

UNIVERZA V MARIBORU  
FAKULTETA ZA STROJNIŠTVO

Simona ZVONAR

**NAPREDNE TEHNOLOGIJE ZA  
PRED/OBDELAVO MULJEV IN RAZVOJ NOVIH  
MATERIALOV IZ LE-TEH**

Magistrsko delo  
študijskega programa 2. stopnje  
Tehniško varstvo okolja

Maribor, junij 2019

# **NAPREDNE TEHNOLOGIJE ZA PRED/OBDELAVO MULJEV IN RAZVOJ NOVIH MATERIALOV IZ LE-TEH**

Magistrsko delo

Študentka:	Simona ZVONAR
Študijski program:	študijski program 2. stopnje Tehniško varstvo okolja
Mentor:	doc. dr. Filip KOKALJ
Somentorica:	red. prof. dr. Lidija FRAS ZEMLJIČ
Somentor:	asist. dr. Božidar BRATINA

Maribor, junij 2019



Univerza v Mariboru

Fakulteta za strojništvo

Smetanova ulica 17  
2000 Maribor, Slovenija

Številka: TVD-BM0033

Datum in kraj: 21.5.2019, Maribor

Na osnovi 330. člena Statuta Univerze v Mariboru (Statut UM-UPB12, Uradni list RS, št. 29/2017) izdajam:

#### SKLEP O ZAKLJUČNEM DELU

**SIMONI ZVONAR**, študentki magistrskega študijskega programa druge stopnje **TEHNIŠKO VARSTVO OKOLJA**, se dovoljuje izdelati zaključno delo.

Tema zaključnega dela je pretežno s področja Katedre za energetska, procesna in okoljska inženirstvo.

Mentor: doc. dr. FILIP KOKALJ  
Somentorica: red. prof. dr. LIDIJA FRAS ZEMLJIČ  
Somentor: asist. dr. BOŽIDAR BRATINA, Fakulteta za elektrotehniko, računalništvo in informatiko, Univerza v Mariboru

Zunanji delovni somentor: /

Naslov zaključnega dela: **Napredne tehnologije za pred/obdelavo muljev in razvoj novih materialov iz lastih**

Naslov zaključnega dela v angleškem jeziku: **Advanced Technologies for Pre-Treatment of Sludge and Development of New Materials from The Same**

Rok za izdelavo in oddajo zaključnega dela je: **06.06.2019**. Zaključno delo je potrebno izdelati skladno z »Navodili za pripravo magistrskega dela« in ga v štirih izvodih oddati v pristojnem referatu članice. Hkrati se odda tudi izjava mentorja in somentorjev o ustreznosti zaključnega dela ter poročilo o preverjanju podobnosti z drugimi deli.

Pravni pouk: Zoper ta sklep je možna pritožba na Senat članice v roku 10 delovnih dni od dneva prejema sklepa.



Dekan:

red. prof. dr. Bojan Doljak

Obvestiti:

- kandidata,
- mentorja,
- somentorja,
- oddati v arhiv.

**FS**

## IZJAVA

Podpisana \_\_\_\_\_, izjavljam, da:

- je magistrsko delo rezultat lastnega raziskovalnega dela,
- predloženo delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršnekoli izobrazbe po študijskem programu druge fakultete ali univerze,
- so rezultati korektno navedeni,
- nisem kršil-a avtorskih pravic in intelektualne lastnine drugih,
- soglašam z javno dostopnostjo magistrskega dela v Knjižnici tehniških fakultet ter Digitalni knjižnici Univerze v Mariboru, v skladu z Izjavo o istovetnosti tiskane in elektronske verzije zaključnega dela.

Maribor, \_\_\_\_\_ Podpis: \_\_\_\_\_

## **ZAHVALA**

*Zahvaljujem se mentorju, doc.dr. Filipu Kokalju  
in somentorjema, red.prof. dr. Lidiji Fras Zemljič  
in asist. dr. Božidaru Bratini za strokovno  
pomoč in nasvete skozi pisanje magistrskega dela.*

*Prav tako bi se rada zahvalila vsem, ki ste  
kakorkoli pripomogli k nastanku tega dela.*

*Posebna zahvala gre mojim staršem, ki so mi  
omogočili šolanje in verjeli vame.*

*In zaročencu Petru, ki je bil od začetka moja  
največja podpora.*

# NAPREDNE TEHNOLOGIJE ZA PRED/OBDELAVO MULJEV IN RAZVOJ NOVIH MATERIALOV IZ LE-TEH

**Ključne besede:** komunalna odpadna voda, čiščenje odpadne vode, obdelava odpadnega mulja, gnojilo, gorivo

**UDK:** 628.336(043.2)

## POVZETEK

*Blato, ki je nastaja na čistilnih napravah odpadnih voda, je precejšn problem. Ustrezno ravnanje z odpadno vodo je prioriteta pri upravljanju z vodami. Ne glede na to, v kolikšni meri se čistijo odpadne vode, te tvorijo določeno količino blata (0,5 kg blata/m<sup>3</sup> odpadne vode) – pojavlja se torej kot stranski produkt, ki ga je treba odstraniti v skladu z zakonskimi predpisi. V pričujočem delu so podrobneje opisani možni zaključni postopki in odlaganje blata iz čistilne naprave za odpadne vode.*

*V magistrskem delu smo se osredotočili na ponovno uporabo blata - za razvoj novih materialov, ki se lahko uporabljajo na področju kmetijstva kot gnojilo/ojačevalci humusa ali pa za toplotno obdelavo. Pred začetkom eksperimentalnega dela smo morali blato dehidrirati. Testiranje blata v laboratoriju za tvorbo potencialnega goriva je potekalo s kemijsko analizo, merjenjem vsebnosti vlage, določevanje kurilne vrednosti in klora.. V drugem poskusu smo na osnovi kalilnega in rastnega testa pridobili rezultate, ki kažejo, ali je blato primerno za uporabo v kmetijske namene.*

# ADVANCED TECHNOLOGIES FOR PRE-TREATMENT OF SLUDGE AND DEVELOPMENT OF NEW MATERIALS FROM THE SAME

**Keywords:** Municipal waste water, wastewater treatment, waste sludge treatment, fertilizer, fuel

**UDK:** 628.336(043.2)

## ABSTRACT

*Sludge, which is produced as a product on waste water treatment plants, is a major environmental problem the world. Adequate waste water treatment is a priority for water management. Regardless of the concept of wastewater treatment, a certain amount of sludge (0,5 kg of sludge / m<sup>3</sup> of waste water) is produced as a by-product that needs to be disposed of in accordance with legal requirements. Possible procedures for the final treatment and disposal of sludge from the wastewater treatment plant are detailed in this document.*

*In the graduation work we focused on the recycling of sludge, that is, on the development of new materials that will be applicable in the field of agriculture as fertilizer/humus enhancers and for thermal treatment. Before the very beginning of the experimental work, the sludge had to be dehydrated. The sludge testing in the laboratory for the development of a potential fuel consisted of a chemical analysis, a measurement of the moisture content, the determination of the heating value and chlorine. In the second experimental work on the basis of the growth and calorie test, we obtained results that show us whether the sludge is suitable for agricultural purposes.*

