Pregledni članak | *Review paper* | UDK 628.474
Primljeno (Received): 12.02.2026.; Prihvaćeno (Accepted): 28.04.2026.

ENERGETSKA OPORABA MULJA: MOGUĆNOSTI, OGRANIČENJA I IZAZOVI

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 stroža zakonska regulativa potakli su razvoj okolišno i ekonomski prihvatljivih metoda za održivo gospodarenje tim otpadom. Tradicionalne metode zbrinjavanja mulja, poput odlaganja i kompostiranja, sve se češće zamjenjuju alternativnim pristupima koji se fokusiraju na oporabu energije i vrijednih resursa iz mulja.

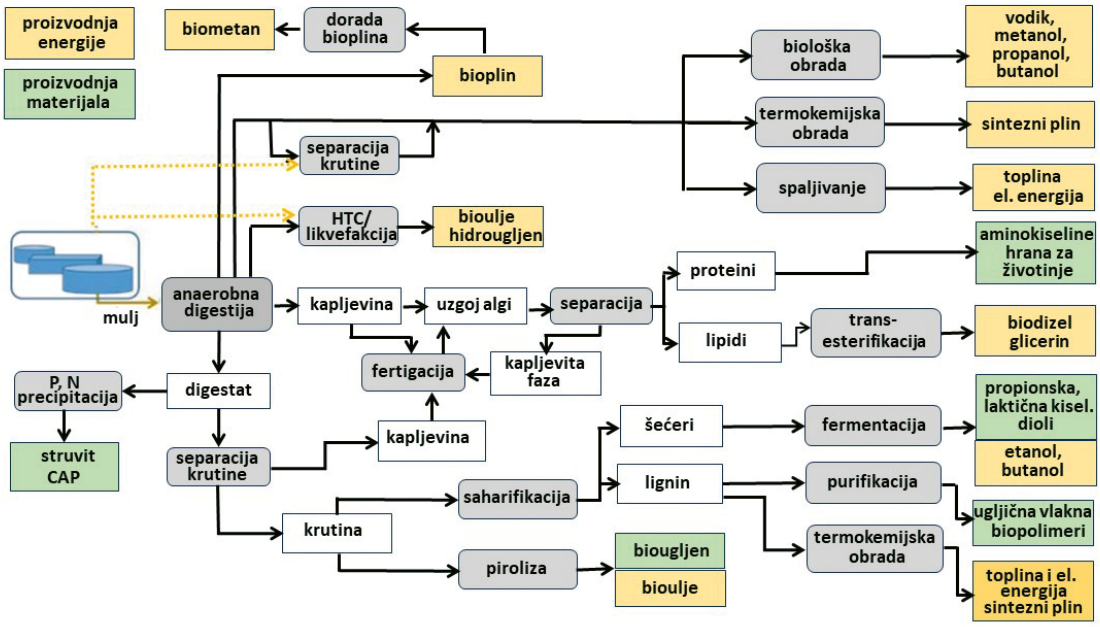
Stoga su u radu prikazani rezultati istraživanja u kojima su korišteni različiti biokemijski (anaerobna digestija) i termokemijski (spaljivanje, piroliza i rasplinjavanje) procesi pretvorbe mulja kao i tehnologije kojima se oporavlja energija iz mulja te se na taj način smanjuju operativni troškovi uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV) i onečišćenje okoliša. Nadalje, detaljno su opisane značajke različitih tehnoloških postupaka energetske oporabe mulja te su navedene njihove prednosti i nedostaci, kao i podaci o njihovoj učinkovitosti, izvedivosti te trenutnom statusu. Također su prikazani podaci o tehno-ekonomskoj i socio-ekološkoj procjeni nekih od tih procesa. Oni pomažu u proizvodnji okolišno prihvatljivih produkata, smanjuju ovisnost o neobnovljivim resursima, smanjuju rizik za ljudsko zdravlje i onečišćenje okoliša te otvaraju put za održivo upravljanje muljem koje je ekološki prihvatljivo, ekonomski izvedivo i društveno prihvatljivo.

Ključne riječi: mulj, anaerobna digestija, spaljivanje, piroliza, rasplinjavanje

1. UVOD

Trend izgradnje uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV) te posljedično stvaranje sve većih količina mulja i dalje predstavlja nerješiv ekološki i gospodarski problem diljem svijeta. Najveći proizvođači mulja su Indija, Kina, SAD i Europa s godišnjom proizvodnjom između 11 i 62 milijuna tona suhe tvari (MT s.t.) mulja (Seiple i dr. 2017; Wei i dr. 2020; Singh i dr. 2020). Prema statističkim podacima Eurostata u 2021. godini u EU-u je proizvedeno oko 11,5 MT s.t. mulja pri čemu su glavni načini njegovog zbrinjavanja: upotreba u poljoprivredi (38 %), spaljivanje (29 %), odlaganje na nepoljoprivrednim površinama (11 %) i odlagalištima otpada (11 %) te neki drugi način zbrinjavanja (11 %) (Eurostat 2023). U Republici Hrvatskoj količina ovog otpadnog materijala s UPOV-a je u 2021. godini iznosila 26.750 T s.t. mulja što je manje od 0,25 % mulja generiranog u EU-u. Od ukupne količine mulja, oko 2 % je iskorišteno u poljoprivredi i kao poboljšivač tla na zelenim površinama, dok su ostale količine uglavnom privremeno uskladištene na lokacijama samih uređaja za pročišćavanje otpadnih voda i/ili lokacijama tvrtki koje su ovlaštene za gospodarenje otpadom, a manjim dijelom odložene na odlagalištima otpada (NN 1/2022.). S ciljem zadovoljenja strogih zahtjeva EU-a vezanih uz pročišćavanje otpadnih voda, procjenjuje se da će se u narednom desetljeću s daljnjom izgradnjom i dogradnjom UPOV-a u RH kao i povećanjem opterećenja aglomeracija ta količina mulja utrostručiti (MINGOR 2021).

Spomenuti procesi zbrinjavanja mulja predstavljaju značaju zdravstvenu i ekološku opasnost. Ona uključuje



Slika 1: Mogući koncept biorafinerije za proizvodnju materijala i energije iz mulja (modificirano prema Capodagllio 2023).

kontaminaciju zemljišta teškim metalima, organskim zagađivačima ili patogenima (Latosińska i dr. 2021; Koyuncu 2022; Major i dr. 2020), porasta antibiotske otpornosti gena u zemlji (Han i dr. 2022), emisije stakleničkih plinova (Xu i dr. 2021), onečišćenje zraka (Liang i dr. 2021) te acidifikaciju i eutrofikaciju ekosustava (Zhao i dr. 2015). Zbog sve strožih europskih propisa o korištenju mulja u poljoprivredi (Direktiva 86/278/EZ), odlaganju na odlagalište otpada (Direktiva 99/31/EZ), spaljivanju otpada (Direktiva 2000/76/EZ) i Direktive o otpadu (2018/851/EZ) te visokih troškova obrade i zbrinjavanja mulja (koji iznose između 50 i 65 % ukupnih troškova poslovanja UPOV sustava), bolje gospodarenje ovim otpadnim materijalom postaje problem koji treba riješiti u skladu s principima hijerarhije otpada i kružnog gospodarstva. Time bi se nadvladali problemi vezani uz zaštitu okoliša te istodobno proizvela energija i drugi vrijedni resursi (Raheem i dr. 2018; Bora i dr. 2020; Wísniowska i Kowalczyk 2020; Bubalo i dr. 2021; Núñez i dr. 2022; Zrnčević 2022; Ferrentino i dr. 2023).

Mulj koji se generira na UPOV-u nastaje kao nusprodukt akumulacije krute tvari tijekom fizikalnih, bioloških i kemijskih procesa pročišćavanja otpadnih voda. Složenog je sastava i predstavlja mješavinu mikroorganizama, nerazgrađenih organskih tvari poput papira, biljnih ostataka, ulja, fekalnih i anorganskih tvari te vlage (Tyagi i Lo 2013). Također sadržava anorganske spojeve (Si, Al, Ca i Mg), patogene i druge mikrobiološke zagađivače te brojne toksične elemente i spojeve poput teških metala (Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Cd i As), dioksina, pesticida, nanomaterijala te preko 70 emergentnih zagađivača. Oni uključuju farmaceutike i proizvode za osobnu njegu, hormone i endokrine disruptore, policikličke aromatske ugljikovodike i alkilfenole s rasponom koncentracija od < 1 mg do nekoliko g po kg mulja (Hennebert i dr. 2017; Li i dr. 2019; Castro i dr. 2021; Sellier i dr. 2022; Mazzeo i dr. 2023). Konačne značajke proizvedenog mulja ovise o sastavu i tipu ulazne otpadne vode koja značajno ovisi o geografskom položaju, priključenosti i navikama stanovništva, kao i o priključku i vrstama industrijskih i drugih djelatnosti te o stupnju pročišćavanja vode.

Mulj nastao pročišćavanjem otpadnih voda sadrži oko 60 % s.t. biorazgradivog netoksičnog organskog ugljika te manje količine dušika, fosfora i sumpora. Organski dio mulja uglavnom se sastoji od izvanstaničnih polimernih tvari (EPS, engl. Extracellular Polymeric Substances) koje nastaju razaranjem stanica mikroorganizama, lučenjem, ispuštanjem materijala sa staničnih površina i apsorpcijom tvari iz okoliša. Te se tvari sastoje od makromolekula proteina i polisaharida te manjih količina nukleinskih kiselina, huminskih tvari i lipida koje čine i do 80 % ukupne mase EPS-a (Capodagllio 2023). Udio hlapivih organskih spojeva (VOC, engl. Volatile Organic Compounds) iznosi 21 - 48 %, od čega lako razgradivi spojevi čine 50 % u primarnom mulju (PM) i 25 % u sekundarnom mulju (SM), dok teško razgradivi spojevi čine 30 % u PM-u i 55 % u SM-u (Tyagi i Lo 2013). Zahvaljujući značajnom sadržaju hlapivih organskih spojeva, količina energije u suhom mulju varira između između 9 i 23 MJ kg^{-1} , što je ekvivalentno vrijednosti od 2,52 – 6,44 kWh električne energije po kg mulja (Rathika i dr. 2023).

Zbog visokog sadržaja vrijednih organskih i anorganskih tvari, mulj nije bezvrijedan materijal te se može smatrati potencijalnom sekundarnom sirovinom za proizvodnju energije (npr. bioplina, sintezni plina, bio ulja, biodizela) te različitih bioprodukata (poput aminokiselina, proteina, kratkolančanih masnih kiselina, enzima, biopolimera i biopesticida), transformirajući

UPOV u biorafineriju (Zhang i dr. 2018; Cecconet i Capodaglio 2022). Kako je prikazano na slici 1, integracijom različitih procesa u biorafinerijski sustav (ključni instrument za prijelaz s linearne na kružnu bioekonomiju), mulj se može oporaviti u širokom spektru tržišno vrijednih bioproizvoda (hrana, hrana za životinje, kemikalije) i bioenergije (IEA 2019). Neki od prikazanih procesa dio su tradicionalnih postupaka koji se godinama koriste za gospodarenje muljem.

Primjerice, anaerobna digestija (biokemijski proces) kojom se stabilizira aktivni mulj i proizvodi bioplin je najraniji primjer oporavka resursa te se prema definiciji može smatrati dijelom biorafinerijskog sustava (Millati i dr. 2023). Termokemijski procesi poput spaljivanja, pirolize ili rasplinjavanja kojima se iz mulja oporavlja energija također su dio biorafinerijskog sustava (Werle i Sobek 2019; Hu i dr. 2021; Bora i dr. 2020; Gao i dr. 2020; Fan i dr. 2022; Wilk i dr. 2022). Najnoviji alternativni pristup biorafineriji mulja usmjeren je na direktni oporavak specifičnih komponenti biomase, poput primjerice organskih kiselina i/ili alkohola te industrijski relevantnih molekula poput proteina, polihidroksi kiselina (PHAs) i hlapivih masnih kiselina (VFAs) (Wu i dr. 2020; Liu i Smith 2021; Sukphun i dr. 2021; Núñez i dr. 2022). Može se zaključiti da je valorizacija mulja u sklopu koncepta biorafinerije primjer održivog razvoja te predstavlja moguće rješenje za adekvatno gospodarenje ovim otpadnim materijalom (Menzel i dr. 2020; Vaithyanathan i Cabana 2021; Cecconet i Capodaglio 2022).

Stoga je cilj ovog rada istražiti dostupnu literaturu vezanu uz energetsku valorizaciju mulja te prikazati rezultate istraživanja u kojima su korišteni različiti procesi konverzije mulja kao i tehnologije kojima se oporavlja energija iz mulja.

2. OPORAVAK ENERGIJE IZ MULJA

2.1. Biokemijska konverzija mulja

Anaerobna digestija (AD) mulja globalno je prihvaćena kao zrela i učinkovita tehnologija za stabilizaciju mulja čime se smanjuje njegova masa, minimizira emisija stakleničkih plinova te proizvodi energija iz bioplina koji predstavlja smjesu metana (55 - 75 vol %), ugljičnog dioksida (25 - 45 vol %) te manjih količina drugih plinova kao što su vodik, dušik, vlaga, vodikov sulfid itd. Ovisno o količini metana kalorijska vrijednost bioplina kreće se od 13 do 21 MJ kg^{-1} mulja (Ghimire i dr. 2021). U Europi se AD mulja provodi u oko 18.000 UPOV-a u kojima je u 2018. godini proizvedeno približno 14 % obnovljive energije te je prema izračunu Europskog udruženja za bioplin smanjena emisija stakleničkih plinova za 10 – 13 % (Mitraka i dr. 2022).

Bioplin kao glavni produkt anaerobne digestije uglavnom se koristi za proizvodnju toplinske i električne energije, dok se u nekim slučajevima nadograđuje (engl. upgrading) do biometana te koristi kao gorivo za vozila (umjesto fosilnih goriva), čime se smanjuje emisija stakleničkih plinova. Također može poslužiti i kao sirovina za proizvodnju alternativnih goriva poput metanola i sintetskog plina (Zain i Mohamed 2018; Pavičić i dr. 2022). Sekundarni proizvod ovog procesa, čvrsti i tekući ostatak nakon digestije (digestat) može se uz odgovarajuću obradu koristiti primjerice kao gnojivo bogato hranjivim tvarima (tekuća i čvrsta tvar), organski bogat kompost (kruta tvar) i/ili jednostavno kao dodatak tlu (kruta tvar) za poboljšanje njegovih fizikalnih značajki poput hidrauličke vodljivosti, nasipne težine i kapaciteta zadržavanja vlage (Sharmeen i dr. 2022).

