *European Biosolids and Organic Resources Conference*. 1-9. [www.european-biosolids.com](http://www.european-biosolids.com).
- Vouk, D.; Nakić, D.; Bubalo, A.; Bolanča, T. 2022. Environmental aspects in selecting optimum variant of sewage sludge management. *Environmental engineering and management journal*. 21: 443-456.
- Wacławek, S.; Grübel, K.; Silvestri, D.; Padil, V. V. T.; Wacławek, M.; Černík, M.; Varma, R. S. 2019. Disintegration of wastewater activated sludge (WAS) for improved biogas production. *Energies*. 12: 1-15.
- Wagner, A. O.; Lackner, N.; Mutschlechner, M.; Prem, E. M.; Markt, R.; Illmer, P. 2018. Biological pretreatment strategies for second-generation lignocellulosic resources to enhance biogas production. *Energies*. 11: 1-14.
- Wahidunnabi, A. K.; Eskicioglu, C. 2014. High pressure homogenization and two-phased anaerobic digestion for enhanced biogas conversion from municipal waste sludge. *Water Research*. 66: 430-446.
- Wang, Q.; Wei, W.; Gong, Y.; Yu, Q.; Sun, J.; Yuan, Z. 2017. Technologies for reducing sludge production in wastewater treatment plants. State of art. *Science of the Total Environment*. 587-588: 510-521.
- Wichitsathian, B.; Yimratanoovorn, J.; Wonglertarak, W. 2020. Enhancement of performance and biodegradability kinetics of aerobic-anaerobic sludge digestion. *11th International Conference on Environmental Science and Development (ICESD 2020)*. 167: 1-5.
- Winter, A. 2003. Disintegration processes to intensify sludge digestion - large-scale comparisons. Institut für Siedlungswasserwirtschaft Technische Universität Braunschweig. Heft 70.
- Wolff, H. J.; Nickel, K.; Houy, A.; Lunden, A. 2009. Intensivierung der anaeroben Schlammstabilisierung mit Ultraschall. *KA Abwasser Abfall*. 492–498.
- Wonglertarak, W.; Wichitsathian, B. 2014. Alkaline pretreatment of waste activated sludge in anaerobic digestion. *Journal of Clean Energy Technologies*. 2: 118-121.
- Xie, R.; Xing, Y.; Ghani, Y. A.; Ooi, K.-E.; Ng, S.-W. 2007. Full-scale demonstration of an ultrasonic disintegration technology in enhancing anaerobic digestion of mixed primary and thickened secondary sewage sludge. *Journal of Environmental Engineering and Science*. 6: 533-541.
- Xu, D.; Han, X.; Chen, H.; Yuan, R.; Wang, F.; Zhou, B. 2020. New insights into impact of thermal hydrolysis pretreatment temperature and time on sewage sludge: Structure and composition of sewage sludge from sewage treatment plant. *Environment Research*. 191: 110122.
- Yang, X.; Wang, X.; Wang, L. 2010. Transferring of components and energy output in industrial sewage sludge disposal by thermal pretreatment and two-phase anaerobic process. *Bioresource Technology*. 101: 2580–2584.
- Yang, M.; Sun, Y.; Han, Z.; Liu, J. 2017. Exploration on the technology for ozone reduction in urban sewage treatment. *International Symposium on Resource Exploration and Environmental Science IOP Publishing IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. 64: 1-6.
- Yao, Y.; Huang, Y.; Hong, F. 2016. The influence of sludge concentration on its thermophilic anaerobic digestion performance based on low temperature thermal hydrolysis pretreatment. *Procedia Environmental Sciences*. 31: 144–152.
- Yasui, H.; Komatsu, K.; Goel, R.; Li, Y. Y.; Noike, T. 2005. Full-scale application of anaerobic digestion process with partial ozonation of digested sludge. *Water Science and Technology*. 52: 245–252.
- Yeneneh, A. M.; Kayaalp, A.; Sen, T.; Ang, H. 2015. Effect of microwave and combined microwave-ultrasonic pretreatment on anaerobic digestion of mixed real sludge. *Journal of Environmental and Chemical Engineering*. 3: 2514-22521.
- Yeom, I. T.; Lee, K. R.; Lee, Y. H.; Ahn, K. H.; Lee, S. H. 2002. Effects of ozone treatment on the biodegradability of sludge from municipal wastewater treatment plants. *Water Science and Technology*. 46: 421-425.
- Yi, H.; Han, Y.; Zhuo, Y. 2013. Effect of combined pretreatment of waste activated sludge for anaerobic digestion process. *Procedia Environmental Science*. 18: 716-721.
- Takashima, M.; Tanaka, Y. 2014. Acidic thermal post-treatment for enhancing anaerobic digestion of sewage sludge. *Journal of Environmental and Chemical Engineering*. 2: 773–779.
- Zahedi, S.; Icaran, P.; Yuan, Z.; Pijuan, M. 2016. Assessment of free nitrous acid pre-treatment on a mixture of primary sludge and waste activated sludge: effect of exposure time and concentration. *Bioresource Technology*. 216: 870-875.
- Zawieja, I.; Worw, M. 2021. Biogas production from excess sludge oxidized with peracetic acid (PAA). *Energies*. 14: 1-17.
- Zhang, Y.; Zhang, P.; Zhang, G.; Ma, W.; Wu, H.; Ma, B. 2012. Sewage sludge disintegration by combined

treatment of alkaline+high pressure homogenization. *Bioresource Technology*. 123: 514–519.