## KAZALO VSEBINE

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>1.1. Opredelitev problema</b> .....	2
<b>1.2. Namen, hipoteze in cilji</b> .....	2
<b>1.3. Metode raziskovanja</b> .....	3
<b>2. TEORETIČNI DEL</b> .....	4
<b>2.1. Čistilne naprave</b> .....	4
<b>2.2. Vrste blata</b> .....	5
<b>2.3. Obdelava odpadnega blata</b> .....	6
2.3.1. Direktno odlaganje.....	7
2.3.2. Vnos v tla.....	8
2.3.3. Stabilizacija .....	10
<b>2.4. Možnosti uporabe blata</b> .....	12
2.4.1. Uporaba na poljih in v gozdarstvu .....	13
2.4.2. Bioplin .....	14
2.4.3. Uporaba v gradbeni industriji .....	15
2.4.4. Uporaba blata v svetu .....	15
2.4.5. Uporaba blata v Sloveniji .....	18
<b>3. EKSPERIMENTALNI DEL</b> .....	21
<b>3.1. Dehidracija</b> .....	22
<b>3.2. Laboratorijska analiza predhodno dehidriranih vzorcev</b> <b>mulja</b> .....	25
3.2.1. Kemijska analiza goriv .....	25
3.2.2. Merjenje vsebnosti vlage .....	26
3.2.3. Določevanje kurilne vrednosti .....	27
3.2.4. Določevanje vsebnosti klora .....	29
<b>3.3. Sterilizacija mulja</b> .....	30
<b>3.4. Določevanje sprejemljivosti za rastline / rastni test</b> .....	31
3.4.1. Določevanje pH .....	32



3.4.2. Določevanje električne prevodnosti .....	33
<b>3.5. Priprava tekočega substrata.....</b>	<b>33</b>
3.5.1. Odstranitev težkih kovin iz tekočega substrata .....	34
3.5.2. Razklop za določevanje elementov v vodi z dušikovo (V) kislino in analiza kemijske sestave s induktivno sklopljeno plazmo – optično emisijsko spektroskopijo ICP-OES .....	36
<b>3.6. Izvedba kalilnega testa.....</b>	<b>38</b>
<b>4. REZULTATI IN DISKUSIJA.....</b>	<b>40</b>
<b>4.1. Potencialno gorivo.....</b>	<b>40</b>
4.1.1. Rezultati kemijske analize goriv .....	40
4.1.2. Rezultati vsebnosti vlage .....	41
4.1.3. Preračunavanje vsebnosti kovin na suho snov .....	42
4.1.4. Rezultati meritev kurilne vrednosti .....	43
4.1.5. Rezultati meritve vsebnosti klora.....	44
<b>4.2. Potencialna uporaba mulja kot gnojilo.....</b>	<b>45</b>
4.2.1. Rezultati pH in električne prevodnosti .....	45
4.2.2. Rezultati odstranitve težkih kovin v tekočem substratu .....	46
4.2.3. Rezultati kalilnega testa .....	50
4.2.4. Rezultati rastnega testa s kitajskim zeljem .....	55
<b>5. ZAKLJUČEK.....</b>	<b>59</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>61</b>

## SEZNAM SLIK

Slika 2.1.: Shema postopkov obdelave mulja .....	7
Slika 2.2.: Ravnanje z blatom iz komunalnih čistilnih naprav, Slovenija, 2000-2014 .....	18
Slika 2.3.: Predvideno ravnanje z blatom iz komunalnih čistilnih naprav do leta 2030 .....	18
Slika 2.4.: Predvidena povprečna letna toplotna moč goriva iz blata iz komunalnih in skipinskih čistilnih naprav do leta 2030 .....	19
Slika 3.1.: Shema eksperimentanega dela .....	22
Slika 3.2.: Laboratorijska pilotna naprava za kontaktno vakuumsko sušenje komunalnega mulja .....	23
Slika 3.3.: Merjenje rentgenskim fluorescenčnim spektrometrom .....	26
Slika 3.4.: Analizator merjenja vlage .....	27
Slika 3.5.:Prikazana metodologija dela za funkcionalizacijo s karboksimetil-hitozonom (CMC) .....	35
Slika 3.6.: Pripravljeni vzorci za ICP-OES .....	37
Slika 3.7.: Redčeni vzorci mulja .....	38
Slika 4.1.:Semena vrtna kreše v poskusu 1 po 48 urah .....	50
Slika 4.2.: Semena vrtna kreše v poskusu 2 po 48 urah .....	52
Slika 4.3.: Semena vrtna kreše po 48 sati v poskusu 3 .....	53
Slika 4.4.: Rastni test 1. poskusa .....	55
Slika 4.5.: Začetek 2. rastnega testa .....	56
Slika 4.6.: 2.test po sedem dneh .....	56
Slika 4.7.: Konec rastnega testa v poskusu 3 .....	57
Slika 4.8.: Rastline posajene v mešanici očiščenega mulja .....	57

## SEZNAM PREGLEDNIC

Tabela 2.1.: Mejne vrednosti koncentracije težkih kovin v blatu, ki se uporablja v kmetijstvu .....	9
Tabela 2.2.: Značilnosti aerobne in anaerobne stabilizacije (digestije) .....	11
Tabela 2.3.: Prednost in slabosti glavnih postopkov odstranjevanja blata .....	16
Tabela 2.4.: Nastajanje blata komunalnih in skupinskih čistilnih naprav v obdobju 2006-2014 .....	19
Tabela 4.1.: Rezultati analize dehidriranega vzorca mulja .....	40
Tabela 4.2.: Rezultati meritve vlage .....	41
Tabela 4.3.: Rezultati vsebnosti kovin na suho snov .....	43
Tabela 4.4.: Vrednosti pH in električne prevodnosti .....	45
Tabela 4.5.: Koncentracija težkih kovin v neočiščenem substratu .....	47
Tabela 4.6.: Koncentracija težkih kovin v očiščenem substratu .....	48
Tabela 4.7.: Mejne vrednosti parametrov za uvrstitev komposta v kakovostni razred .....	49
Tabela 4.8.: Število vzkalitih semen v poskusu 1 .....	51
Tabela 4.9.: Število vzkalitih semen v poskusu 2 .....	52
Tabela 4.10.: Število vzkalitih semen v poskusu 3 .....	53
Tabela 4.11.: Indeks kaljivosti .....	54

## 1. UVOD

Razvoj civilizacije in znatna rast naselij ter s tem tudi rast standarda prebivalstva je privedla do znatnega povečanja stranskih proizvodov življenja ljudi – količine odpadkov in drugih oblik onesnaževanja, ki jih ustvarjajo ogromni sistemi, odgovorni za njihovo sanacijo. Onesnaževanje vode je velik problem onesnaževanja okolja. Rast prebivalstva in naselij povečujeta tudi porabo vode, kar povzroča več odpadne vode. Če se bo ta trend onesnaževanja vode nadaljeval, ne da bi ukrepali pri reševanju problemov, bo resno ogrozil kakovost življenja.