Na proces anaerobne razgradnje i proizvodnju bioplina utječe čitav niz čimbenika od kojih su najznačajniji sastav mulja, temperatura, pH-vrijednost, miješanje, brzina unosa organske tvari u reaktor i hidrauličko vrijeme zadržavanja (Rajagopal i dr. 2019). Nedostatak AD procesa je dugo vrijeme zadržavanja mulja u digestoru (20 – 30 d) te slaba biorazgradnja organske tvari prisutne u mulju (30 – 40 %). Kako bi se povećala učinkovitost procesa koriste se različiti fizikalni, kemijski ili biološki procesi predobrade mulja pojedinačno ili u kombinaciji koji uzrokuju liziranje stanica (Zrnčević 2024). 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 veće iskorištenje na bioplinu/CH_4 (tablica 1).

Na tržištu postoji nekoliko tehnologija poput sustava Cambi (termički), BioThelyss (termički), MicroSludge™ (fizikalno-kemijski), Sonix™ (ultrazvučni) i Lysatec GmbH (mehanički) koji se uspješno koriste za predobradu mulja prije njegovog ulaska u anaerobni reaktor (Kepp i dr. 2000; Kruger i Hogan 2005; Stephenson i dr. 2005; Zrnčević 2024). Nakon provedene predobrade mulja anaerobna se digestija može provoditi u jednom ili dva stupnja pri psihrofilnim (< 20 °C), mezofilnim (~ 30 °C) ili termofilnim (~50 °C) uvjetima, kao suhi (TS < 12 %) ili mokri proces (TS > 20 %) u različitim tipovima reaktora koji mogu biti šaržni ili kontinuirani, s miješanjem ili bez miješanja (Hidaka i dr. 2022; Wang i dr. 2023). Trenutno je UASB (engl. Upflow Anaerobic Sludge Blanket) reaktor najčešće korištena konfiguracija za anaerobnu digestiju ovog otpadnog materijala. Specifična struktura biomase (spontano stvaranje granuliranih aglomerata anaerobnih mikroorganizama) i dizajn reaktora omogućavaju neovisno podešavanje starosti mulja (SRT - engl. Solid Retention Time) i hidrauličkog vremena zadržavanja (HRT - engl. Hydraulic Retention Time) što rezultira učinkovitom degradacijom mulja te proizvodnjom bioplina s velikim udjelom metana (Tassew i dr. 2019; Cecconet i dr. 2022). Unatoč znatnim prednostima, postoje i neki nedostaci ovakvog tipa reaktora, poput primjerice male brzine stvaranja i rasta granula biomase (dugo razdoblje pokretanja procesa), stvaranja pjene unutar GLS separatora koji se nalazi na vrhu reaktora te gubitka hlapivih suspendiranih krutina u efluentu.

Tablica 1: Anaerobna digestija mulja - utjecaj procesa predobrade na proizvodnju bioplina i smanjenje mulja

Vrsta mulja	Uvjeti predobrade	Uvjeti AD	Opažanje	Literatura
aktivni mulj (5 % TS)	kiselinska predobrada 8,75 cm^3 HCl kg^{-1} st., pH = 2	lab. polukontinuirani reaktor, HRT = 12 d, T = 35 °C	proizvodnja CH_4 veća za 14 %; vrijeme digestije smanjeno s 21 na 13 d; za odvodnjavanje mulja potrebno 40 % manje kationskog polimera	Devlin i dr. 2011
aktivni mulj (19 g TS dm^{-3}, 11 g VSS dm^{-3})	mehanokemijska predobrada 0.04 mol NaOH dm^{-3}, pH = 12, t = 30 min, VTH: p = 60 MPa	lab. šaržni reaktor, T = 35 °C, t = 49 d	smanjenje VS veće za 41 %, a t-KPK za 41 %; proizvodnja bioplina veća za 47 %; udio CH_4 u bioplinu veći za 107 %	Fang i dr 2014
odvodnjeni mulj	termička predobrada, T = 120 – 150 °C, t = 15 – 18 min	lab. šaržni reaktor, T = 37 °C, SRT = 28 d	iskorištenje na bioplinu veće za 6,3 – 16,5 %; smanjenje SRT na 12 – 14 d	Xue i dr. 2015
aktivni mulj (80 % vlage, 18 % TS)	termokemijska predobrada 24 mg NaOH g^{-1}TS, T = 135 °C	lab. šaržni reaktor, T = 37 °C, t = 30 d	smanjenje t-KPK veće za 41 %; udio CH_4 u bioplinu veći za 53 %	Guo i dr. 2017
aktivni mulj	predobrada lužinom pH = 12 (NaOH), T = 28 °C, t = 48 h	lab. šaržni reaktor, T = 35 °C, t = 21 d	smanjenje TDS veće za 17,4 %, smanjenje KPK za 2,4 %; proizvodnja bioplina iznosila je 64 Ncm^3g^{-1}VSS	Da Silva Lopes i dr. 2019
aktivni mulj	ultrazvučna predobrada E_s = 57 kJ g^{-1}TS, I = 0,73 W cm^{-3}, t = 15 s	lab. šaržni reaktor, T = 35 °C, t = 30 d	smanjenje VS veće za 2 %, a iskorištenja na bioplinu za 28 %	Çelebi i dr. 2020
70 % primarnog + 30 % aktivnog mulja	aerobna predobrada T = 38 °C, t = 40 h, aeracija = 0,2 vvm	lab. CSTR reaktor, T = 38 °C, HRT = 24 d	smanjenje VSS veće za 36,4 %, a KPK za 65 %; udio CH_4 u bioplinu veći za 221 %	Rashvanlou i dr. 2020
aktivni mulj	predobrada ozonom 0,5 mmol O_3 g^{-1}VS, t = 30min, T =25 °C	lab. šaržni reaktor, T = 35 °C t = 30 d	smanjenje KPK veće za 43 %; proizvodnja bioplina veća za 27 % ; udio CH_4 u bioplinu veći za 51 %	He i dr. 2021
aktivni mulj (13 % TS)	anaerobna predobrada T = 45 °C, SRT = 2,5 d	pilotni šaržni reaktor, T = 35 °C, SRT = 7,5 d	smanjenje VS veće za 58 %, a KPK za 74 %; udio CH_4 u bioplinu veći za 63 %; potpuna destrukcija patogena.	Mohd i dr. 2021
miješani mulj (16 % s.t.)	termička predobrada (Cambi™), T =165 °C, p = 0,6 MPa	puno mjerilo šaržni reaktor T = 43 °C, t = 19 d	godišnja proizvodnja BP – 3.276.497 Nm^3 prosječne kalorijske vrijednosti 23.021 kJ $N^{-1}m^{-3}$, koji je sadržavao 64,29 % CH_4; smanjenje proizvodnje mulja 65,80 %; BP je 100 % pokrivao potrebe za toplinskom energijom UPOV-a	Mukawa i dr. 2022

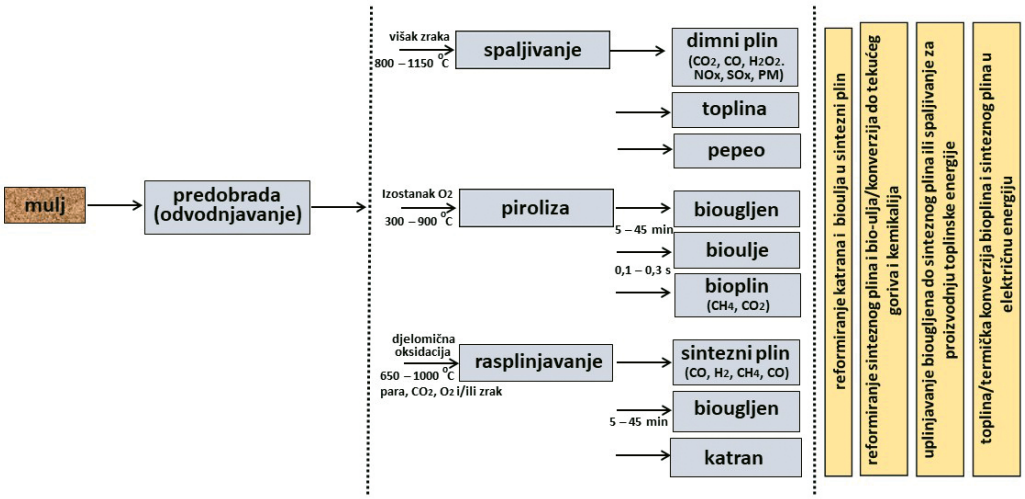
Napomena: BP – bioplin, CSTR - protočni kotlasti reaktor, *Es* – specifična energija ultrazvuka, HRT – hidrauličko vrijeme zadržavanja, *I* – jakost zračenja, KPK- kemijska potrošnja kisika, SRT -vrijeme zadržavanja mulja, *t* – vrijeme, *T* – temperatura, TS - ukupna čvrsta tvar: VS – hlapive tvari; VSS - hlapive suspendirane tvari, VTH – visokotlačna homogenizacija

2.2. Termokemijska konverzija mulja

Termokemijski procesi konverzije mulja poput spaljivanja, pirolize i rasplinjavanja predstavljaju napredni pristup upravljanja ovim otpadnim materijalom zbog mogućnosti povrata energije, destrukcije patogena, smanjenja emisije CO_2 te značajnog smanjenja mase i volumena mulja (Bora i dr. 2020; Gao i dr. 2020; Main i dr. 2021; Durak 2023). Glavne probleme vezane uz termokemijske procese obrade mulja čine visoki troškovi investicije, velika količina energije potrebna za postizanje visokih temperatura te potreba za skupom opremom kako bi se spriječilo onečišćenje zraka. Međutim, brza kontrolirana razgradnja (konverzija ≥ 80 %) organskih tvari u inertnoj, djelomično oksidirajućoj ili oksidirajućoj atmosferi te kratko vrijeme reakcije (od nekoliko sekundi do nekoliko minuta) neke su od glavnih prednosti ovih procesa. Izbor odgovarajućeg procesa uglavnom ovisi o tipu i kakvoći mulja, željenom obliku ciljanog produkta, lokalnim emisijskim standardima te ekonomskim aspektima (Oladejo i dr. 2019). Na slici 2 prikazani su putevi termokemijske konverzije mulja do sintetskog plina, tekućeg goriva, kemikalija, topline i/ili električne energije.

obrada dimnih plinova učinkovita). Pepeo koji nastaje spaljivanjem, uz fosfor sadrži i znatne količine teških metala te se kao takav, bez njihova izdvajanja, ne bi smio koristiti u poljoprivredne svrhe. Stoga su predložene različite kemijske (ekstrakcija kiselinama, lužinama i kelatnim sredstvima), mikrobiološke (bioekstrakcija, bioadsorpcija) te bioelektrokemijske metode. Cilj ovih metoda je dobiti pepeo s velikim sadržajem fosfora i malim sadržajem teških metala, podesan kao gnojivo (Aragón-Briceño i dr. 2021; Fang i dr. 2021; Galey i dr. 2022; Kasina i Jarosz, 2023).

Spaljivanje se odvija u različitim pećima (na rešetki, u rotacionoj peći ili uzvitlanom sloju) pri čemu se najčešće koristi reaktor s izgaranjem u uzvitlanom sloju (Thermylis™,HTFB, Degrémont) zbog jednostavnosti izvedbe, jednolikog grijanja, male koncentracije zagađivača u dimnom plinu (CO i NO_x ≤ 50 %, CO_2 ≤ 50 %), kratkog vremena zadržavanja (nekoliko sekundi) te velike učinkovitosti spaljivanja (Batistella i dr. 2015; Vatachi 2019). Prije postupka, mulj je potrebno odvodniti/osušiti (sadržaj vlage < 50 tež. %) što je izuzetno važno za uspješan proces spaljivanja. Vodu je moguće ukloniti u peći za spaljivanje, ali su troškovi



Slika 2: Moguće rute termokemijske konverzije mulja u energiju (modificirano prema Tyagi i Lo 2013; Oladejo i dr. 2018).

2.2.1. Spaljivanje mulja

Spaljivanje mulja je najstariji (prva spalionica mulja instalirana je 1930. godine) i trenutačno najprimjenjivaniji termokemijski proces. Diljem svijeta instalirane su stotine spalionica mulja od kojih većina proizvodi energiju u obliku topline (para) ili el. energije (USEPA 2022; Jadlovec i dr. 2023). Procesom koji se provodi pri atmosferskom tlaku i temperaturama od 800 do 1150 °C, dolazi do oksidacije organskih tvari prisutnih u mulju, primarno u ugljični dioksid, vodenu paru, sumporni dioksid i pepeo. Na taj se način smanjuje masa mulja za približno 70 %, a volumen za čak 90 %, uništavaju se toksične organske tvari i patogeni te eliminiraju neugodni mirisi (pod uvjetom da je

znatno veći nego kad se voda prvo ukloni mehaničkim postupkom. Vrsta mulja i postupak dehidriranja mulja određuju količinu vode i samu kalorijsku vrijednost mulja. Pritom kalorijska vrijednost mulja mora biti veća od količine topline koja je potrebna za grijanje i isparavanje vode kako bi spaljivanje teklo neovisno o dodatku goriva (Gao i dr. 2020).

Studije vezane uz spaljivanje mulja uglavnom su usmjerene na optimizaciju reakcijskih parametara, korištenje katalizatora te miješanje s drugim gorivima poput ugljena ili biomase kako bi se poboljšala učinkovitost i postiglo potpuno izgaranje (Kijo-Kleczkowska i dr. 2016; Huang i dr. 2018; Wielinsky i dr. 2018; Pio i dr. 2020; Fedrov i dr. 2021; He i dr. 2023).