Zhang, S.; Zhang, P.; Zhang, G.; Fan, J.; Zhang, Y. 2012. Enhancement of anaerobic sludge digestion by high-pressure homogenization. *Bioresource Technology*. 118: 496-501.

Zhang, D.; Feng, Y.; Huang, H.; Khunjar, W.; Wang, Z.-W. 2020. Recalcitrant dissolved organic nitrogen formation in thermal hydrolysis pretreatment of municipal sludge. *Environment International*. 138: 1-9.

Zhou, Z.; Hu, D.; Jiang, L.; Xing, C.; Zhu, Y.; Jiang, M. 2015.a Nitrification kinetics of a full-scale anaerobic /anoxic / aerobic wastewater treatment plant. *Desalination and Water Treatment*. 56: 2046- 2054.

Zhou, X.; Jiang, G. M.; Wang, Q. L.; Yuan, Z. G. 2015.b Role of indigenous iron in improving sludge dewaterability

through peroxidation. *Scientific Report*. 5: 1–7.

Zieliński, M.; Dębowski, M.; Krzemieniewski, M.; Rusanowska, P.; Zielińska, M.; Cydzik-Kwiatkowska, A.; Głowacka-Gil, A. 2018. Application of an innovative ultrasound disintegrator for sewage sludge conditioning before methane fermentation. *Journal of Ecological Engineering*. 19: 240-247.

Zrnčević, S. 2022. Smanjenje proizvodnje mulja na liniji vode uređaja za pročišćavanje otpadnih voda. *Hrvatske vode*. 30: 221-238.

## REDUCING SLUDGE GENERATION ON WASTEWATER TREATMENT PLANT SLUDGE LINE

**ABSTRACT:** High costs of sludge management generated during wastewater treatment and a growing interests in finding alternative energy sources resulted in different strategies of optimising biogas generation during anaerobic sludge treatment. Due to high contents of solid matter and a complex structure of organic compounds present in sludge, biogas generation is limited by hydrolysis as a limiting part of the anaerobic process.

The paper presents the results of a research that involved different chemical, physical, biological and hybrid processes of preliminary sludge treatment that accelerate the hydrolysis level and, consequentially, reduce the generation of this waste material and generate energy from biogas, thus reducing WWTP operative costs, as well as environmental pollution. In addition, the paper contains detailed descriptions of different processes of preliminary treatment, including their advantages and shortcomings, as well as data on their efficiency, viability and present status. It also provides data on technological and economic evaluation of some preliminary sludge treatment processes that are integrated in the sludge line before or after the anaerobic digester.

**KEY WORDS:** anaerobic digestion, preliminary treatment, sludge, biogas

## REDUZIERUNG DER SCHLAMMPRODUKTION IN DER SCHLAMMLINIE EINER KLÄRANLAGE

**ZUSAMMENFASSUNG:** Hohe Kosten für die Behandlung des bei der Abwasserbehandlung entstehenden Schlammes und ein wachsendes Interesse an erneuerbaren Energiequellen förderten verschiedene Strategien zur Optimierung der Biogasproduktion bei der anaeroben Schlammbehandlung. Aufgrund des hohen Gehalts an Feststoffen und der komplexen Struktur der im Schlamm vorhandenen organischen Verbindungen wird die Biogasproduktion durch die Hydrolyse als limitierende Phase des anaeroben Prozesses begrenzt.

In der Arbeit werden die Ergebnisse der Untersuchung vorgestellt, in der unterschiedliche chemische, physikalische, biologische und hybride Schlammvorbehandlungsverfahren zum Einsatz kamen, die den Hydrolyseschritt beschleunigen und somit die Menge an dieses Abfallmaterials reduzieren. Zusätzlich erzeugt Biogas Energie, weswegen die Betriebskosten der Kläranlage gesenkt und die Umweltbelastung reduziert werden können. Die Merkmale verschiedener Vorbehandlungsverfahren werden auch ausführlich beschrieben und ihre Vor- und Nachteile sowie Daten zu ihrer Wirksamkeit, Machbarkeit und aktuellem Stand werden aufgeführt. Daten zur technisch-ökonomischen Bewertung einiger Schlammvorbehandlungsverfahren werden auch angegeben, die in die Schlammlinie vor oder nach dem anaeroben Faulbehälter integriert sind.

**SCHLÜSSELWÖRTER:** anaerobe Gärung, Vorbehandlung, Schlamm, Biogas