Zato nekatere evropske države že dolgo uporabljajo tehnike čiščenja odpadne vode za njihovo čiščenje in ponovno uporabo. Na srečo je takšen trend vse pogostejši tudi pri nas. Skozi različne projekte je mogoče uspešno rešiti problem oskrbe z vodo, za še boljši rezultat projekta, ki bi lahko našo državo dvignile na evropsko raven, pa je primerna sodobna čistilna naprava za odpadne vode.

S približevanjem letu 2020 in hitrim povečanjem dinamike gradnje naprav za čiščenje odpadnih voda, bo problem končnega odlaganja blata čistilnih naprav rasel, za začetek pa je treba v to tehnologijo vlagati ogromno finančnih sredstev.[11]

Projekte za nove naprave za čiščenje odpadnih voda bo treba dopolniti z obsežno analizo in raziskavami glede problematike blata, ki upoštevajo temeljne rezultate, kot so kakovost blata iz vidika možnosti ponovne uporabe, energijske vrednosti, enote količine blata, kemikalije v blatu, možnost centralizirane obdelave, razpoložljivosti kmetijskih in drugih površin za ponovno uporabo, vse to pa mora izpolnjevati tudi zakonske zahteve. [1]

Tako bomo dobili sliko o učinkovitosti javne kanalizacije in čistilnih naprav ter o ceni na enoto volumna obdelane odpadne vode, ki ne temelji le na stroških, ki nastanejo v napravi za obdelavo odpadne vode, ampak na vseh stroških, ki močno povečujejo stroške končnega odlaganja blata. [3]

Mulj/blato čistilnih naprav je po svoji sestavi in količini, predelavi in končni odstranitvi, velik tehnološki in ekonomski problem vsakega javnega odvodnega sistema. [1]

## 1.1. Opredelitev problema

Obdelava in trajno odstranjevanje blata, ki nastane med čiščenjem odpadne vode, je glavni problem za čistilne naprave. Učinek čiščenja odpadne vode se ne meri samo s kakovostjo obdelane odpadne vode, ampak tudi z učinkovito obdelavo blata, ki se ekstrahira med čiščenjem. Poleg neškodljivih snovi v blatu so nevarne tudi snovi, ki so med čiščenjem ločene od odpadne vode, in vključujejo: biomaso, hranila, težke kovine, organske spojine in drugo. Danes je za obdelavo blat na voljo širok razpon mehanskih, fizikalnih, bioloških in termičnih procesov. Blato je potrebno obdelovati in dokončno odstraniti, prihodnost pa je v razvoju novih produktov dodane vrednosti iz teh blat, ne da bi pri tem ogrozili okolje. [7]

## 1.2. Namen, hipoteze in cilji

Raziskava na temo magistrskega dela je pokazala, da je obravnavana tematika obsežna in v današnjem svetu zelo aktualna. Da bi bolje razumeli problem blata iz čistilne naprave za odpadne vode, bo to delo pokazalo, kako pomembna je ustrezna obdelava blata na konkretnem primeru vzorca mulja iz čistilne naprave Maribor.

Predpostavka je, da so specifični mulji onesnaženi s težkimi kovinami, ki jih je potrebno odstraniti in nato obdelati s posebnimi postopki, da dobimo želeni produkt dodane vrednosti, kot recimo gorivo in gnojilo (ojačevalec humusa). S ponovno uporabo mulja dodane vrednosti rešimo problem njegovega odlaganja na odlagališčih.

### Glavne hipoteze:

Hipoteza 1: Mulj lahko vsebuje veliko količino težkih kovin

Hipoteza 2: Mulji so lahko uporabni kot gorivo

Hipoteza 3: Mulji so lahko uporabni kot ojačevalci humusa – gnojila

Cilj magistrskega dela je preučiti fizikalno-kemijske lastnosti blata in preučiti postopke odstranjevanja blata iz čistilnih naprav v skladu z načeli trajnostnega razvoja. Za doseganje dobrih rezultatov je treba blato najprej dehidrirati in sterilizirati, nato pa izvesti aplikativne poskuse na področju goriv in gnojil, predstavljenih v poskusnem delu.

### **1.3. Metode raziskovanja**

V magistrskem delu smo uporabili eksperimentalne metode raziskovanja. Delo je osredotočeno na snovno ponovno uporabo komunalnega blata. V podjetju Gorenje Surovina smo naredili prvi del eksperimenta, to je kemijska analiza blata, ki se izvaja v laboratoriju, primernemu za delo v skladu z zakonodajo in evropskimi standardi. Parametri, ki smo jih pridobili na podlagi testov, kažejo, ali je blato primerno za energijsko uporabo v obliki goriva.

V drugem delu poskusa je namen ugotoviti možnost uporab blata kot ojačevalca humusa oz. gnojilo. Poskuse zarastni in kalilni test smo ponovili trikrat, dokler mulj ni bil obdelan do te mere, da smo dobili zelene rezultate.

## 2. TEORETIČNI DEL

### 2.1. Čistilne naprave

Čistilna naprava je temeljna naprava za čiščenje odplak. Očiščene odplake nato vračamo nazaj v okolje. Gre za razne kemijske, fizične in biološke postopke, pri katerih odpadno vodo očistimo tako, da ni več škodljiva za okolje in ljudi. Cilj tega čiščenja je, da okolje zavarujemo pred težkimi kovinami ter drugimi organskimi škodljivimi snovmi, ki se nahajajo v odpadni vodi. Čiščenje odpadnih voda oziroma odplak je neke vrste postopek odstranjevanja onesnaževalcev odpadnih voda, tako površinskih kot tudi voda iz gospodinjstev. Z uporabo naprednih tehnologije je sedaj mogoče, da odpadno vodo ponovno uporabimo. [4]

Osnovni cilj vsake čistilne naprave:

- pretvoriti odpadne snovi, prisotne v odpadni vodi, v stabilne oksidirane končne produkte, ki jih varno odvajamo v površinske vode, brez kakršnih koli škodljivih učinkov na okolje,
- zaščititi javno zdravje,
- poskrbeti, da bo odpadna voda učinkovito očiščena na zakonit način, brez motenj ali kršenja predpisov,
- reciklirati in pridobiti nazaj koristne sestavine odpadne vode,
- poskrbeti za varčen postopek odstranjevanja odpadne vode in
- se podrediti zakonskim standardom in zagotoviti ustrezno odvajanje vod. [5]

**Biološka čistilna naprava (gospodinjstvo)**- gre za kompaktne mehansko-biološke naprave za čiščenje sanitarno-fekalnih voda [5]. Sestavlja joprodnata posteljica, kamor je posejano močvirsko rastlinje. Organsko onesnaževanje razgrajujejo bakterije, ki so pritrjene na dno pri koreninah rastlin, medtem ko hranila porabljajo rastline za rast. [6]