Tablica 2: Spaljivanje i kospaljivanje mulja

Vrsta mulja	Reaktor/uvjeti spaljivanja	Opažanja	Literatura
suhi mulj (10 ~ 35 mm)	pilotni reaktor s kružnim uzvitlanim slojem T = 800 °C, Q_{mulja} = 13 kg h^{-1} (21 - 45 % O_2 u CO_2)	gorive tvari u pepelu s dna peći manje od 1 %, a u letećem pepelu 2 – 4,5 %; učinkovitost spaljivanja 95 – 99 %; s porastom konc. O_2 konc. SO_x se proporcionalno smanjuje, a konc. NO_x raste	Sung i dr. 2014
suhi digestirani mulj (peleti)	reaktor s uzvitlanim slojem (puno mjerilo), T = 850 °C, t_Z = 5 s	glavni elementi u pepelu (%): Al (4.3) Ca (14.4), Fe (9.2) K (1.5), Mg (1.6), Na (0.5), P (10.3), S (1); koncentracija P u pepelu i koksu visoka – potencijalno gnojivo	Thomsen i dr. 2017
suhi mulj (50 – 450 µm)	lab. horizontalni cijevni reaktor (peć), T = 600 – 1000 °C , t = 10 min (zrak)	uklanjanje 26 % vlage iz mulja rezultira višom H_d (37 %) i sprječava nepotpuno izgaranje; u dimnom plinu ~ 20 % manje NO_x i 17,5 % CO	Hao i dr. 2018
dehidrirani mulj (200 – 400 µm)	lab. reaktor s izgaranjem u petlji, T = 850 - 950 °C, t = 15 min (5 vol. % O_2 u N_2)	velika količina P (66 – 69 %) u letećem pepelu; velika količina P utječe na aktivnost hematita kao nosača kisika; Ca i Fe u pepelu pospješuju redukcijsku moć hematita	Niu i Shen 2018
suhi mulj + ugljen	TGA, T = 900 °C, 20 °C min^{-1} (80 cm^3 min^{-1} N_2/O_2). 5% kat. (CaO, CeO_2, MnO_2 i Fe_2O_3)	više od 10 % ugljena u smjesi smanjuje učinkovitost spaljivanja; dodatak katalizatora smanjuje energiju aktivacije potrebnu za reakcije spaljivanja; između katalizatora Fe_2O_3 je optimalna opcija za katalitičko spaljivanje smjese	Wang i dr. 2018
suhi mulj + peleti drva	pilotni reaktor s kružnim uzvitlanim slojem T = 800 °C, 0 – 70 % peleta u mulju (21 - 30 % O_2 u CO_2)	učinkovitost spaljivanja najveća pri 30 % peleta u mulju, 25 % O_2 u CO_2 i recirkulaciji plina 60 %; emisija CO = 0,91 %, a NO = 14 ppm	Sung i dr. 2018
suhi mulj (1 – 2,8 mm)	lab. reaktor s uzvitlanim slojem, T = 800 °C, Q_{mulja} = 0,48 – 0,72 kg h^{-1} (zrak, λ = 1,3 – 1,5)	s viškom zraka smanjuje se koncentracija SO_2 i NO_x u dimnom plinu: optimalne performanse izgaranja i emisija pri Q_{mulja} = 0,72 kg h^{-1} i 50 %-tnom višku zraka; učinkovitost spaljivanja 99,6 %.	Vamvuka i dr. 2019
dehidrirani mulj	lab. muflna peć, T = 550 -1100 °C,, v_Z = 15 °C min^{-1}, t_Z = 2 h, ekstrakcija P i TM s HCl, H_2SO_4; NaOH	temp., spaljivanja utječe na mineraloški sastav pepela; ekstrakcija P s NaOH opada s porastom temp. spaljivanja budući da se smanjuje udio P u Al/Fe fosfatu; max. učinak ekstrakcije s kiselinama pri 850 °C (86 %); ekstrakcija TM opada s porastom temp. spaljivanja i najmanja je pri 1000 °	Luyckx i Van Caneghem 2021
dehidrirani mulj + pamučna slama i kukuruzovina	TGA, T = 1000 °C, v_Z = 20 °C min^{-1} (zrak)	spaljivanjem 60 % mulja i 40 % slame ili kukuruzovine E_a smanjena za 12,47 kJ mol^{-1}odnosno 5,58 kJ mol^{-1}; konc. SO_2 i NO u dimnom plinu opada, a CO raste s porastom količine slame ili kukuruzovine u mulju	Xu i dr. 2024

Napomena: *Ea* – energija aktivacije, Hd – donja ogrjevna vrijednost, *Q* – volumni protok, t_z – vrijeme zadržavanja, *T* – temperatura, TGA – termogravimetrijski analizator, TM – teški metali, vZ - brzina zagrijavanja, λ – višak zraka

Istraživanja su također usmjerena na korištenje pepela kao sirovine za oporavak fosfora te za proizvodnju funkcionalnih materijala poput keramike, opeke, pjenastog betona i dr. (Oladeyo i dr. 2018; Bubalo i dr. 2021; Fournie i dr. 2022; Rutkowska i dr. 2023). U tablici 2 navedeni su noviji podaci o spaljivanju i suspaljivanju mulja.

2.2.2. Piroliza (otplinjavanje) mulja

Piroliza (otplinjavanje) je alternativni postupak termokemijske razgradnje mulja koji se u posljednje vrijeme brzo razvija (Gao i dr. 2020; Liu i dr. 2020; Arazo i dr. 2021). Proces se obično provodi pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 300 do 900 °C bez prisutnosti zraka (koristeći N_2, CO_2 kao inertni plin), a kao rezultat se dobiva mješavina pirolitičkih produkata (bioplin, bioulje i biougljen) visoke energetske vrijednosti. Pirolitički plin predstavlja mješavinu CO, H_2 te manjih količina CO_2, CH_4, H_2O i lakih ugljikovodika, čiji se udio među pirolitičkim produktima kreće između 10 - 35%. Veću je količinu plina moguće postići korištenjem tzv. flash metode. Može se koristiti za proizvodnju pare, odnosno električne i toplinske energije. Kondenzacijom pirolitičkog plina nastaje bioulje čija kalorijska vrijednost iznosi ~ 33 MJ kg^{-1}, a može se koristiti kao gorivo ili sirovina za proizvodnju različitih kemikalija. Međutim, bioulje dobiveno pirolizom mulja sadrži relativno mnogo vlage (> 23 %) i veliki udio organskih spojeva koji sadrže kisik (~ 33 %) što doprinosi smanjenju kakvoće i vrijednosti ulja kao goriva. Čvrsti ostatak, biougljen (engl. biochar) sastoji se od elementarnog ugljika (80 %) te drugih nutrijenata poput K, P, Ca, Mg, a njegov prinos, ovisno o tipu pirolize, najčešće iznosi od 10 - 30 %. S obzirom na to da biougljen može sadržavati teške metale, prije mogućeg korištenja potrebno ih je ukloniti. Biougljen se može koristiti za proizvodnju aktivnog ugljena, kao gorivo, gnojivo, adsorbens, katalizator itd. (Rangabhashiyam i dr. 2022; Jha i dr. 2023). Primjena biougljena u tlu može doprinijeti očuvanju ugljika na duže razdoblje s ciljem smanjenja stakleničkih plinova. Osim uklanjanja ugljika, biougljen u tlu smanjuje emisije i drugih glavnih stakleničkih plinova, kao što su N_2O i CH_4 (Li i Tasnady 2023).

Radna temperatura, brzina zagrijavanja, vrijeme zadržavanja mulja u reaktoru te značajke mulja uvelike utječu na kakvoću i sadržaj energije pirolitičkih produkata (Wincell i dr. 2022; Durak 2023). Tako primjerice, dugo vrijeme zadržavanja mulja u reaktoru pri niskoj temperaturi i polaganoj brzini zagrijavanja pospješuje proizvodnju biougljena, dok kratko ili dugo vrijeme zadržavanja pri visokoj temperaturi pospješuje nastajanje kapljevitih odnosno plinovitih produkata (Oladejo i dr. 2018). Tijekom pirolize mulja moguća je upotreba katalizatora (zeoliti, oksidi metala, anorganske soli, mezoporozni SiO_2, i tvari bazirane na ugljiku) koji pospješuju kemijske reakcije te snižavaju temperaturu odvijanja procesa pri čemu se smanjuje utrošak energije te proizvode željeni produkti bolje kakvoće (Gao i dr. 2020; Han i dr. 2021). Reaktor s uzvitlanim slojem najpopularnija je konfiguracija reaktora koji se koristi za pirolizu mulja zbog jednostavne izvedbe i rada, mogućnosti povećanja (prijenosa na veće mjerilo) te velike učinkovitosti prijenosa topline između nositelja topline i čestica mulja (Arazo i dr. 2017; Soria-Verdugo i dr. 2017; Cai i dr. 2018). Kako bi proces bio učinkovit, prije pirolize mulj je potrebno osušiti. Stoga mnoga pirolitička postrojenja kombiniraju uređaje za prethodno sušenje mulja sa sustavom za povrat topline koji prenosi toplinu nastalu reakcijom do uređaja za sušenje. Ovakva kombinacija je energetski samodostatna jer je energija oporavljena iz pirolitičkog plina dovoljna za sušenje mulja. Kako nije potrebno dodatno gorivo, sustav može raditi gotovo potpuno autonomno, odnosno bez korištenja fosilnih goriva čime se izbjegava emisija fosilnog CO_2 (EBI 2023).

Iako je zbog visoke cijene broj demonstracijskih (8) i komercijalnih postrojenja (9) u kojima se provodi pirolitička razgradnja mulja relativno mali, konstantno usavršavanje procesa i poboljšanje njegove energetske učinkovitosti dovode do novih rješenja. Na tržištu tako postoje dokazane tehnologije, poput sustava Eisnmann Pyrobuster™, Greenlife SlurryCarb™ i EnerSludge™, koje se uspješno koriste samostalno ili u sklopu UPOV-a za razgradnju ovog otpadnog materijala (Bolin 2001; Bień 2019). Komercijalna postrojenja trenutno su u pogonu u Njemačkoj, Češkoj i Danskoj dok demonstracijska postrojenja uspješno rade u Švedskoj, Njemačkoj, Italiji i SAD-u (EBI 2023.).

U tablici 3 prikazani su noviji rezultati istraživanja u kojima je ispitan utjecaj procesnih parametara, dodatak katalizatora, vrste mulja te tipa reaktora na raspodjelu i iskorištenje pirolitičkih produkata.

2.2.3. Rasplinjavanje (gasifikacija) mulja

Rasplinjavanje (gasifikacija) je proces oporabe mulja s ciljem dobivanja sintetskog plina koji se uglavnom sastoji od CO i H_2 onečišćenih s malim količinama CO_2, N_2, CH_4 i O_2. Proizvedeni plin (čija se kalorijska vrijednost kreće od 5 do 20 MJ m^{-3}) može se spaljivati, iskoristiti u postrojenjima za kogeneraciju ili upotrijebiti za sintezu različitih tekućih ugljikovodika nekom varijantom Fischer-Tropschovog postupka (Gruber i dr. 2021; Carotenuto i dr. 2023). Kako bi rasplinjavanje bilo učinkovito, prije ulaska u reaktor mulj je potrebno osušiti. Idealan sadržaj čvrste tvari u mulju prije ulaska u reaktor iznosi od 60 do 70 %. Proces se provodi u reaktoru s nestehiometrijskom količinom kisika pri temperaturi iznad 650 °C te atmosferskom ili neznatno povišenom tlaku u kojem se mulj razgrađuje u struji zraka, pare, ugljičnog dioksida ili kisika (Bora i dr. 2020; Migliacci i dr. 2021; Durak 2023). Pritom temperatura, medij za rasplinjavanje, omjer ekvivalencije (ER = zrak : krutina), vrijeme boravka i brzina zagrijavanja mulja predstavljaju bitne parametre koji utječu na kalorijsku vrijednost i sastav proizvedenog plina kao i na nastajanje nusprodukata reakcije poput katrana,

Tablica 3: Piroliza mulja

Vrsta mulja	Reaktor/uvjeti pirolize	Opažanja	Literatura
suhi digestirani mulj (0,5 – 3 mm)	lab. konusni reaktor, T = 450, 500 i 600 °C, t_Z < 100 ms (brza piroliza)	iskorištenje na BU: 4,8; 48,5 i 45,4 wt. % pri 450, 500 i 600 °C; maksimalno pri 500 °C zbog kratkog t_z i izostanka sekundarnih reakcija krekiranja; iskorištenje na BK i BU najviše pri 450 odnosno 600 °C;	Alvarez i dr. 2016
suhi mulj + DG (50 : 50)	lab. šaržni reaktor (atmosfera N_2), T = 524 °C, p = 1 x 10^5Pa	iskorištenje na BU 58 %, na BP 14 %, a na BK 28 %	Ruiz-Gómez i dr. 2017
suhi mulj (1 mm)	lab. reaktor s fiksnim slojem, T = 700 °C, t_Z = 10 min	raspodjela produkata (koks/bioulje/bioplin) = 45/65/29 %; gorive frakcije u pirolitičkom plinu 36 – 54 %; H_d plina = 11,8 – 19,1 MJ m^{-3}	Agar i dr. 2018
dehidrirani mulj	lab. mikrovalni reaktor, P = 700 – 1300 W, T = 1003 °C, Q = 10 cm^3 min^{-1} N_2	iskorištenje na BP i BU raste s porastom ulazne snage zračenja; pri P = 1300 W učinkovitost oporavka energije veća za 5,15 %	Ma i dr. 2018
suhi mulj	lab. reaktor s fiksnim slojem, (atmosfera dušika) T = 400 – 700 °C, v_Z = 20 – 60 °C min^{-1}	porastom temperature raste iskorištenje na BP s 35,8 na 52,4 %, a na BK opada s 30,1 na 7,5 %; s porastom v_Z (s 20 na 60 °C min^{-1}) raste iskorištenje na BP s 46,9 na 49,1 %, a s porastom v_Z (s 20 na 40 °C min^{-1}) raste iskorištenje BU s 45,2 na 46,8, a daljnjim porastom v_Z se ne mijenja	Sashrahi i dr. 2018
suhi digestirani mulj (0,5 – 2 mm)	lab. reaktor s fiksnim slojem (atmosfera He), T = 400 – 800 °C,	s porastom temp. raste iskorištenje na BP s 2 na 18 %, a BK pada s 62 na 48 %; glavne komponente bioplina su CO_2, CO, H_2 i CH_4 (> 90 %)	Moško i dr. 2020
suhi mulj + otpadno ulje	lab. cijevni reaktor, T = 450 – 650 °C, t_Z = 45 – 65 min	s porastom temp. raste iskorištenje na BU s 7 na 13 %, na NKP s 9 na 13, dok iskorištenje na BU opada sa 72 na 67 %	Shah i dr. 2020
suhi mulj (5 – 10 mm)	lab. reaktor s fiksnim slojem, T = 250 – 700 °C, t_Z = 45 - 120 min	maksimalno iskorištenje na BU (22,4 %), BP (18,9 %) i BK (58,7 %) postignuto pri 500 °C; kinetička istraživanja pokazala su da je E_a = 27,5 kJ mol^{-1}	Ghodke i dr. 2021
suhi mulj (5 mm)	lab. cijevni reaktor, T = 300– 500 °C, t_Z = 45 - 120 min v_Z = 5 – 35 °C min^{-1}	s porastom temp. opada iskorištenje na BK s 85,4 na 54 %, raste iskorištenje na BU s 8,5 na 24,1% i BP s 6,2 na 21,9 %; porastom v_z raste iskorištenje na BU s 13,6 na 18,6 %, a opada na BP s 17 na 11,1 %; porastom t_z smanjuje se iskorištenje na BK s 73 na 66,6 %, raste na BP s 11,6 na 11,7 %, dok je na BU isto ~ 16,3 %	Al-Mrayat i dr. 2022
suhi mulj (5 % vlage)	lab. reaktor s fiksnim slojem T = 500– 850 °C, t_Z = 60 - 180 min (atmosfera N_2)	s porastom temp. i t_Z iskorištenje na BK i BU opada s 59 na 48 % odnosno s 26 na 12 %, a na BP raste s 14 % (500 °C) na 30 % (750 °C) dok sdaljnjim porastom temp, opada; s porastom temp. i t_Z značajno se mijenja elementarni sastav BK; pri 750 °C i t_Z = 2 h dobiva se BK s okolišno stabilnim C i H_g = 12,73 MJ g^{-1}	Halalsheh i dr. 2022

Napomena: BU- bioulje, BK -biougljen, BP-bioplin, DG- digestirana gnojovka, *Ea* – energija aktivacije, H_d – donnja ogrijevna vrijednost, H_g - gornja ogrjevna vrijednost, *P* - snaga zračenja, *p* - tlak *Q* – volumni protok, t_Z – vrijeme zadržavanja, *T* – temperatura v_Z - brzina zagrijavanja

biougljena i/ili pepela (tablica 4). Kako bi se postigla optimalna konverzija mulja u sintetski plin, ER se treba kretati između 0,2 i 0,4. Pri nižim vrijednostima ER-a rasplinjavanje je nepotpuno te nastaju velike količine tekućih (katran) i krutih (ugljen/pepeo) frakcija, dok više vrijednosti ER-a promiču oksidaciju viših frakcija katrana i ugljena do CO_2 i H_2O na račun nastajanja glavnih sastojaka sintetskog plina tj. CO i H_2 (Oladejo i dr. 2020).