**Komunalna čistilna naprava (komunala)**-za komunalno odpadno vodo ali mešanico komunalne in padavinske odpadne vode. Sestavljena je iz štirih osnovnih sklopov, ki omogočajo: predčiščenje, primarno, sekundarno in terciarno čiščenje. [6]

**Mala komunalna čistilna naprava** - ureja odvajanje odpadnih voda iz malih komunalnih čistilnih naprav, do 2000 PE (populacijski ekvivalent je enota za obremenjevanje voda, ki ustreza onesnaževanju, ki ga dnevno povzroči en prebivalec – 1 PE je enak 60 g BPK5/dan).[6]

**Tehnološka čistilna naprava(industrija)** -za tehnološko odpadno vodo, sestavljena iz ene ali več naprav, v katerih poteka isti ali več različnih tehnoloških postopkov. V osnovi lahko te vode razdelimo v dve skupine: biološko razgradljivo (združljivo) in biološko nerazgradljivo (nezdružljivo) vodo. Biorazgradljivo vodo lahko mešamo s sanitarnimi odpadnimi vodami in kanalizirati v istem sistemu. V tej skupini najpogosteje spadajo vode iz živilske industrije, ker vsebujejo odpadne snovi živil. Biološko nerazgradljivo vodo je treba očistiti pred mešanjem z mestnim odpadnim vodami na mestu nastanka. Čiščenje poteka za odstranjevanje eksplozivnih, korozivnih in vnetljivih snovi, odstranjevanje inhibitorjev, ki preprečujejo delovanje čistilnih naprav za odpadne vode, in nadzor nad strupenimi snovmi, ki preprečujejo biorazgradnjo. [6, 9]

**Skupinska čistilna naprava** - naprava za mešanico komunalne in padavinske odpadne vode ali za tehnološko odpadno vodo. [5]

## 2.2. Vrste blata

Količina blata, pridobljenega iz odpadnih voda, je odvisna predvsem od stopnje onesnaženja vode, kakovosti čiščenja odpadne vode, pa tudi od samega procesa čiščenja. Bolj ko je postopek čiščenja odpadne vode popoln, večja je količina blata. Naslednji cilj, ne glede na postopek obdelave blata, je zmanjšanje prostornine, tj. čim večje količine vode iz blata. To zmanjša stroške nadaljnje obdelave. Količine ločenega blata segajo od 40 do 60 g suhe snovi / ES / dan (ES = Evropska skupnost, enakovredna populacija ES). Različne stopnje čiščenja rezultirajo v različne mulje, s čimer se razlikujejo primarno, sekundarno ali biološko, terciarno blato in aktivno blato.

**Primarno blato** – ločuje se po prvi stopnji čiščenja od primarnega ali predhodnega precipitatorja, vsebuje anorganske snovi (pesek, glino, karbonate in kovinske okside), organske lahko razgradljive snovi (beljakovine, maščobe, ogljikovi hidrati), organske trde razpadne snovi (različna vlakna) ter mikroorganizme, kot so bakterije, virusi in glive.



**Sekundarno blato** - ločimo od biološkega reaktorja s postopki aerobne ali anaerobne degradacije raztopljenih organskih snovi. Vsebuje pretežno žive bakterijske mase in njihove ostanke

**Terciarno blato** – nastalo v ločeni tretji stopnji čiščenja odpadne vode. Vsebuje ostanke reakcije dodatnih kemikalij za odpadno vodo in njeno vsebino, ki se doda v koagulacijo, vsebuje tudi adsorbente s sestavinami, adsorbiranimi glede na uporabljeni postopek.

**Aktivno blato** - nastane z medsebojnim povezovanjem bakterij, kvasovk in alg, ki imajo s suspendiranimi delci drugačen naboj v večjih ali manjših agregatih, imenovanih kosmiči ali flokule.[7]

### 2.3. Obdelava odpadnega blata

Blato je zelo specifična vrsta odpadnega materiala in se razvrsti v skupino nevarnih odpadkov, zato so postopki predelave blata zelo specifični. V postopkih so, razen vodstvenih delavcev, za to zadolženi strokovnjaki s področja ravnanja z odpadki. Gošča (ostanek) po čiščenju odpadne vode tvori heterogeno maso, ki sestoji iz tekoče zmesi, pri kateri so zato suspendirane snovi različnih velikosti in tako različne metode obdelave blata.

Ker je značilnosti blata zelo težko napovedati vnaprej, je težko natančno definirati postopek obdelave blata. Zato je treba tehnološko čiščenje vode predhodno izdelati in šele po nastanku blata določiti njegove lastnosti in nato najbolj sprejemljive načine predelave. To bo optimiziralo celoten postopek upravljanja blata. [7]

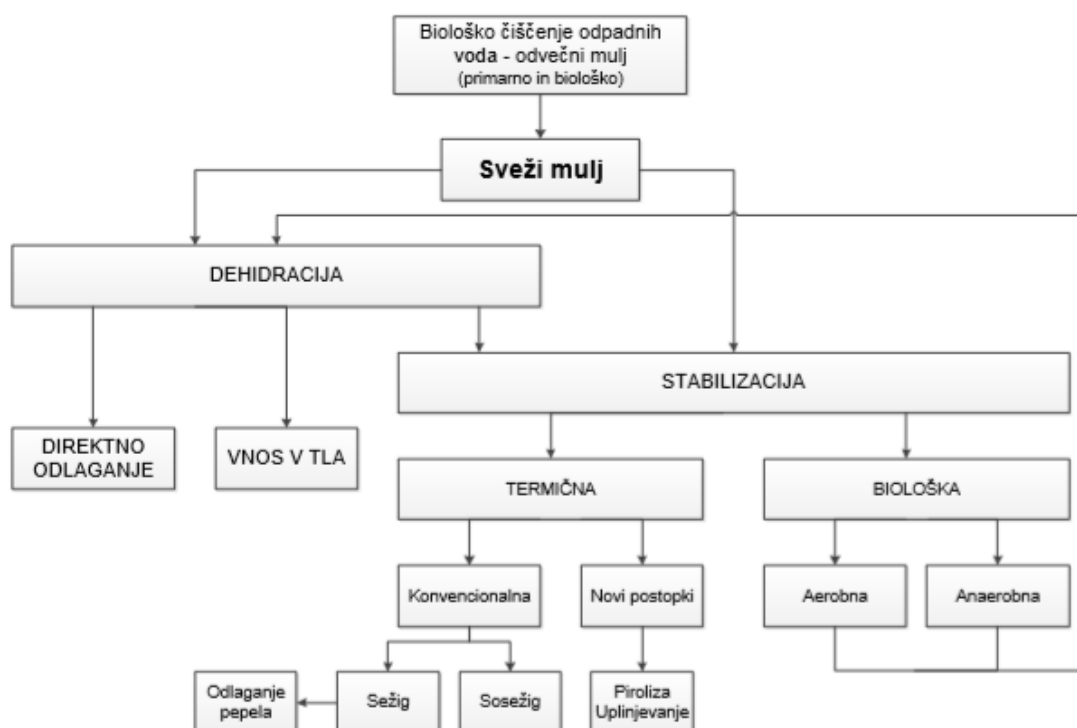
Osnovni cilji obdelave odpadnega blata so:

- zmanjšanje količine na vsaki stopnji predelave, da se zmanjšajo stroški nadaljnje predelave in prevoza obdelanega blata na lokacijo končnega odstranjevanja (odstranjevanje),
- spremljanje razgradnje odpadnega materiala za preprečevanje neželenih vplivov na okolje pri končnem odlaganju. [1]

Slika 2.1. prikazuje shemo postopkov obdelave mulja. [6] Postopek obdelave blata na čistilnih napravah odpadnih voda običajno poteka skozi tri osnovne faze, to so zgostitev (2-12% ST), stabilizacija in drenaža / dehidracija (25-35% ST).

Z zgoraj omenjenimi tremi postopki obdelave osnovnega blata so na voljo tudi dodatni koraki za obdelavo blata, ki se lahko uporabijo, kot so na primer: homogenizacija, kondicioniranje, sušenje, toplotna oksidacija, sežig in dezinfekcija. [8]

Slika 2.1: Shema postopkov obdelave mulja



### 2.3.1. Direktno odlaganje

Odlaganje dehidriranega mulja iz čistilnih naprav na odlagališča komunalnih odpadkov je najstarejši in še do pred nekaj leti najbolj uporabljen način končnega ravnanja z muljem. V skladu z direktivo Sveta ES (1999/31/ES) o odlaganju odpadkov na odlagališčih je biorazgradljive odpadke bilo dovoljeno odlagati le, če so bili ti primerno obdelani (stabilizirani, z manjšo vsebnostjo organske snovi) in še tu so se morale količine tako odloženega mulja zmanjševati. [6]

Pri izdelavi scenarija nastajanja in obdelave blata je upoštevano, da je od leta 2009 (16.7.2019.) prepovedano odlaganje blata iz komunalnih in skupnih čistilnih naprav na

odlagališčih, vključno z njegovo uporabo za izdelavo prevleke odlagališč nenevarnih odpadkov. Do leta 2014 je morala biti tudi povsem opuščena nedovoljena uporaba biološko neobdelanega blata iz komunalnih in skupnih čistilnih naprav za izdelavo umetno pripravljene zemljine pri prekrivanju površin na območju degradiranega okolja (najpogosteje površin opuščeni kamnolomov), neposredna uporaba delno osušenega in dalj časa skladiščenega blata iz komunalnih in skupnih čistilnih naprav s posipanjem po kmetijskih zemljiščih pa bo zanemarljiva za blato iz komunalnih čistilnih naprav z zmogljivostjo več kot 1.000 PE. [13]

### 2.3.2. Vnos v tla

Direktno odlaganje mulja v okolje opisuje Uredba o mejnih vrednostih vnosa nevarnih snovi in gnojil v tla (Uradni list RS, št. 84/05 z dne 16. 9. 2005). Okoljevarstveno dovoljenje za vnos blata ali komposta z omejeno uporabo na kmetijskem zemljišču izda ministrstvo, pristojno za varstvo okolja, če izmerjene vrednosti težkih kovin in obstojnih organskih onesnaževalcev v tleh kmetijskega zemljišča ne presegajo mejne vrednosti za te kovine v tleh v skladu s predpisom, ki ureja mejne, opozorilne in kritične vrednosti nevarnih snovi v tleh. [13] Odlaga se lahko na območjih, kjer ne predstavlja nevarnosti za okolje (kmetijska zemljišča, pronicanje v kopenske ali podzemne vode) in v količinah, ki so predpisane. [6]

Blato iz komunalnih čistilnih napravah se uporablja za kmetijske namene zaradi zapiranja prehranjevalnega tokokroga na način, ki ne ogroža zdravja ljudi, okolja in trajnostne rodovitnosti tal. To zahteva, da je blato iz komunalnih čistilnih napravah ustrezne kakovosti. Onesnaženega blata (v skladu z zakonodajo) se ne sme vnašati v tla. Preveriti je treba tudi, da dolgoročna kmetijska uporaba blata ne pripelje do čezmernega povečanja koncentracije škodljivih snovi v tleh. Ustrezni splošni okvir rabe blata iz komunalnih čistilnih napravah je določen s predpisom, ki ureja uporabo blata iz KČN v kmetijstvu.

Uporaba blata KČN ponavadi povzroča vnos v tla le majhnih količin teh skupin organskih spojin, ki pa se kopičijo in na dolgi rok lahko škodljivo vplivajo na rodovitnost tal ali na celotno prehranjevalno verigo. Glede na to je treba uporabo blata KČN za kmetijske namene kritično obravnavati in zaradi varnosti preskrbe s hrano njegovo uporabo podvreči povečanemu nadzoru.

Čas in količino vnosa blata iz KČN na kmetijska zemljišča je treba prilagoditi rasti rastlin. Po kmetijskih površinah se lahko raztresa blato iz komunalnih čistilnih naprav, ki vsebuje dovolj hranil biološkega izvora in pri tem ne presega dovoljenih količin fosforja in dušika, pri čemer pa mora biti uporaba blata prilagojena potrebam rastlin po hranilih.

Mejne vrednosti za koncentracije težkih kovin v blatu iz komunalnih čistilnih naprav, ki se uporablja v kmetijstvu, so navedene v spodnji tabeli. Če je presežena vsebnost težkih kovin, uporaba blata iz komunalnih čistilnih v kmetijstvu kot obdelanega blata ni dovoljena. [13]

Tabela 2.1: Mejne vrednosti koncentracije težkih kovin v blatu, ki se uporablja v kmetijstvu

ONESNAŽEVALO/TEŽKA KOVINA	OBDELANO BLATO (mg/kg suhe snovi)
Kadmij in njegove spojine, izražene kot Cd	1,5
Krom in njegove spojine, izražene kot celotni Cr	200
Baker in njegove spojine, izražene kot Cu	300
Živo srebro in njegove spojine, izražene kot Hg	1,5
Nikelj in njegove spojine, izražene kot Ni	75
Svinec in njegove spojine, izražene kot Pb	250
Cink in njegove spojine, izražene kot Zn	1200

Mejne vrednosti iz tabele 2.1. veljajo za koncentracije težkih kovin v obdelanem blatu. Izmerjene vrednosti morajo biti preračunane na 30-odstotno vsebnost biološko razgradljivih organskih snovi v obdelanem blatu. Običajno je v blatu iz KČN 70 odstotkov organskih snovi (hlapne snovi, izmerjene kot žarilna izguba), biološko pa se razgradi v času več kot 30 dni biološke aerobne ali anaerobne razgradnje okoli 50 odstotkov organske snovi.