Glavni izazovi vezani uz rasplinjavanje mulja odnose se na kemijski sastav samog mulja (vlaga, teški metali, dušik i sumpor), visoki sadržaj anorganskih tvari u mulju koji uzrokuje nastajanje pepela te na potrebu za minimizacijom nastajanja katrana. Visoki sadržaj pepela u mulju ima negativan utjecaj na proces rasplinjavanja, posebice zbog mogućnosti sinteriranja i aglomeriranja pepela te stvaranja klinkera, što dovodi do čestih prekida rada i potrebe za održavanjem reaktora (Campoy i dr. 2014). Stvaranje katrana uzrokuje dva problema: kao prvo, smanjuje nastajanje plinovitih produkata, a njegova kondenzacija dovodi do začepljenja i prljanja uređaja; kao drugo, mora se ukloniti iz sintetskog plina. To se uklanjanje može postići unutar reaktora (optimizacijom procesnih parametara ili korištenjem katalizatora) i/ili poslije rasplinjavanja (čišćenje nakon reakcije korištenjem skrubera). Ovi procesi dovode do povećanja kapitalnih i operativnih troškova procesa, međutim, naknadno čišćenje plina je mnogo skuplje (Shen i dr. 2013). Konačno, veća količina vlage u mulju dovodi do stvaranja katrana, dok visoke koncentracije dušika i sumpora pospješuju nastajanje amonijaka, cijanovodika i vodikovog sulfida, koji su toksični onečišćivači nastali tijekom rasplinjavanja mulja (Hernandez i dr. 2013; Zhang i dr. 2017). Korištenjem različitih katalizatora (nikal, dolomit, zeolit, olivin i aluminijev oksid) te korasplinjavanjem mulja s ugljenom ili biomasom moguće je poboljšati učinkovitost procesa te smanjiti nastajanje nusprodukata (De Andrés i dr. 2011; Mun i dr. 2013; Roche i dr. 2014). Proces je vrlo učinkovit u pogledu oporabe energije i zbog toga zahtijeva dodatnu energiju samo pri pokretanju procesa. Toplina koja se oslobađa tijekom rasplinjavanja koristi se za prethodno sušenje mulja, dok se dobivena električna energija može koristiti za pokrivanje vlastitih energetskih potreba UPOV-a ili plasirati na tržište kroz puštanje u elektroenergetski sustav (Di Fraia i dr. 2021; Carotenuto i dr. 2023).

Središnji dio pogona u procesu rasplinjavanja čini reaktor u kojem se odvijaju složeni kemijski i fizikalni procesi koji uključuju sušenje, pirolizu, djelomičnu oksidaciju i naposljetku redukciju. Kao i kod drugih termokemijskih tehnologija, za rasplinjavanje mulja najčešće se koristi reaktor s uzvitlanim slojem zbog dobrog miješanja čestica mulja, velike dodirne površine između plina i mulja, gotovo ravnomjerne raspodjele temperature u cijelom volumenu sloja, što rezultira visokom učinkovitošću provedbe (Migliaccio i dr. 2021). Zbog nedostatnih podataka o rasplinjavanju mulja, složenosti i teškoća u provedbi procesa te visokih kapitalnih i operativnih troškova, broj postrojenja za rasplinjavanje mulja je relativno mali. Najviše je riječ o oglednim primjercima ili pilot-postrojenjima (Gao i dr. 2020). Međutim, na tržištu postoje tri operativno održiva komercijalna sustava za rasplinjavanje mulja. To su MaxWest postrojenje u Sanfordu (SAD), Sulzle Kopf postrojenje u Mannheimu (Njemačka) te postrojenje Tokyo Bureau of Sewerage u Kiyoseu, Japan (Alix i Fiorante 2016; Bień i Bień 2019).

3. USPOREDBA POSTUPAKA OPORABE ENERGIJE IZ MULJA

Zabrinutost za okoliš i ljudsko zdravlje potaknula je razvoj ekološki prihvatljivijih tehnologija za gospodarenje muljem. Primjerice, izgradnja sustava za oporabu energije iz mulja omogućuje proizvodnju okolišno prihvatljivih proizvoda i smanjuje ovisnost o neobnovljivim resursima te na taj način pridonosi očuvanju prirodnih resursa. Ovi sustavi ujedno smanjuju rizik za ljudsko zdravlje i onečišćenje okoliša. To se postiže potpunom eliminacijom patogena, smanjenjem rizika onečišćenja tla i vode teškim metalima i drugim onečišćenjima povezanim s odlaganjem mulja, kao i smanjenjem emisije stakleničkih plinova koji nastaju izgaranjem konvencionalnih goriva. Na taj se način stvara put za ekološki prihvatljivo, ekonomski izvedivo i društveno prihvatljivo, tj. održivo upravljanje muljem. U tablici 5 prikazane su tehnološke, socio-ekološke i ekonomske procjene nekih od procesa koji se koji se fokusiraju na oporabu energije iz mulja.

Kako se vidi iz tablice 5, niska učinkovitost konverzije, dugo reakcijsko vrijeme te štetni utjecaj digestata na okoliš veliki su nedostaci anaerobne digestije (AD) mulja. Međutim, zbog niskih kapitalnih troškova u usporedbi s ostalim procesima oporabe energije iz mulja te manjka zahtjeva za sušenjem mulja, AD je do danas najčešće korištena tehnologija za proizvodnju energije iz mulja. Kako bi se povećala učinkovitost procesa, koriste se različiti postupci predobrade mulja. Premda procesi predobrade zahtijevaju dodatne investicijske i operativne troškove, prednosti koje se postižu optimizacijom AD procesa mogu smanjiti troškove obrade i zbrinjavanja mulja, dok porast proizvodnje bioplina kao vrijednog energetskog resursa može dovesti do sniženja operativnih troškova procesa. Tako je primjerice, analiza troškova i koristi (engl. cost-benefit analysis) termokemijske predobrade mulja pri optimalnim procesnim uvjetima (T = 70 °C, cNaOH = 0,04 M) pokazala da su zbog porasta proizvodnje bioplina i učinkovitosti odvodnjavanja mulja troškovi energije i odlaganja mulja smanjeni za 22 %, odnosno 27 %, dok su ukupni troškovi manji za 21 % (Nagler i dr. 2018). Prednosti termičke predobrade mulja na UPOV-u Rostock istražene su u radu Tutiana (2023). Dobiveni rezultati pokazuju da je ovisno o količini TS u mulju (4 – 8 %) cijena odlaganja smanjena za 21 – 37 %, ukupni operativni troškovi za 21 – 48 %, a ušteda iznosi između 240.000 i 550.000 eura godišnje. Ugradnja ultrazvučne predobrade mulja na UPOV-u grada Bamberga (220.000 ES) prikazana je u radu Wolffa i dr. (2009). Analiza troškova i dobiti pokazala je da su troškovi ultrazvučne predobrade mulja za 39 % manji od dobiti te da neto višak proizvedene električne energije iznosi oko 893.000 kWh godišnje. Može se zaključiti da se različiti procesi predobrade mulja uvelike razlikuju u instalacijskim i

Tablica 4: Rasplinjavanje mulja

Vrsta mulja	Reaktor/uvjeti rasplinjavanja	Opažanja	Literatura
suhi mulj (7 % vlage, d_{mulja} = 300 – 500 µm)	lab. reaktor s uzvitlanim slojem. T = 800 °C, SR: zrak + para, ER = 0,3, G = 110 – 322 kg h^{-1} m^{-2}, KAT: dolomit	pri višoj G opada iskorištenje na SP, a raste količina katrana, dok se pri nižoj G maksimizira H_2 i CO u produktu; korištenjem KAT raste učinkovitost uklanjanja katrana za ~ 71 %, te raste iskorištenje na H_2 za 20 – 36 %.	Roche i dr. 2014
suhi mulj	lab. reaktor s fiksnim slojem, T = 650 – 850 °C, SR: para (0,2 g min^{-1}), KAT: CaO i Ni- te Fe- impregnirani KAT	bez CaO udio vodika i ukupno iskorištenje na SP rastu s porastom temp; pri nižoj temp. uz CaO zbog krekiranja katrana raste iskorištenje na H_2, dok pri višoj temp. udio H_2 opada a raste udioCO_2; korištenje Me- impregniranog CaO poboljšava se reformiranje CH_4 i konverzija katrana	Chen i dr. 2017
digestirani mulj	3 serijski povezana reaktora: pužni (650 °C), s uzvitlanim slojem (815 °C) i krekiranje katrana (815 °C), SR: predgrijani zrak, ER = 0,3, KAT: aktivni ugljen i Fe- i Ni-impregnirani KAT	korištenjem KAT raste iskorištenje na SP, a opada količina katrana, H_2S i NH_3 u plinu; krekiranjem se učinkovito uklanja katran (26 %) i raste konverzija ugljika (10 %); korištenjem KAT impregniranog s Fe- i Ni- smanjuje se količina H_2S i NH_3 u plinu; porastom vremena rasplinjavanja (~ 8 h) učinkovito se smanjuje količina katrana	Choi i dr. 2018
mulj (79 % vode)	lab. šaržni reaktor, T = 460 °C, p = 27 MPa, t = 6 min, SR: SKV, KAT: K_2CO_3 (0 – 8 %) H_2O_2 (0 – 2,5 %)	s porastom konc. K_2CO_3 raste iskorištenje na H_2 u SP s 20 na 56 % i AP s 82 na 95 %, a opada na OP s 18 na 5 %; uz K_2CO_3 raste GE i CE s 49,8 i 257,3 % na 80,8 i 368, 1 %; uz dodatak H_2O_2 iskorištenje na H_2 brzo opada s 3,37 na 014 mol/kg, a 97 % OP je konvertirano u AP	Gong i dr. 2020
suhi mulj (25 % vlage)	lab. reaktor s fiksnim slojem, T = 700 – 850 °C, SR: predgrijana para (200 °C), Q_{plina} = 2 g min^{-1}	s porastom temp. raste proizvodnja SP s 126,2 na 644,5 dm^3 kg^{-1}mulja, dok konc. H_2 u SP opada s 58,2 na 51,2 %, CH_4 s 11,5 na 7,2 %, CO s 13,7 na 10,9 %, konc. katrana s 9,1 na 0,7 g i pepela 11,9 na 9,7 g, a učinkovitost hladnog plina raste s 11 na 50 %; pri 700 °C iskorištenje na H_2 je najviše i iznosi 29,7 g kg^{-1} suhog mulja	Zaccariello i Mastellone 2020
suhi mulj (10 % vlage, d_{mulja} < 1mm)	lab. reaktor s uzvitlanim slojem, T = 850 °C, ER = 0,1 i 0,2, Q_{plina} = 350 dm^3 h^{-1}, Q_{mulja} = 68 g h^{-1}, SR: predgrijani N_2 s 3 % O_2	s porastom ER (na 0,2) opada proizvodnja katrana za 21,6 %, opada H_2/CO za 31,5 %, a raste CO_2/CO za 16,2 %, što uzrokuje pad H_d za 52,1 %; u pepelu 3,2 % nekonvertiranog ugljika; površina pepela: 32 m^2 g^{-1}	Migliaccio i dr. 2021
digestirani mulj (> 90 tež. % st)	pilotni rotirajući reaktor , T = 900 °C, ER = 0,2 – 0,4 SR: predgrijani zrak (< 200 °C),	proizvedeni SP sadrži 41,5 vol. % H_2, 25,3 vol. % CO, 3,2 vol. % CH_4 i 10, 6 vol.% CO_2.; H_d SP iznosi 8,8 MJ Nm^{-3} koja odgovara 2,45 kWh Nm^{-3}; velika količina H_2 i male količine nečistoća ukazuju na visoku kakvoću SP	Bubalo i dr. 2022
suhi mulj (5 % vlage)	lab. reaktor s fiksnim slojem, T = 720 °C, SR: predgrijani zrak (25 – 250 °C), ER = 0,1 – 0,4, Q_Z = 0,78 – 1,2 g s^{-1}	optimalni procesni parametri dobiveni simulacijom: temp. predgrijanog zraka 150 °C i ER = 0,2; potencijal mulja za proizvodnju toplinske i el. energije iznosi 1,73 $kW_{top.}$ kg^{-1} i 0,82 kW_{el} kg^{-1} mulja; uklonjeno je 0,59 kg CO_2 kg^{-1} suhog mulja	Carotenuto i dr. 2023
suhi mulj (5,6 % vlage)	pilotni reaktor s uzvitlanim slojem, T = 750 °C, SR: predgrijani zrak i zrak + para, Q_{mulja} = 24 – 30 kg h^{-1}, Q_{zraka} = 26 - 28 Nm^3 h^{-1}, Qpare = 6 kg h^{-1}. ER_{zrak} = 0,36, $ER_{zrak+para}$ = 0,42	H_d SP proizvedenog rasplinjavanjem mulja uz zrak iznosila je 4,06 MJ Nm^{-3} , a uz zrak + para 4,11 MJ Nm^{-3}; količina SP uz zrak iznosila je 1,57 a uz dodatak pare 1,79 m^3 kg^{-1} mulja; dodatak pare za 54,5 % smanjio je nastajanje katrana te smanjio temperaturu kondenzacije za 29 °C koja u slučaju korištenja zraka kao sredstva za rasplinjavanje iznosi 150 °C.	Elbl i dr. 2023

Napomena: AP- anorganski fosfor, CE – učinkovitost konverzije ugljika, ER – omjer ekvivalencije, G - gustoća masenog toka, GE - učinkovitost rasplinjavanja, H_d – donja ogrjevna vrijednost, KAT – katalizator, OP - organski fosfor. , p – tlak, Q – maseni protok (zraka, plina, mulja), SR - sredstvo za rasplinjavanje, st – suha tvar, SP – sintezni plin, SKV - superkritična voda, T – temperatura

operativnim zahtjevima, a njihova ekonomska isplativost uglavnom ovisi o cijeni obrade i zbrinjavanja mulja te o kapitalnim i operativnim troškovima instaliranog uređaja (Zrnčević 2024).

Premda je spaljivanje mulja zrela tehnologija koja se diljem svijeta koristi za oporabu energije, često je kritizirana zbog štetnih emisija koje mogu nepovoljno utjecati na okoliš i zdravlje ljudi. Osnovni izvori nepovjerenja vezani uz spaljivanje mulja odnose se na ispuštanje plinovitih i krutih onečišćujućih tvari u atmosferu te na zbrinjavanje nastalog pepela koji sadrži teške metale i koji se kao takav ne može bez prethodne obrade odložiti na tlo. Glavni nedostatak ovog procesa su i visoki troškovi koji uglavnom uključuju kapitalna ulaganja (oprema i uređaji, infrastruktura, zemljište i dr.) i operativne troškove (sirovina, utrošak energije, amortizacija i dr.), a mogu iznositi od 332 do 411 eur t^{-1} s.t. (Healy i dr. 2015). Troškovi su također usko povezani s odabirom tehnologije spaljivanja i njezinim kapacitetom. Primjerice, za spalionicu u kojoj se spaljuje 1000 t mulja na dan, trošak opreme može iznositi 48,2 % ukupnih investicijskih troškova, uz dodanih 21,5 % i 26,0 % troškova za izgradnju i montažu spalionice. Međutim, neto marža dobiti (NPM – engl. net profit margin) i povrat ulaganja (ROI - engl. return on investment) značajni su i iznose 25 %, odnosno 18 %. Razdoblje povrata ulaganja je 12,7 godina, a interna stopa povrata (IRR- engl. internal rate of return) iznosi 10,84 % (Zhao i dr. 2016). U procjeni kapitalnih troškova, trošak zemljišta je nesiguran čimbenik koji uvelike ovisi o lokalnoj gospodarskoj situaciji i vladinoj politici. Operativni troškovi uglavnom ovise o primijenjenoj tehnologiji spaljivanja. Tako, naime, za spaljivanje 1 t mulja na rešetki (s pokretnim slojem mulja) operativni trošak iznosi od 15 do 30 eura, a za spaljivanje u uzvitlanom sloju 9 – 18 eura (Zhao i dr. 2016). Općenito, monospalionice imaju veće investicijske troškove (između 200 i 400 eur t^{-1}s.t.) od kospalionica, čiji investicijski troškovi iznose od 150 do 300 eur t^{-1}s.t. (Wiechmann i dr. 2013).

U posljednje vrijeme piroliza se razmatra kao povoljna termička metoda za obradu mulja kojom se proizvode različiti obnovljivi produkti (bioplin, bioulje, biougljen) uz manji utjecaj na okoliš od drugih termičkih procesa poput spaljivanja i rasplinjavanja. Pritom je okolišna i ekonomska održivost procesa uvelike uvjetovana odabranom tehnologijom, njezinim kapacitetom, sakupljanjem mulja, cijenom prijevoza i dr. U radu Zhuanga (2019) provedena je ekonomska procjena pirolize mulja u pirolizatoru s uzvitlanim slojem čiji kapacitet je iznosio 1 t h^{-1} mulja, uz pretpostavljeni rad pogona od 10 godina. Na osnovi analize troškova životnog ciklusa (engl. LCCA - life cycle cost analysis) procijenjeno je da ukupni životni trošak iznosi 13,6 milijuna eura. Prodajom pirolitičkih proizvoda biougljena i bioulja te energije proizvedene iz bioplina, moguće je ostvariti prihod od 9,86 milijuna eura čime se ukupni životni trošak smanjuje za 42 %. Da pirolitička razgradnja mulja može biti profitabilna s negativnim LCC-om od - 336 eura) prikazano je u radu Tarpanija i dr. (2020). Tijekom pirolize može se dobiti 115 - 220 kg biougljena, 20 – 40 kg bioulja te iz bioplina može proizvesti 2,1 – 4, 2 kWh energije. U slučaju da su svi produkti u potpunosti iskorišteni, prosječna neto dobit može iznositi 74 eura t^{-1} s.t. Kako se navodi u radu Browna i dr. (2011), za moguće ostvarenje profita, trošak povezan sa sirovinom ne smije biti veći od 77 eura t^{-1} s. t. za sporu pirolizu mulja te 60 eura t^{-1} s. t. za brzu pirolizu.

Rasplinjavanje mulja energetski je učinkovita i samoodrživa tehnologija kojom se proizvodi sintetski plin uz minimalno nastajanje otpada. Međutim, radi se o skupoj tehnologiji čiji kapitalni i operativni troškovi u velikoj mjeri ovise o kapacitetu postrojenja, tipu rasplinjača te mogućnosti korištenja krajnjih proizvoda. Kapitalni troškovi većinom uključuju troškove sakupljanja, transportiranja i skladištenja mulja, troškove opreme i zemljišta i dr. Ovisno o veličini postrojenja, operativni se trošak kreće od 14 eur t^{-1} do 215 eur t^{-1} s.t., pri čemu trošak pomoćnih materijala (npr. kemikalije, katalizator, nositelj topline i dr.) može iznositi 3,5 – 5,7 % (Watson i dr. 2018). Proces je ekonomski isplativ za velika postrojenja, a prihod se može ostvariti prodajom krajnjih produkata rasplinjavanja mulja te državnim subvencijama koje se kreću između 40 i 155 eura po toni s.t. (Yassin i dr. 2009). Lumley i dr. (2014) su pokazali da rasplinjavanje mulja može biti ekonomski isplativo za UPOV koji proizvodi ~ 10.000 m^3 mulja po danu. Tijekom 20 godina rada, profit iznosi oko 900.000 eura s izlaznom električnom snagom od 60 kW. Pritom proizvedena električna energija može kompenzirati do 1/3 potražnje za električnom energijom tipičnog UPOV-a. Da rasplinjavanje mulja može biti isplativo prikazano je i u radu Hakikija i dr. (2018). Rezultati su pokazali da su rasplinjavanjem mulja troškovi njegovog odlaganja i energije smanjeni za oko 40 %. Ti su troškovi prije rasplinjavanja mulja iznosili 870.000, odnosno 3.310.000 eura mjesečno, a nakon rasplinjavanja 430.000 odnosno 3.190.000 eura mjesečno. Na osnovi tehno-ekonomske analize utvrđeno je da se povrat ulaganja postiže za otprilike 2,5 godine, da IRR iznosi 53 %, a omjer koristi i troškova (BCR- engl. benefit cost ratio) 2,3.

Kako bi se vrednovala okolišna prihvatljivost (održivost) različitih procesa oporabe energije iz mulja, najpopularnija i najviše korištena metoda je analiza životnog ciklusa (LCA – engl. Life Cycle Assessment) koja generira kvantitativne podatke o utjecaju promatranog procesa na okoliš tijekom cijelog životnog ciklusa. Abuşoğlu i dr. (2017) koristili su LCA metodologiju kako bi usporedili spaljivanje mulja u reaktoru s uzvitlanim slojem (RUS) i u cementnoj peći (CP). Rezultati su pokazali da spaljivanje u RUS-u ima bolju ekološku učinkovitost od CP-a u svim kategorijama utjecaja (kao što su globalno zagrijavanje, kopnena i vodena ekotoksičnost, razaranje ozonskog omotača i dr.) osim u kategoriji ljudskog zdravlja. Glavni razlog kojem bi se to moglo pripisati su ostaci spaljivanja koji su u CP-u imobilizirani u proizvedenom klinkeru, dok su kod RUS-a u pepelu

Tablica 5: Tehnološka, socio-ekološka i ekonomska procjena postupaka korištenih za proizvodnju energije iz mulja (Oladejo i dr. 2018; Raheem i dr. 2018; Edeh 2019; Hu i dr. 2021; Zaharioiu i dr. 2021)

TEHNOLOGIJA	FAKTOR	PREDNOSTI	NEDOSTACI
Anaerobna digestija	Tehnološki	- pogodna za mulj s velikim sadržajem vlage (80 – 90 %), nije potrebno odvodnjavanje ni sušenje - niske radne temperature - visoki sadržaj energije u bioplinu - mogućnost proizvodnje toplinske i električne energije	- spori proces, dugo vrijeme zadržavanja - nemogućnost uklanjanja teških metala i tvrdokornih organskih zagađivača ako su prisutni u mulju - niska učinkovitost konverzije - problemi s pjenjenjem
	Socio-ekološki	- niska emisija ugljika - mogućnost zapošljavanja - korištenje ostataka kao gnojiva	- onečišćenje neugodnim mirisima - zahtijeva odgovarajuću obradu kako bi se izbjegli zdravstveni i okolišni problemi
	Ekonomski	- smanjenje troškova transporta i odlaganja - profit od prodaje gnojiva i bioplina	- visoki kapitalni troškovi i troškovi održavanja
Spaljivanje	Tehnološki	- uhodana i pouzdana tehnologija - oko 90 % smanjenja mase mulja - gotovo potpuna redukcija toksičnih organskih spojeva i patogena - mogućnost proizvodnje toplinske i el. energije iz svih produkata reakcije	- potrebno odvodnjavanje mulja (41 – 65 tež. % suhe tvari) - spaljivanje može biti energetski deficitarno - otpadni pepeo zahtijeva odlaganje ili ponovno korištenje
	Socio-ekološki	- mogućnost sukorištenja s drugim čvrstim gorivima radi smanjenja emisije stakleničkih plinova - laka integracija s tehnologijama za hvatanje zagađivača	- emisija CO_2, NO_x, SO_x i elemenata u tragovima, šljaka, lebdeći pepeo, odlaganje pepela - negativno javno mnijenje o spalionicama u blizini naselja
	Ekonomski	- korištenje postojeće infrastrukture - suspaljivanje s drugim konvencionalnim gorivima - ušteda energije potrebne za obradu mulja	- visoki troškovi uređaja za čišćenje dimnih plinova - visoki troškovi odlaganja pepela - stroga kontrola zagađivača tijekom spaljivanja
Piroliza	Tehnološki	- proizvodnja bioulja, bioplina i biokrutine - korištenje sirovog i digestiranog mulja - mogućnost proizvodnje tekućeg goriva ili kemikalija	- mulj s visokim sadržajem vode nije podesan, potrebno odvodnjavanje - kompleksne reakcije - tehnologija u ranoj fazi razvoja
	Socio-ekološki	- minimalna količina otpada - u usporedbi sa spaljivanjem manja emisija stakleničkih plinova i otpuštanja teških metala - pretvaranje mulja u korisne produkte	- biougljen u kojem su zarobljeni teški metali prije odlaganja, korištenja ili skladištenja zahtijeva obradu koja je skupa - onečišćenje zraka
	Ekonomski	- postupak ekonomski isplativ samo za postrojenja velikih dimenzija (> 20.000 t god^{-1}) - niskougljični potencijal za energetsku industriju	- skupa tehnologija s visokim kapitalnim i tekućim troškovima - ekonomska isplativost podliježe mnogim neizvjesnostima
Rasplinjavanje	Tehnološki	- visoko energetski učinkovita tehnologija - mogućnost proizvodnje tekućih goriva ili kemikalija iz sinteznog plina - samoodrživa tehnologija	- mulj s više od 30 % vlage nije podesan, potrebno sušenje - kompleksna reakcija - tehnologija u ranoj fazi razvoja
	Socio-ekološki	- minimalno nastajanje otpada - manja emisija stakleničkih plinova i otpuštanja teških metala	- tvrdokorni organski zagađivači u ispušnim plinovima
	Ekonomski	- postupak ekonomski isplativ samo za postrojenja velikih dimenzija - niskougljični potencijal za energetski sektor	- skupa tehnologija s visokim kapitalnim i operativnim troškovima

koji treba oporabiti ili odložiti. Ekološka prihvatljivost spaljivanja mulja istražena je u radu Tarpanija i dr. (2020). Za odvodnjavanje mulja prije spaljivanja i spaljivanje pri 850 °C u reaktoru s uzvitlanim slojem utrošeno je 52,5 kWh el. energije, odnosno 31 kg t^{-1} s.t. teškog dizelskog ulja. Spaljivanjem mulja oporavljeno je 227 – 454 kWh električne energije i 12–24 kWh topline. Glavni doprinositelj emisiji stakleničkih plinova tijekom spaljivanja mulja jest emisija CO_2 iz teškog dizelskog ulja (108 kg CO_2-eq t^{-1} s.t.), dok je oporavak energije tijekom spaljivanja (94 % el.energije i 6 % topline) smanjio emisiju za 147 kg CO_2-eq t^{-1} s.t. Ramachandran i dr. (2017) proveli su LCA korasplinjavanja mulja i drvne biomase kako bi kvantificirali emisiju stakleničkih plinova (GHG) te proizvodnju energije. Na osnovi dobivenih rezultata, zaključili su da je korasplinjavanjem godišnja emisija GHG-ova smanjena za 137 – 164 kilotona CO_2-eq, dok je proizvodnja neto električne energije porasla za 3 – 24 %. Li i Feng (2018) procijenili su utjecaj na okoliš i energetsku učinkovitost AD-a, pirolize (PI) i integriranog AD-PI sustava obrade mulja pomoću LCA metodologije. Rezultati su pokazali da je utjecaj na okoliš sva tri procesa jako ovisan o njihovoj ulaznoj i izlaznoj energiji. Piroliza mulja je pokazala najmanju energetsku učinkovitost i najveći teret za okoliš, te je jedino mulj s omjerom VS/TS većim od 63 % omogućio sustavu generiranje neto izlazne energije. Integrirani AD-PI sustav imao je bolje okolišne značajke i energetsku učinkovitost od same PI mulja, budući da je AD pospješila pretvorbu organskih tvari iz mulja u energiju. Anaerobna digestija (AD) mulja pokazala se najboljim rješenjem za obradu mulja budući da ne zahtijeva energiju za sušenje mulja.