Pravna ureditev uporabe blata iz KČN z vsebnostjo težkih kovin, ki presega mejne vrednosti koncentracij iz zgornje tabele, je enakovredna ureditvam drugih držav EU, pri čemer v nekaterih državah takega blata ni treba biološko obdelati, ampak so za njegovo neposredno nekmetijsko rabo določene posebne mejne vrednosti, ki odgovarjajo mejnim vrednostim za težke kovine za kompost 2. razreda okoljske kakovosti. [12, 13]

### 2.3.3. Stabilizacija

Skoraj vsi procesi na čistilnih napravah se končajo s proizvodnjo blata. Na večini čistilnih naprav se blato naprej zgošča in nato prenese v stabilizacijski proces kot nadaljnja obdelava

blata. Stabilizirane snovi ali "biosnovi" se nato pošljejo na končno odlaganje (ali uporabo). Za stabilizacijo blata uporabljamo anaerobno in aerobno presnovo.

Cilji stabilizacije blata so:

- uničenje patogenih organizmov,
- odstranjevanje vonja,
- stabilizacija organskih snovi in
- koncentriranje trdnih snovi. [15]

Možni so naslednji postopki stabilizacije blata: kemijski, toplotni in biološki. [1]

**Biološka stabilizacija** –Biološkega stabilizacija blata pomeni enega od dveh procesov organske degradacije - aerobnega (kisika) ali anaerobnega (brez kisika). Velike naprave običajno uporabljajo anaerobno stabilizacijo. Anaerobna stabilizacija je edini biološki proces, ki lahko izkorišča energijsko blato in proizvodnjo bioplina. Bioplin, ki je produkt anaerobne stabilizacije, vsebuje približno 2/3 metana in 1/3 ogljikovega dioksida ter ima kurilno vrednost 6,63 kWh / m<sup>3</sup> plina [10]. Glavne značilnosti aerobne in anaerobne digestije so prikazane v tabeli 2.2. [7]

Aerobna stabilizacija pomeni aerobno razgradnjo odvečnega blata (primarnega in sekundarnega) s pomočjo aerobnih bakterij. Zaradi stalnega zračenja in pomanjkanja hrane pride do hidrolize bakterijskih celic, ki predstavljajo hrano preživelim bakterijam. Zaradi tega pride do zmanjšanja količine odvečnega blata. Aerobna stabilizacija prinese številne prednosti:

- podaljša interval odvoza blata
- zmanjša stroške odvoza odvečnega blata in posledično vpliva na zmanjšanje emisije plinov v okolje zaradi uporabe vozil za odvoz blata
- brez notranjih gibajočih delov (mehansko in električne opreme), kar pomeni manj stroškov vzdrževanja s strani operatorjev
- majhen vizualni vpliv na okolico, kar je celotna podzemna vgradnja
- deluje neodvisno od ostale čistilne naprave

Tabela 2.2: Značilnosti aerobne in anaerobne stabilizacije (digestije)

Aerobna stabilizacija	Anaerobna stabilizacija
Nima energetske učinkovitosti	Dobra energetska učinkovitost
Enostaven pogon, nizki stroški postavitve	1/3 manjša teža suhe snovi
Kakovostno blato, polno hranljivih snovi	Manj patogenih mikroorganizmov v blatu
Ni neprijetnih vonjav	Ni neprijetnih vonjav

**Termična stabilizacija** - Izvaja se s segrevanjem blata na 260 °C pri tlaku 27,5 bara, pri čemer se razgradijo mikroorganizmi. Zaradi odlaganja odpadkov na odlagališča, direktiva Evropske unije uvaja zahtevo po prepovedi oz. zmanjšanju možnih negativnih vplivov na okolje. Zaradi pogostega preseganja dovoljenih koncentracij nevarnih snovi v mulju, je termična obdelava mulja, kjer organske snovi razpadejo, ena najbolj uporabnih rešitev za dokončno odstranitev v zadnjem času. Konvencionalne rešitve temeljijo na sežigu in sosežigu mulja, nove metode pa gredo v smeri anoksičnih procesov (piroliza, uplinjanje), ki potekajo pri nižji temperaturi in povzročajo manj emisij [6].

**Sežig mulja** - za dosego popolnega zgorevanja je bistveno ohranjanje zadostne temperature zgorevalnega prostora. Pri izgorevanju odpadnih goriv (dehidriranega mulja) je predpisana najnižja temperatura 850°C. Mulj mora biti predhodno dehidriran do približno 40% suhe snovi, kar je mogoče doseči z najboljšimi aksialnimi centrifugami. V takem primeru ima mulj dovolj visoko kurilno vrednos

t (približno enako kot rjavi premog), da gori brez podpornega goriva. Običajno se za samostojni sežig mulja uporabljajo peči s fluidiziranim slojem ali etažne peči. Dimni plini na izhodu se obdelajo, da ustrezajo vsem veljavnim direktivam, preostali pepel, ki ga je približno 450 kg na eno tona dehidriranega mulja se odoži kot nenevaren odpadek. Tak postopek je primarno namenjen sežigu odpadkov, ne pa proizvodnji energije. Če želimo ob sežigu mulja proizvajati energijo moramo dodati fosilna goriva, s čemer izboljšamo učinkovitost sežiga in povečamo toplotni izkoristek.

**Sosežig mulja** - Sosežig mulja poteka v sežigalnicah komunalnih odpadkov, toplarnah na trdno gorivo, cementarnah ipd. Mulj je prav tako, kod pri sežigu, potrebno predhodno

dehidrirati. Težave lahko nastopijo pri transportu mulja, izvesti pa je potrebno izračun pravšnje kombinacije za sežig mulja z drugimi gorivi.

**Odlaganje pepela** - Pepel, ki nastane pri sežigu/sosežigu odpadnega mulja se odlaga kot nenevaren odpadek. Uporablja se kot del mešanice za dopolnjevanje odlagališč ali v gradbeništvu.

**Novi postopki** - Sežig odpadkov je ključen predmet današnjega časa mnogih raziskav v smeri izboljšanja toplotnega izkoristka ob hkratnem zmanjševanju vplivov na okolje. Razvoj poteka v smeri procesov s čistim kisikom ali v okolju brez zraka pri nižjih temperaturah (500°C do 600°C). Predvsem sta aktualna dva postopka, piroliza in upljinjanje. [6]

## 2.4. Možnosti uporabe blata

Končno odstranjevanje blata je odvisno od naslednjih dejavnikov:

- lastnosti odpadne vode,
  - stopnje in tehnologija čiščenja odpadne vode,
  - lastnosti in količine proizvedenega blata,
  - zmogljivosti čistilnih naprav za odpadne vode,
  - pravnih predpisov,
  - lokalnih priložnosti in
  - stroškov gradnje in vzdrževanja.