ZAKLJUČAK

Zbog sve strožih europskih propisa te visokih troškova obrade i zbrinjavanja mulja bolje gospodarenje ovim otpadnim materijalom postaje problem koji treba riješiti u skladu s principima hijerarhije otpada i kružnog gospodarstva kako bi se nadvladali problemi vezani uz zaštitu okoliša, proizvela energija te drugi vrijedni resursi. Za energetsku oporabu mulja koriste se različiti biokemijski i termokemijski procesi, poput anaerobne digestije, spaljivanja, pirolize i rasplinjavanja mulja.

Niska učinkovitost konverzije, dugo reakcijsko vrijeme te štetni utjecaj digestata na okoliš glavna su ograničenja anaerobne digestije (AD) mulja u pogledu troškova i ekološke održivosti procesa. Međutim, zbog niskih kapitalnih troškova u usporedbi s termokemijskim metodama te izostanka zahtjeva za sušenjem mulja, AD je do danas najčešće korištena tehnologija za proizvodnju energije iz ovog otpadnog materijala. Kako bi se povećala učinkovitost procesa, primjenjuju se različiti postupci predobrade mulja. Premda ovi postupci zahtijevaju dodatne investicijske i operativne troškove, benefiti koji se postižu optimizacijom AD procesa mogu smanjiti troškove ukupne obrade i zbrinjavanja mulja, dok porast proizvodnje bioplina kao vrijednog energetskog resursa može značajno sniziti operativne troškove procesa.

Termokemijski procesi konverzije mulja, poput spaljivanja, pirolize i rasplinjavanja predstavljaju napredni pristup upravljanja ovim otpadnim materijalom zbog mogućnosti povrata energije, destrukcije patogena, smanjenja emisije CO_2 te značajnog smanjenja mase i volumena mulja. Primjena spomenutih tehnologija, osim povrata energije, nudi mogućnost izdvajanja vrijednih elemenata prisutnih u pepelu (poput fosfora), a kemijski je sastav pepela pogodan i za korištenje u građevinarstvu (proizvodnja opeke, betona i dr.). Međutim, za razliku od AD-a mulja, svi termokemijski procesi zahtijevaju prethodno sušenje mulja (što je energetski zahtjevan proces), ugradnju opreme za kontrolu štetnih emisija, odlaganje pepela ili njegovo daljnje iskorištavanje te obradu proizvedenog bioplina kako bi se uklonile onečišćujuće tvari. Ovi nedostaci povećavaju složenost procesa i investicijske troškove te smanjuju učinkovitost oporavka energije.

Izbor najprikladnijeg postupka energetske oporabe mulja ovisi o mnogim čimbenicima uključujući kakvoću i količinu mulja nastalog na UPOV-u, regulatorne aspekte, stav javnosti, lokalne uvjete, investicijske i operativne troškove odabranog rješenja, stav poduzeća koje se bavi pročišćavanjem otpadnih voda te samih dobavljača odabrane tehnologije. Pritom treba provesti komparativnu analizu različitih postupaka kako bi se odabralo najbolje rješenje. Također je potrebna detaljna evaluacija ekonomskih i ekoloških prednosti odabrane tehnologije, kao i troškova konačnog odlaganja mulja, kako bi se optimizirao izbor postupka i izbjegli neočekivani troškovi.

Primjena inovativnih rješenja za zbrinjavanje mulja prema načelu kružnog gospodarstva može biti značajna gospodarska prilika za vodni sektor kojom bi se povećala konkurentnost, potaknule inovacije i gospodarski rast te stvorila nova radna mjesta.■

LITERATURA

Abuşoğlu, A.; Özahi, E.; İhsan Kutlar, A.; Al-jaf, H. 2017. Life cycle assessment (LCA) of digested sewage sludge incineration for heat and power production. *Journal of Cleaner Production*. 142: 1684–1692.

Agar, D.A.; Kwapinska, M.; Leahy, J.J. 2018. Pyrolysis of wastewater sludge and composted organic fines from municipal solid waste: laboratory reactor characterisation and product distribution. *Environmental Science and Pollution Research*. 25; 1-9.

Al-Battashi, H.; Al-Kindi, S.; Gupta, V.K.; Sivakumar, N. 2021. Polyhydroxyalkanoate (PHA) production using volatile fatty acids derived from the anaerobic digestion of waste paper. *Journal of Polymers and Environment*. 29: 250–259.

Alix, C.; Fiorante, R. 2016. CRD Core area wastewater treatment – *Gasification technology. Stantec*. 1-11.

Al-Mrayat, T.; Al-Hamaiedeh, H.; El-Hasan, T.; Aljbour, S.H.; Al-Ghazawi, Z.; Mohawesh, O. 2022. Pyrolysis of do-

mestic sewage sludge: influence of operational conditions on the product yields using factorial design. *Heliyon*. 8: 1-8.

Alvarez, J.; Lopez, G.; Amutio, M.; Artetxe, M.; Barbaria, I.; Arregi, A.; Bilbao, J.; Olazar, M. 2016. Characterization of the bio-oil obtained by fast pyrolysis of sewage sludge in a conical spouted bed reactor. *Fuel Processing Technology*. 149: 169–175.

Aragón-Briceño, I.; Pozarlik, A.K.; Bramer, E.A.; Niedzwiecki, L.; Pawlak-Kruczek, H.; **G.** Brem, G. 2021. Hydrothermal carbonization of wet biomass from nitrogen and phosphorus approach: A review. *Renewable Energy*. 171: 401-415.

Arazo, R.; de Luna, M.D.; Capareda, S.; Ido, A.; Mabayo, V.I. 2021. Superior sewage sludge disposal with minimal greenhouse gas emission via fast pyrolysis in a fluidized bed reactor. *Earth and Environmental Science*. 765: 1-9.

Arazo, R.O.; de Luna, M.D.G.; Capareda, S.C. 2017. Assessing biodiesel production from sewage sludge-derived bio-oil. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* 10:189-196.

Batistella, L.; Silva, V.; Suzin, R.C.; Virmond, E.; Althoff, C.A.; Moreira, R.F.P.M.; José, H.J. 2015. Gaseous emissions from sewage sludge combustion in a moving bed combustor. *Waste Management*. 46: 430–439.

Bień, J.D.; Bień, B. 2019. Sludge thermal utilization and the circular economy. *Civil and Environmental Engineering Reports*. 29: 157-175.

Bolin, K. 2001. The SlurryCarb™ Process: turning municipal wastewater solids into a profitable renewable fuel. *Proceedings of the Water Environment Federation*. 15: 1456-1470.

Bora, R.R.; Richardson, R.E.; You, F. 2020. Resource recovery and waste-to-energy from wastewater sludge via thermochemical conversion technologies in support of circular economy: a comprehensive review. *BMC Chemical Engineering*. 2: 1-6.

Brown, T.R.; Wright, M.M.; Brown, R.C. 2011. Estimating profitability of two biochar production scenarios: slow pyrolysis vs fast pyrolysis. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 5: 54–68.

Bubalo, A.; Vouk, D.; Stirmer, N.; Nađ, K. 2021. Use of sewage sludge ash in the production of innovative bricks - An example of a circular economy. *Sustainability*. 13: 1-18.

Bubalo, A.; Vouk, D.; Maljković, D.; Bolanča, T. 2022. Gasification of sewage sludge in a rotary kiln reactor – A case study with incorporation of sewage sludge ash in brick production. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*. 36: 77–87.

Cai, W.; Liu, R.; He, Y.; Chai, M.; Cai, J. 2018. Bio-oil production from fast pyrolysis of rice husk in a commercial-scale plant with a downdraft circulating fluidized bed reactor. *Fuel Processing Technology*. 171: 308-317

Callegari, A.; Capodaglio, A.G. 2018. Properties and beneficial uses of (bio)chars, with special attention to products from sewage sludge pyrolysis. *Resources*. 7: 1-20.

Campoy, M.; Gómez-Barea, A.; Ollero, P.; Nilsson, S. 2014. Gasification of wastes in a pilot fluidized bed gasifier. *Fuel Processing Technology*. 121: 63–69.

Capodaglio, A.G.; Callegari, A.; Lopez, M.V. 2016. European framework for the diffusion of biogas uses: Emerging technologies, acceptance, incentive strategies and institutional-regulatory support. *Sustainability*. 8: 1-18.

Capodaglio, A.G. 2023. Review Biorefinery of sewage sludge: Overview of possible value-added products and applicable process technologies. *Water*. 15: 1-23.

Carotenuto, A.; Di Fraia, S.; Massarotti, N.; Sobek, S.; Uddin, M.R.; Vanoli, L.; Werle, S. 2023. Sewage sludge gasification process optimization for combined heat and power generation. *Energies*. 16: 1-22.

Castro, G.; Ramil, M.; Cela, R.; Rodríguez, I. 2021. Identification and determination of emerging pollutants in sewage sludge driven by UPLC-QTOF-MS data mining. *Science of The Total Environment*. 778: 1-10.

Cecconet, D.; Capodaglio, A.G. 2022. Sewage sludge biorefinery for circular economy. *Sustainability*. 14: 1-17.

Cecconet, D.; Callegar, A.; Capodaglio, A.G. 2022. UASB performance and perspectives in urban wastewater treatment at sub-mesophilic operating temperature. *Water*. 14: 1-13.

Chen, S.; Sun, Z.; Zhang, Q.; Hu, J.; Xiang, W. 2017. Steam gasification of sewage sludge with CaO as CO_2 sorbent for hydrogen-rich syngas production. *Biomass and Bioenergy*. 107: 52–62.

Choi, Y.-K.; Ko, J.-H.; Kim, J.-S. 2018. Gasification of dried sewage sludge using an innovative three-stage gasifier: Clean and H2 -rich gas production using condensers as the only secondary tar removal apparatus. *Fuel*. 216: 810–817.

Cord-Ruwisch, R. 2019. Thermodynamics of anaerobic digestion: Mechanism of suppression on biogas production during acidogenesis. *INMATEH Agricultural Engineering*. 57: 287–301.

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.

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 Andrés, J.M.; Narros, A.; Rodríguez, M.E. 2011. Behaviour of dolomite, olivine and alumina as primary catalysts in air–steam gasification of sewage sludge. *Fuel*. 90: 521–527.

Devlin, D.C.; Esteves, S.R.R.; Dinsdale, R.M.; Guwy, A.J. 2011. The effect of acid pretreatment on the anaer-

obic digestion and dewatering of waste activated sludge. *Bioresource Technology*. 102: 4076–4082.
Di Fraia, S.; Massarotti, N.; Uddin, M.R.; Vanoli, L. 2021. Conversion of sewage sludge to combined heat and power: Modelling and optimization. *Smart Energy*. 5: 1-14.
Durak, H. 2023. Comprehensive assessment of thermochemical processes for sustainable waste management and resource recovery. *Processes*. 11: 1-39.
EBI, 2023. European Biochar Industry. Sewage sludge as feedstock for pyrolysis to be included in the scope of the EU fertilizing product regulation.
Edeh, I. 2019. Options for creating values and sustainability from sewage sludge through current technologies: A review. *International Journal of Trend in Research and Development*. 6: 348-356.
Elbl, P.; Baláš, M.; Lisý, M.; Lisá, H. 2023. Sewage sludge and digestate gasification in an atmospheric fluidized bed gasifier. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 13: 1-9.
Eurostat, 2023. Sewage sludge production and disposal. https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/ENV_WW_SPD/default/table?lang=en. (Accessed 18 Octobar 2023)
Fan, Y.; Hornung, U.; Dahmen, N. 2022. Hydrothermal liquefaction of sewage sludge for biofuel application: A review on fundamentals, current challenges and strategies. *Biomass and Bioenergy*. 165: 1-18.
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, X.; Zhang, P.; Wan, J.; Guo, H.; Ghasimi, D.S.M.; Morera, X.C.; Zhang, T. 2020. Overview of key operation factors and strategies for improving fermentative volatile fatty acid production and product regulation from sewage sludge. *Journal of Environmental Science*. 87: 93-111.
Fang, L.; Wang, Q.; Li, J.; Poon, C.S.; Cheeseman, C.R.; Donatello, S.; Tsang, D.C.W. 2021. Feasibility of wet-extraction of phosphorus from incinerated sewage sludge ash (ISSA) for phosphate fertilizer production: a critical review. *Critical Review of Environmental Science and Technology*. 51: 939–971.
Fedorov, A.V.; Dubinin, Y.V.; Yeletsky, P.M.; Fedorov, L.A.; Shelest, S.N.; Yakovlev, V.V. 2021. Combustion of sewage sludge in a fluidized bed of catalyst: ASPEN PLUS model. *Journal of Hazardous Materials*. 405: 124196.
Feng, C.; Lotti, T.; Canziani, R.; Lin, Y.; Tagliabue, C.; Malpei, F. 2021. Extracellular biopolymers recovered as raw biomaterials from waste granular sludge and potential applications: A critical review. *Science of Total Environment*. 753: 1-15.
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.
Fournie, T.; Rashwan, T. L.; Switzer, C.; Gerhard, J. I. 2022. Phosphorus recovery and reuse potential from smouldered sewage sludge ash. *Waste Management*. 137: 241-252.
Galey, B.; Gautier, M.; Kim, B.; Blanc, D.; Chatain, V.; Ducom, G.; Dumont, N.; Gourdon, R. 2022. Trace metal elements vaporization and phosphorus recovery during sewage sludge thermochemical treatment – A review. *Journal of Hazardous Materials*. 424: 1-40.
Gao, N.; Quan, C.; Liu, B.; Li, Z.; Wu, C.; Li, A. 2017. Continuous pyrolysis of sewage sludge in a screw-feeding reactor: products characterization and ecological risk assessment of heavy metals. *Energy Fuels*. 31: 5063–5072.
Gao, N.; Kamran, K.; Quan, C.; Williams, P.T. 2020. Thermochemical conversion of sewage sludge: A critical review. *Progress in Energy and Combustion Science*. 79: 1-98.
Ghimire, U.; Sarpong, G.; Gude, V.G. 2021. Transitioning wastewater treatment plants toward circular economy and energy sustainability. *ACS Omega*. 11: 11794-11803.
Ghodke, P.K.; Sharma, A.K.; Pandey, J.K.; Chen, W-H.; Patel, A.; Ashokkumar, V. 2021. Pyrolysis of sewage sludge for sustainable biofuels and value-added biochar production. *Journal of Environmental Management*. 298: 11345.
Gong, W.; Zhou, Z.; Liu, Y.; Wang, Q.; Guo, L. 2020. Catalytic gasification of sewage sludge in supercritical water: Influence of K_2CO_3 and H_2O_2 on hydrogen production and phosphorus yield. *ACS Omega*. 5: 3389-3396.
Gruber, H.; Groß, P.; Rauch, R.; Reichhold, A.; Zweiler, R.; Aichernig, C.; Müller, S.; Ataimisch, N.; Hofbauer, H. 2021. Fischer-Tropsch products from biomass-derived syngas and renewable hydrogen. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 11: 2281–2292.
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.
Hakiki, R.; Wikaningrum, T.; Kurniawan, T. 2018. The prospect of hazardous sludge reduction through gasification process. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. 106: 1-7.
Halalsheh, M.; Shatanawi, K.; Shawabkeh. R.; Kassab. G.; Mohammad, H.; Adawi, M.; Ababneh, S.; Abdullah, A.; Ghantous, N.; Balah, N.; Almomani, S. 2024. Impact of temperature and residence time on sewage sludge pyrolysis for combined carbon sequestration and energy production. *Heliyon*. 10: 1-15.
Han, L.; Chong, F.; Guo, Z.; Wang, C.; Wu, Z.; Yu, T.; Qu, C. 2021. Research progress of sludge pyrolysis catalysts. I*OP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 651: 1-9.
Han, B.: Ma, L.; Yu, Q, Yang, J.; Su, W.; Hilal, M.G.; Li, X.; Zhang, S.; Li, H. 2022. The source, fate and prospect