Ni idealne metode odstranjevanja končnega blata in glede na zgoraj omenjene dejavnike mora vsaka naprava posebej izbrati način odstranjevanja blata in možnosti njegove uporabe. Če se blato ne uporablja v kmetijstvu ali blato ni toplotno obdelano, se proces sušenja lahko uporabi pri gradnji ali odstranitvi na odlagališčih komunalnih odpadkov. Običajno obdelano blato iz komunalne čistilne naprave se lahko uporablja na poljih in v gozdarstvu, za sežig in sosežig, in proizvodnjo bioplinakot tudi v gradbeništvu. [1]

#### 2.4.1. Uporaba na poljih in v gozdarstvu

**Uporaba na kmetijskih površinah** - uporaba blata v kmetijstvu je namenjena ponovni uporabi hranilnih snovi v blatu in ima naslednje prednosti:

- upravljalcem čistilnih naprav zagotavlja zanesljivo in najcenejšo rešitev za odlaganje blata,
- hranila (dušik in fosfor) in elementi v sledovih, ki so potrebni za rast rastlin, se vrnejo v tla,
- organska snov muljev, dodana tlam, izboljša fizikalne lastnosti tal, kar kaže izboljšano sestavo, večjo prezračevanje tal, manjšo gostoto nasičenih površin, manj razpoke na površini in povečano vodo, vsebnost vode in zadrževanje vode.

V kmetijstvu so dovoljeni le obdelani mulji, ki:

- vsebujejo težke kovine v količinah, ki ne presegajo dovoljenih vrednosti (Uredba o predelavi biološko razgradljivih odpadkovin uporabi komposta ali digestata),
- se stabilizirajo z uničevanjem patogenih organizmov, možnih patogenov.

Uporaba obdelanega blata je prepovedana na:

- travnikih in pašnikih, ki se uporabljajo za pašo živine,
- območjih, na katerih se zelenjava goji najmanj dva meseca pred žetvijo,
- tleh, na katerih rastejo sadje in zelenjava, razen sadnih dreves,
- tleh, namenjenih gojenju sadja in zelenjave, ki so lahko v neposrednem stiku z zemljiščem in se lahko zaužije surovo v obdobju najmanj 10 mesecev pred datumom spravila ali pridelka,
- tleh, v katerih obstaja nevarnost izpiranja blata v površinskih vodah;
- tleh s pH vrednostjo nižjo od 5,
- zemeljskih kraških poljih, plitkih ali skeletnih zemeljskih krasih,
- tleh z nasičeno vodo, prekritih s snegom in zamrznjeno kmetijsko zemljo,



- na obalnem in vodovarstvenem območju.

**Nekmetijska uporaba** - uporaba blata za nekmetijska zemljišča ima zanemarljiv vpliv na prehranjevalno verigo ljudi, za razliko od uporabe kmetijskih zemljišč. Uporaba blata na zemljišču za nekmetijske namene vključuje uporabo na naslednjih površinah:

- gozdna območja,

- zemljišče pod naravno vegetacijo,

- kmetijska zemljišča, ki se ne uporabljajo pri proizvodnji hrane (npr. za pridelavo energetskih rastlin).

Gozdna tla so primerna za uporabo blata, saj imajo visoko stopnjo infiltracije, velike količine organskih snovi in imajo trajni koreninski sistem za vnos hranil. Hranljive snovi (dušik in fosfor) so pogosto omejene v gozdnih tleh in uporaba blata v gozdarstvu lahko močno poveča produktivnost gozdov. Vnos hranil mora biti v ravnotežju z agronomskim ciljnim pridelkom, da se prepreči onesnaženje podtalnice in površinskih voda. Pri urejanju krajine ali v industrijskih obratih se blato zmeša s slabozezljo ali drugimi materiali pred setvijo trave, dreves ali drugega pokrova. Blato daje strukturo, organsko snov in podaljšano sproščanje hranilnih snovi, ki so idealne za uporabo pri obnovi zemljišč. [9]

#### 2.4.2. Bioplin

Bioplin je sestavljen predvsem iz metana in ogljikovega dioksida. Pridobiva se z obdelavo blata v štirih fazah. V prvi fazi - hidroliz, se v vodi netopne organske spojine pretvorijo v topne s celičnimi encimi. Druga stopnja je stopnja zakisljevanja v kateri kisle bakterije razgradijo topne molekule v vodik, ogljikov dioksid, alifatske kisline in alkohol ter majhne količine metilamina, amoniaka in vodikovega sulfida. V tretji stopnji se nastali alkohol in kislina razkrojita v vodik in ogljikov dioksid. Četrta anaerobna faza, v kateri bakterije predelajo kisline in spojine očetne kisline, skupaj z vodikom v bioplin (metana in ogljikovega dioksida). [9]

### 2.4.3. Uporaba v gradbeni industriji

Gradbena industrija je pomemben porabnik naravnih virov in materialov, zaradi česar je sektor z ogromnim potencialom za uporabo odpadnih materialov, nastalih na področju gradbeništva, pa tudi v drugih sektorjih. Uporaba takšnih materialov omogoča zmanjšanje porabe energije, prispeva k ohranjanju naravnih (ne) obnovljivih virov in zmanjšuje ogromno količino odpadnega materiala, ki se vnaša v okolje.

Pepel blata je fino granuliran odpadni material, ki se lahko uporablja kot dodatek pri proizvodnji gradbenih proizvodov. Sedanja svetovna praksa ponuja več možnih rešitev za recikliranje pepela, pridobljenega s sežiganjem blata: pri proizvodnji sintranih materialov, pri proizvodnji lahkih agregatov, pri gradnji cest, kot funkcije izboljšanja tal in v industriji betona. [9]

### 2.4.4. Uporaba blata v svetu

V evropskih državah se letno proizvede približno 13 milijonov ton blata (suhe snovi), kar ustvarja velik pritisk na okolje. Vsaka država ima lasten pristop k odlaganju blata, ker v resnici ni edinstvenih smernic in strategij, ki bi v končni fazi rešile problem blata [2].

Najpogosteje se v svetu običajno uporabljajo trije načini odstranjevanja blata, ki se jasno primerjajo s tabelo 2.3., ki so:

- uporaba v kmetijstvu,
- precej, npr. v cementni peči.

Poleg teh osnovnih postopkov, predvsem zaradi lokalnih značilnosti, je možna:

- pred-obdelava blata s samim strojem (mehansko, biološko / kompostiranje, sušenje) in nato odstranjevanje na drugem mestu,
- sosežig v kurilni napravi za komunalne odpadke (blato do 30 odstotkov količine komunalnih odpadkov),
- skladiščenje v posebnih trakovih in odlaganje na odlagališčih. [14]

Tabela 2.3.: Prednosti in slabosti glavnih postopkov odstranjevanja blata

Postopek	Prednosti	Slabosti
Uporaba v kmetijstvu ali materialna uporaba	Možna uporaba hranil in fosforja, najnižja cena, boljše sprejemanje javnosti	Škodljive snovi se injicirajo skozi blato v tla, možna transportna tveganja, škodljive snovi niso ločene od krožnega toka, ampak se prevažajo iz blata na tla
Sežig	Omogočeno pridobivanje energije, degradacija organskih onesnaževal in blata patogenov, možnost recikliranja fosforja iz pepela, takoj ko se odpre nov trg	Uporaba fosforja iz pepela je še vedno vprašljiva, možna obremenitev okolja v prometu, zelo visoki stroški, nasporovanje javnosti
Sosežig	Degradacija škodljivih organskih snovi in blata patogenov, poraba energije, nižji stroški kot pri sežigu, prihranek goriva	Nezmožnost uporabe hranilnih snovi, fosforja ni mogoče uporabiti, prevoz ogroža zdravje in okolje

Uporaba blata v kmetijstvu je posebej izrazita na Portugalskem, Irskem, v Združenem kraljestvu, Luksemburgu, na Danskem in v Bolgariji. Po drugi strani pa je odlaganje blata na nekmetijskih zemljiščih razširjena v Estoniji, na Slovaškem, v Češki republiki, na Finskem, na Madžarskem in v Litvi. Zakonodajni predpisi za odlaganje blata v kmetijstvu so v državah različni. Na Švedskem se blato v kmetijstvu lahko uporablja le 4 mesece skozi celo leto (3 mesece jeseni in 1 mesec spomladi), med tem ko v drugih državah uporaba blata ni časovno omejena. Leta 2008 je Švica prepovedala neposredno uporabo blata v kmetijstvu.