of antibiotic resistance genes in soil: A review. *Frontiers in Microbiology*. 13: 1-14.
Hannebert, P.; Anderson, A.; Merdy, P. 2017. Mineral nanoparticles in waste: Potential sources, occurrence in some engineered nanomaterials leachates, municipal sewage sludges and municipal landfill sludges. *Journal of Biotechnology and Biomaterials*. 7: 1-12.
Hao, Z.; Yang, B.; Jahng, D. 2018. Combustion characteristics of biodried sewage sludge. *Waste Manageme*. 72: 296–305.
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.
He, S.; Chen, K.; Zhang, Y.; Cheng, Y.; Liu, S.; Yu, B.; Wang, L.; Wang, X. 2023. The coincineration of sewage sludge and municipal solid waste in an industrial scale incineration power plant. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 20: 2919–2928.
Healy, M.G.; Clarke, R.; Peyton, D.; Cummins, E.; Moynihan, E.L.; Martins, A.; Béraud, P.; Fenton, O. 2015. Resource recovery from sewage sludge. In book: Sewage treatment plants: economics evaluation of innovative technologies for energy efficiency (Eds. Konstantinos K.; Tsagarakis K.-P.) 139-162, Publisher; IWA.
Hernandez, A-B.; Ferrasse J-H.; Roche N. 2013. Limiting the pollutant content in the sewage sludge producer gas through staged gasification. *Chemical Engineering and Technology*. 36: 1985-1996.
Hidaka, T.; Nakamura, M.; Oritate, F.; Nishimura, F. 2022. Comparative anaerobic digestion of sewage sludge at different temperatures with and without heat pre-treatment. *Chemosphere*. 307: 1-20.
Hu, M.; Ye, Z.; Zhang, H.; Chen, B.; Pan, Z.; Wang, J. 2021. Thermochemical conversion of sewage sludge for energy and resource recovery: technical challenges and prospects. *Environmental Pollutants and Bioavailability*. 33: 145-163.
Huang, L.; Xie, C.; Liu, J.; Zhang, X.; Chang, K-L.; Kuo, J.; Sun, J.; Xie, W.; Zheng, L.; Sun, S.; Buyukada, M.; Evrendilek, F. 2018. Influence of catalysts on co-combustion of sewage sludge and water hyacinth blends as determined by TG-MS analysis. *Bioresource Technology*. 247: 217–225.
IEA. 2019. Technical, Economic and Environmental Assessment of Biorefinery Concept; IEA Bioenergy: Paris, France, ISBN 978-1-910154-64-9.
Jadlovec, M.; Výtisk, J.; Honus, S.; Pospišilík, V.; Bassel, N. 2023. Pollutants production, energy recovery and environmental impact of sewage sludge co-incineration with biomass pellets. *Environmental Technology and Innovation*. 32: 1-14.
Jha, S.; Gaur, R.; Shahabuddin, S.; Tyagi, I. 2023. Biochar as sustainable alternative and green adsorbent for the remediation of noxious pollutants: A comprehensive review. *Toxics*. 11: 1-23.
Kasina, M.; Jarosz, K. 2023. Chemical and microbiological techniques for recovery and/or removal of elements from incinerated sewage sludge ash—A review of basic methods. *Energies*. 16: 1-21.
Kepp, U.; Machenbach, I.; Weisz, N.; Solheim, O.E. 2000. Enhanced stabilization of sewage sludge through thermal hydrolysis—three years of experience with full scale plant. *Water Science and Technology*. 42: 89–96.
Kijo-Kleczkowska, A.; Sroda, K.; Kosowska-Golachowska, M.; Musiał, T.; Wolski, K. 2016. Experimental research ´ of sewage sludge with coal and biomass co-combustion, in pellet form. *Waste Management*. 53: 165–181.
Koyuncu, S. 2022. Occurrence of organic micropollutants and heavy metals in the soil after the application of stabilized sewage sludge. *Journal of Environmental Health Science and Engineering. 20: 385-394.*
Kruger, R.; Hogan, F. 2005. Using Sonix to enhance anaerobic digestion: an overview from different trials and installations. *Proceedings of the Water Environment Federation*. 945-955.
Latosińska, J.; Kowalik, R.; Gawdzik, J. 2021. Risk assessment of soil contamination with heavy metals from municipal sewage sludge. *Applied Science*. 11: 1-13.
Li, H.; Feng, K. 2018. Life cycle assessment of the environmental impacts and energy efficiency of an integration of sludge anaerobic digestion and pyrolysis. *Journal of Cleaner Production*.195: 476–485.
Li, J.; Luo, G.; Xu, J. 2019. Fate and ecological risk assessment of nutrients and metals in sewage sludge from ten wastewater treatment plants in Wuxi City, China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 102: 259–267.
Li, S.; Tasnady, D. 2023. Biochar for soil carbon sequestration: Current knowledge, mechanisms, and future perspectives. *Journal of Carbon Research*. 9: 1-30.
Liang, Y.; Xu, D.; Feng, P.; Hao, B.; Guo, Y.; Wang, S. 2021. Municipal sewage sludge incineration and its air pollution control. *Journal of Cleaner Production*. 295: 1-22.
Liu, Y.; Ran, C.; Siddiqui, A.R.; Chtaeva, P.; Siyal, A.A.; Song, Y.; Dai, J.; Deng, Z.; Fu, J.; Ao, W.; Jiang, Z.; Zhang, T. 2020. Pyrolysis of sewage sludge in a benchtop fluidized bed reactor: Characteristics of condensates and non-condensable gases. *Renewable Energy*. 160: 707-720.
Longo, S.; Katsou, E.; Malamis, S.; Frison, N.; Renzi, D.; Fatone, F. 2015. Recovery of volatile fatty acids from fermentation of sewage sludge in municipal wastewater treatment plants. *Bioresource Technology*. 175: 436–444.
Lumley, N.P.G.; Ramey, D.F.; Prieto, A.J.; Braun, R.J.; Cath, T.Y.; Porter, J.M. 2014. Techno-economic analysis of wastewater sludge gasification: A decentralized urban perspective. *Bioresource Technology*. 161: 385-394.

Luyckx, L.; Van Caneghem, J. 2021. Recovery of phosphorus from sewage sludge ash: Influence of incineration temperature on ash mineralogy and related phosphorus and heavy metal extraction. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 9: 1-15.

Ma, R.; Sun, S.; Geng, H.; Fang, L.; Zhang, P.; Zhang, X. 2018. Study on the characteristics of microwave pyrolysis of high-ash sludge including the products, yields, and energy recovery efficiencies. *Energy*. 144: 515–525.

Major, N.; Schierstaedt,, J.; Jechalke S.; Nesme, J.; Goreta Ban, S.; Černe, M.; Sørensen, S.J.; Ban, D.; Schikora, A. 2020. Composted sewage sludge influences the microbiome and persistence of human pathogens in soil. *Microorganisms*. 8: 1-16.

Mazzeo, D.E.C.; Dombrowski, A.; Oliveira, F.A.; Levy, C.E.; Oehlmann,, J.; Marchi M.R.R. 2023. Endocrine disrupting activity in sewage sludge: Screening method, microbial succession and cost-effective strategy for detoxification. *Journal of Environmental Management*. 15: 1-18.

Menzel, T.; Neubauer P.; Junne, S. 2020. Role of microbial hydrolysis in anaerobic digestion. *Energies*. 13: 1-29.

Migliaccio, R.; Brachi, P.; Montagnaro, F.; Papa, S.; Tavano A.; Montesarchio, P.; Ruoppolo, G.; Urciuolo, M. 2021. Sewage sludge gasification in a fluidized bed: Experimental investigation and modelling. *Industrial and Engineering Chemistry Research. 6:* 5034-5047.

MINGOR, 2021. Pregled podataka o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi za 2020. godinu. Ministarstvo gospodarstva i održivog razvoja.

Millati, R.; Wikandari, R.; Ariyanto, T.; Hasniah,, N.; Taherzadeh, M.J. 2023. Anaerobic digestion biorefnery for circular bioeconomy development. *Bioresource Technology Reports*. 21: 101315.

Mitraka, G.-C.; Kontogiannopoulos,, K.N.; Batsioula 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.

Mohd, N.S.; Li, B.; Ibrahim, S.; Riffat, R. 2021. Phased anaerobic digestion at the intermediate zone of 45 ºC: Performances, stability and pathogen deactivation. *Sains Malaysiana*. 50: 1827-1841.

Moško, J.; Pohorelý, M.; Skoblia, S.; Beno, Z.; Jeremiáš, M. 2020. Detailed analysis of sewage sludge pyrolysis gas: Effect of pyrolysis temperature. *Energies*. 13: 1-12.

Mukawa, J.; Pajak, T.; Rzepecki T.; Banas, M. 2022. Energy potential of biogas from sewage sludge after thermal hydrolysis and digestion. *Energies*. 15: 1-15.

Mun, T.-Y.; Kim, J.-W.; Kim, J.-S. 2013. Air gasification of dried sewage sludge in a two-stage gasifier: Part 1. The effects and reusability of additives on the removal of tar and hydrogen production. International *Journal of Hydrogen Energy*. 38: 5226–5234.

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 pretreatment for anaerobic digestion. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 20: 266–273.

Nascimento, A.L.; Souza, A.J.: Andrade, P.A.M.; Andreote, F.D.; Coscione, A.R.; Oliveira, F.C.; Regitano, J.B. 2018.): Sewage sludge microbial structures and relations to their sources, treatments, and chemical attributes. *Frontiers in Microbiology*. 9: 1-11.

Niu, X.; Shen, L. 2018. Release and transformation of phosphorus in chemical looping combustion of sewage sludge. *Chemical Engineering Journal*. 335: 621–630.

NN 1/2022. Odluka o donošenju Izmjena Plana gospodarenja otpadom Republike Hrvatske za razdoblje 2017. – 2022. godine.

Núñez, D.; Oulego, O.; Collado, S.; Riera, F.A.; Díaz, M. 2022. Separation and purification techniques for the recovery of added-value biocompounds from waste activate sludge. A review. *Resources, Conservation and Recycling.* 182: 1-25.

Oladejo, J.; Shi, K.; Luo, X.; Yang, G.; Wu, T. 2019. A Review of sludge-to-energy recovery methods. *Energies*. 12: 1-38.

Quan, M.; Kamyab, H.; Yuzir, A.; Ashokkumar, V.; Hosseini, S.E.; Balasubramanian, B.; Kirpichnikova, I. 2022. Review of the application of gasification and combustion technology and waste-to-energy technologies in sewage sludge treatment. *Fuel*. 316: 123199.

Pavičić, J.; Novak Mavar, K.; Brkić, V.; Simon, K. 2022. Biogas and biomethane production and usage: Technology development, advantages and challenges in Europe. *Energies*. 15: 1-23.

Pio, D.T.; Tarelho,, L.A.C.; Nunes T.F.V.; Baptista, M.F.; Matos, M.A.A. 2020. Co-combustion of residual forest biomass and sludge in a pilot-scale bubbling fluidized bed. *Journal of Cleaner Production*. 249: 119309.

Porter, J.M. Lumley, N.P.G.; Braun, R.J.; Cath, T.Y.; Prieto, A.J. Ramey, D.; Buschmann, G. 2013. Techno-economic analysis of wastewater biosolids gasification. AIChE Annual Meeting, Nov 3-8, San Francisco, CA.

Raheem, A.; Sikarwar, V.S.; He, J.; Dastyar, W.; Dionysiou, D.D.; Wang, W.; Zhao, M. 2018. Opportunities and challenges in sustainable treatment and resource reuse of sewage sludge: A review. *Chemical Engineering Journal*. 337: 616-64.

Rajagopal, R.; Choudhury, M.; Anwar, N.; Goyette, B.; Rahaman, M. 2019. Influence of pre-hydrolysis on sewage treatment in an up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor: A review. *Water*. 11: 1-27.

Ramachandran, S.; Yao, Z.; You, S.; Massiera T.; Stimminga, U.; Wang, C-H. 2017. Life cycle assessment of a sewage sludge and woody biomass co-gasification system. *Energy*. 137: 369–376.

Rangabhashiyam, S.; dos Santos Lins, P.V.; de Magalhães Oliveira, L.M.Z.; Sepulveda, P.; Ighalo, J.O.; Rajapaksha, A.U.; Meili, L. 2022. Sewage sludge-derived

biochar for the adsorptive removal of wastewater pollutants: A critical review. *Environmental Pollution*. 293: 118581.

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.

Rathika, K.; Sunil, K..; Yadav, B.R. 2023. From pollutant to powerhouse. EMBO reports. 24: 1-6.

Roche, E.; de Andrés, J.M.; Narros, A.; Rodríguez, M.E. 2014. Air and air-steam gasification of sewage sludge. The influence of dolomite and throughput in tar production and composition. *Fuel*. 115: 54–61.

Ruiz-Gómez, N.; Quispe, V.; Ábrego ,J.; Atienza-Martínez, M.; Murillo, M.B.; Gea, G. 2017. Co-pyrolysis of sewage sludge and manure. *Waste Management*. 59: 211–221.

Rutkowska, G.; Zółtowski, M.; Rusakov,, K.; Pawluk K.; Andrzejak, J.; Zółtowski, B. 2023. The influence of fly ash from sewage sludge on the concrete carbonation course. *Buildings* 13: 1-16.

Salamah, S.K.; Randall, A.A. 2020. Optimization of sludge fermentation for volatile fatty acids production. *International Journal of Low-Carbon Technologies*. 15: 149–154.

Seiple, T.E.; Coleman, A.M.; Skaggs, R.L. 2017. Municipal wastewater sludge as a sustainable bioresource in the United States. *Journal of Environmental Management*. 197: 673-680.

Sellier, A.; Khaska, S.; Le Gal La Salle. C. 2022. Assessment of the occurrence of 455 pharmaceutical compounds in sludge according to their physical and chemical properties: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 426: 1-23.

Shah ,Z.; Veses ,R.C.; Brum,, J.; Klunk M.A.; Rocha, L.A.O.; Missaggia,, A.B.; de Oliveira A.P.; Caetano, N.R. 2020. Sewage sludge bio-oil development and characterization. *Inventions*. 5: 1-11.

Shahraki, S.; Miri, M.; Motahari-Nezhad, M. 2018. Experimental analysis of pyrolysis of sewage sludge. Energy Source: Part A: *Recovery, Utilization and Environmental Effect*. 40: 1-9.

Sharmeen Hyder, U.; Kakar, F.; Okoye, F.; Elbeshbishy, E. 2022. Management of digestate from anaerobic digestion of municipal sludge. In book: Anaerobic Digestate Management Eds. Tyagi V.K.; Eskicioglu A.C., IWA Publishing, pp.75-110.

Shen, Y.; Yoshikawa, K. 2013. Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 21: 371–392.

Shrestha, B.; Hernandez, R.; Fortel, 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.

Singh, V.; Phuleria ,H.C.; Chandel, M.K. 2020. Estimation of energy recovery potential of sewage sludge in India: Waste to watt approach. *Journal of Cleaner Production*. 276: 1-12.

Soria-Verdugo, A.; Morato-Godino, A.; Garcia-Gutierrez, L.M.; Garcia-Hernando, N. 2017. Pyrolysis of sewage sludge in a fixed and a bubbling fluidized bed – Estimation and experimental validation of the pyrolysis time. *Energy Conversion and Management*. 144: 235-242.

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*. pp. 386-411.

Sukphun, P.; Sittijunda, S.; Reungsang, A. 2021. Volatile fatty acid production from organic Waste with the Emphasis on Membrane-Based Recovery. *Fermentation*. 7: 1-23.

Sung, J-H.; Seo, Y-C.; Jang, H-N.; Back, S-K.; Jung, B-M. 2014. Oxy-fuel Combustion of Sewage Sludge using a Circulating Fluidized Bed. *Japan Society of Material Cycles and Waste Management*. 25: 618-619.

Sung, J.-H.; Back, S.-K.; Jeong, B.-M.; Kim, J.-H.; Choi, H.S.; Jang, H.-N.; Seo, Y.-C. 2018. Oxy-fuel co-combustion of sewage sludge and wood pellets with flue gas recirculation in a circulating fluidized bed. *Fuel Processing Technology*. 172: 79-85.

Tchobanoglou,s G.; Barton, F.; Stensel, H. 2003. Wastewater engineering treatment and reuse. 4th ed.; McGraw Hill: New York, USA.

Tarpani, R. R. Z.; Alfonsín, C.; Hospido, A.; Azapagic, A. 2020. Life cycle environmental impacts of sewage sludge treatment methods for resource recovery considering ecotoxicity of heavy metals and pharmaceutical and personal care products. *Journal of Environmental Management*. 260: 1-13.

Tassew, F.A.; Bergland, W.H.; Dinamarca, C.; Kommedal, R.; Bakke, R. 2019. Granular sludge bed processes in anaerobic digestion of particle-rich substrates. *Energies*. 12: 1-20.

Thomsen, T.P.; Sárossy, Z.; Ahrenfeldt, J.; Henriksen, U.B.; Frandsen, F.J.; Müller-Stöver, D.S. 2017. Changes imposed by pyrolysis, thermal gasification and incineration on composition and phosphorus fertilizer quality of municipal sewage sludge. *Journal of environmental management*. 198: 308-318.

Toutian, V. 2023. Thermal hydrolysis and thermal alkaline pretreatment of waste activated sludge: Comparison of effects on biogas yield, dewaterability, sludge liquor and cost-benefit analysis. Dr. Ing. der Fakultät VI - Planen Bauen Umwelt - der Technischen Universität Berlin.

Tyagi, V.K.; Lo,,S.L.L. 2013. Sludge: A waste or renewable source for energy and resources recovery. Renewable and *Sustainable Energy Review*. 25: 708–728.

USEPA, 2022. United States Environmental Protection Agency, 2022. Solid Waste Disposal 2.2–1 2.2 Sewage Sludge Incineration.

Vaithyanathan, V.K.; Cabana, H. 2021. Integrated biotechnology management of biosolids: Sustainable ways to produce value-added products. *Frontiers in Water*. 3: 1-30.

Vamvuka, D.; Alexandrakis, S.; Galetakis, M. 2019. Combustion performance of sludge from a wastewater treatment plant in fluidized bed. Factorial modelling and optimization of emissions. *Frontiers in Energy Research*. 7: 1-10.

Wang, Z.; Hong, C.; Xing, Y.; Li, Y.; Feng, L.; Jia, M. 2018. Combustion behaviours and kinetics of sewage sludge blended with pulverized coal: With and without catalysts. *Waste Management*. 74: 288–296.

Wang, Z.; Hu Y.; Wang S.; Wu, G.; Zhan, X. 2023. A critical review on dry anaerobic digestion of organic waste: Characteristics, operational conditions, and improvement strategies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 176: 1-17.

Watson, J.; Zhang, Y.; Si B.; Chen, W-T.; de Souza, R. 2018. Gasification of biowaste: a critical review and outlooks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 83: 1–17.

Wei, L.; Zhu, F.; Lia, Q.; Xue, C.; Xia, X.; Yu, H.; Zhao, Q.; Jiang, J.; Bai, B. 2020. Development, current state and future trends of sludge management in China: Based on exploratory data and CO_2-equivalent emissions analysis. *Environment International*. 144: 1-12.

Wiechmann, B.; Dienemann ,C.; Kabbe, C.; Brandt, S.; Vogel, I.; Roskosch, A. 2013. Sewage sludge management in Germany; Umweltbundesamt GVP: Bonn, Germany.

Werle, S.; Sobek, S. 2019. Gasification of sewage sludge within a circular economy perspective: a Polish case study. *Environmental Science and Pollution Research*. 26: 35422-35432.

Wielinsky, J.; Müller, C.; Voegeliin, A.; Morgenroth, E.; Kaegi, R. 2018. Combustion of Sewage Sludge: Kinetics and Speciation of the Combustible. *Energy Fuels*. 32: 10656–10667.

Wilk, M.; Gajek, M.; Sliz, M.; Czerwínska,, K.; Lombardi, L. 2022. Hydrothermal carbonization process of digestate from sewage sludge: Chemical and physical properties of hydrochar in terms of energy application. *Energies*.15: 1-17.

Winchell, L., Ross, J.J.; Brose, D.A.; Pluth, T.B.; Fonoll X.; Norton, J.W.; Bell, K.Y. 2022. Pyrolysis and gasification at water resource recovery facilities: Status of the industry. *Water Environment Research*. 94: 1-20.

Wísniowska, E.; Kowalczyk, M. 2020. Recovery of cellulose, extracellular polymeric substances and microplastics from sewage sludge: A Review. *Energies*. 15: 1-11.

Wolff, H. J.; Nickel, K.; Houy, A.; Lunden, A. 2009. Intensivierung der anaeroben Schlammstabilisierung mit Ultraschall. KA Abwasser Abfall. 492–498

Wu, B.; Dai, X.; Chai, X. 2020. Critical review on dewatering of sewage sludge: Influential mechanism, conditioning technologies and implications to sludge reutilizations. *Water Research*. 180: 1-18.

Xu, Y., Liu, R.; Yang, D.; Dai, X. 2021. Sludge treatment and resource recovery towards carbon neutrality in China: current status and future perspective. *Blue-Green Systems*. 3: 1-9.

Xu, F.; Li, J.; He, Z. 2024. Comparative analysis of adding cotton straw and corn stover to improve the combustion performance of municipal sludge. *Scientific Reports*. 14: 1-15.

Xue, Y.; Liu, H.; Chen, S.; Dicht, N.; Da, X.; Li, N. 2015. Effects of thermal hydrolysis on organic matter solubilization and anaerobic digestion of high solid sludge. *Chemical Engineering Journal*. 264: 174–180.

Yadav, A. 2020. Production of biofuels by sewage sludge. *International Journal of Scientific Research and Engineering Development*. 3, 1334-1341.

Yang, Y.; Zhao, G.; Zhang, X.; Du,:J.; Dong, L.; Li,W. 2022. Application of primary sludge fermentation for the production of carbon source for full-scale biological nutrients removal. *Polish Journal of Environmental Studies*. 31: 4935-4942.

Yassin, L.; Lettieri, P.; Simons, S.J.R.; Germana, A. 2009. Techno-economic performance of energy-from-waste fluidized bed combustion and gasification processes in the UK context. *Chemical Engineering Journal*. 146: 315–327.

Yishai, O.; Lindner, S.N.; de la Cruz, J.G.; Tenenboim, H.; Bar-Even, A. 2016. The formate bio-economy. *Current Opinion in Chemical Biology*. 35: 1–9.

Zaccariello, L.; Mastellone, M.L. 2020. Gasification of sewage sludge in a bench-scale reactor. *Chemical Engineering Transaction*. 80: 175-180.

Zaharioiu, A.M.; Bucura, F.; Ionete, R.E.; Marin, F.; Constantinescu, M.; Oance, S. 2021. Opportunities regarding the use of technologies of energy recovery from sewage sludge. *SN Applied Sciences*.3: 1-11.

Zain, M.M.; Mohamed, A.R. 2018. An overview on conversion technologies to produce value added products from CH_4 and CO_2 as major biogas constituents. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 98: 56-63.

Zhang, W.; Alvarez-Gaitan, J.P.; Dastyar, W.; Saint, C.P.; Zhao, M.; Short, M.D. 2018. Value-added products derived from waste activated sludge: A biorefinery perspective. *Water*. 10: 1-20.

Zhao, Y.; Lu, W.; Damgaard, A.; Zhang, Y.; Wang, H. 2015. Assessment of co-composting of sludge and woodchips in the perspective of environmental impacts (EASETECH). *Waste Management*. 42: 55-60.

Zhao, X.; Jiang, G.; Li, A.; Li, Y. 2016. Technology, cost, a performance of waste-to-energy incineration industry in China. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 55: 115–130.

Zhang, J.; Zuo, W.; Tian, Y.; Chen, L.; Yin, L.; Zhang, J. 2017. Sulphur transformation during microwave and con-

ventional pyrolysis of sewage sludge. *Environmental Science and Technology*. 51: 709–717.
Zhuang, Z. 2019. Environmental and economic life cycle assessment of sewage sludge treatment process. Mr.Sc., The University of British Columbia, Canada.
Zrnčević, S. 2022. Smanjenje proizvodnje mulja na liniji vode uređaja za pročišćavanje otpadnih voda. *Hrvatske vode*. 30: 221-223.
Zrnčević, S. 2024. Smanjenje proizvodnje mulja na liniji mulja uređaja za pročišćavanje otpadnih voda. *Hrvatske vode*, 32, 35-54.

ENERGY RECOVERY FROM SLUDGE OPPORTUNITIES, LIMITATIONS, AND CHALLENGES

Abstract. High costs of sludge (generated during wastewater treatment) management and increasingly stricter legislation prompted the development of environmentally and economically acceptable methods of sustainable sludge treatment. Traditional sludge management methods, such as disposal and composting, are frequently replaced by alternative approaches focused on the recovery of energy and valuable resources from sludge.

Therefore, the paper presents the results of research where different biochemical (anaerobic digestion) and thermochemical (incineration, pyrolysis, gasification) processes of sludge conversion were applied, including technologies to recover energy from sludge, which reduce WWTP operational costs and environmental pollution. In addition, the characteristics of different processes of energy recovery from sludge are described in detail, including their advantages and shortcomings, and data are provided on their efficiency, feasibility and the current status. Furthermore, data are given on technological/economic and social/ecological assessment of some processes of energy recovery from sludge that contribute to the production of environmentally acceptable products, reduce dependence on non-renewable resources, reduce risks to human health and environmental pollution and create a way to ecologically acceptable, economically feasible and socially acceptable, i.e. sustainable sludge management.

Key words: sludge, anaerobic digestion, incineration, pyrolysis, gasification

ENERGIERÜCKGEWINNUNG AUS KLÄRSCHLAMM CHANCEN, GRENZEN UND HERAUSFORDERUNGEN

Zusammenfassung. Die hohen Kosten für die Entsorgung von Klärschlamm, der bei der Abwasserbehandlung entsteht, und die zunehmend strengen gesetzlichen Bestimmungen haben die Entwicklung von umwelt- und ökonomisch verträglichen Methoden für eine nachhaltige Klärschlammbewirtschaftung gefördert. Traditionelle Methoden der Klärschlammentsorgung, wie Deponierung und Kompostierung, werden zunehmend durch alternative Ansätze ersetzt, die auf Energierückgewinnung und die Gewinnung wertvoller Ressourcen aus Klärschlamm abzielen. Daher werden in diesem Beitrag die Ergebnisse von Untersuchungen vorgestellt, die verschiedene biochemische (anaerobe Vergärung) und thermochemische (Verbrennung, Pyrolyse und Vergasung) Schlammumwandlungsverfahren sowie Technologien zur Energiegewinnung aus Klärschlamm einsetzten, wodurch die Betriebskosten der Kläranlage sowie die Umweltbelastung reduziert werden. Des Weiteren werden die Eigenschaften verschiedener Verfahren für die Energierückgewinnung aus Klärschlamm detailliert beschrieben und ihre Vor- und Nachteile aufgelistet, ebenso wie Daten zu ihrer Effizienz, Machbarkeit und ihrem aktuellen Stand. Es werden auch Daten zur technischen, ökonomischen, und sozial-ökologischen Bewertung einiger Verfahren für die Energiegewinnung aus Klärschlamm bereitgestellt, die zur Herstellung umweltfreundlicher Produkte beitragen, die Abhängigkeit von nicht erneuerbaren Ressourcen verringern, das Risiko für die menschliche Gesundheit und die Umweltverschmutzung reduzieren und den Weg für ein umweltfreundliches, wirtschaftlich tragfähiges und sozialverträgliches, d. h. nachhaltiges Klärschlammmanagement ebnen.

Schlüsselwörter: Klärschlamm, anaerobe Vergärung, Verbrennung, Pyrolyse, Vergasung