Na Nizozemskem, v Švici, v Belgiji, v Nemčiji, Avstriji in v Sloveniji je sežig blata primaren način odstranjevanja odpadnega mulja.

Odlaganje blata na Malti je edini način odstranjevanja kljub negativnim dejavnikom in je še vedno zastopan v Grčiji, Romuniji in Italiji. [2]

Kalifornija letno proizvede približno 680.000 ton blata. V kmetijstvu se uporablja 70%, za dnevno kritje odlagališč 12%, 6% se odlaga na odlagališča za blata, 5% sežganejo, med-tem ko je ostalo začasno shranjeno na napravah za obdelavo odpadne vode.

Na Kitajskem se je proizvodnja mulja v letu 2007 podvojila v primerjavi z letom 2007, število čistilnih naprav pa se je povečalo za 60%.

V Avstriji je npr. uporaba blata v kmetijstvu drugačna v posazmenih deželah. Na splošno je bilo v kmetijstvu v letu 2007 porabljenih 15% skupnega blata. 40% skupne količine blata v Avstriji je bilo uporabljeno kot kompost iz blata, da bi izboljšali dele zemljišča, zlasti v gorah, preostali so bili podvrženi sežigu v cementarnah ali odloženi na začasnih odlagališčih za kasnejšo uporabo.

V Nemčiji se letno proizvede 2.000.000 ton (suhasnov). Od tega je 52,5% toplotnoobdelano, 30% gre za uporabo v kmetijstvu, preostanek pa je bil uporabljen pri gradnji in drugih industrijah.

Na Nizozemskem se vsako leto proizvede 350.000 ton blata (suhasnov). Skoraj vsena vedena količina se toplotno obdelajo. [1]

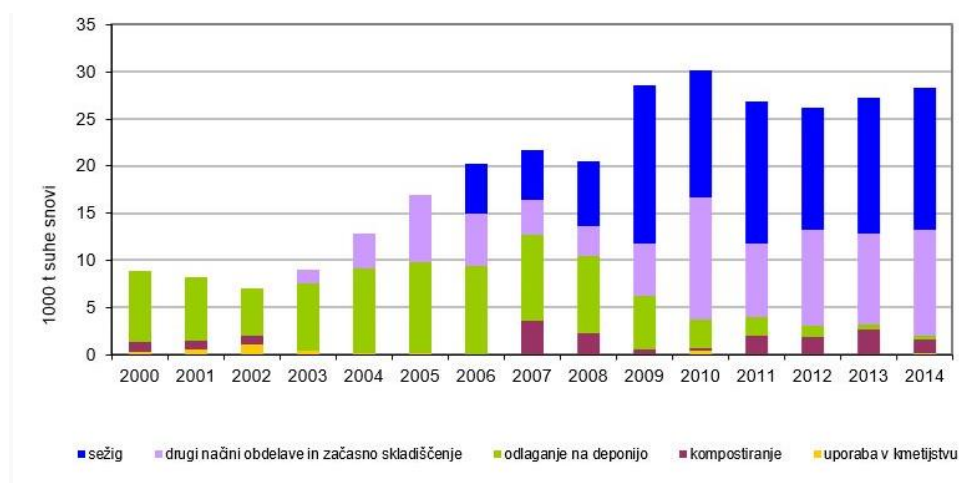
V zadnjih letih se zanimajo za uporabo fosforja. Večina fosforja se nahaja v aktivnem blatu iz čistilnih naprav, zlasti pri postopkih zmanjševanja soli, tj. pri uporabi III. stopnječiščenja. Blat vsebuje približno 10 g/kg fosforja in blata 64 g/kg. Fosfor je eden od bistvenih elementov zarastrastlin. Leta 2014 je Evropska komisija med 20 kritičnih surovin vrstila tudi fosfor.

Največji problem pri ravnanju z blatom so prisotni v urbanih okoljih, kjer se proizvajajo večina odpadnih voda in blata. V manjših naseljih, tj. podeželskih območjih, je pogosto mogoče uporabiti blato na kmetijskih površinah. Vendar pa je potrebna previdnost, saj brez stalne kontrole z uporabo blata ali kompostov lahko pride do vsebnosti visjih organskih in organskih onesnaževal v tleh. [2]

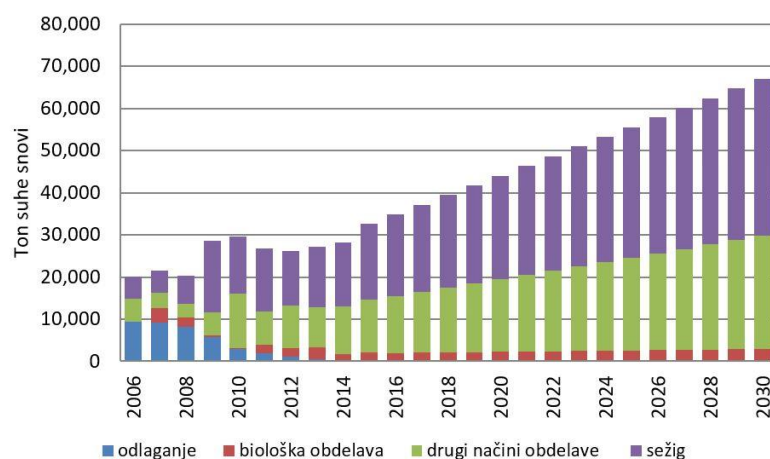
### 2.4.5. Uporaba blata v Sloveniji

Količina blata na komunalnih čistilnih napravah se zaradi izgradnje nove infrastrukture pričakovano povečuje. V letu 2014 je nastalo 28.300 ton blat od katerih je bilo 15.000 ton sežganih, ostala so bila večinoma oddana v drugo ravnanje z odpadki ali v začasno skladiščenje na čistilni napravi. Slika 2.2. prikazuje letno količino blata nastalega na komunalnih in skupnih čistilnih napravah v Sloveniji ter načine ravnanja z njim, slika 2.3. pa prikazuje kako bi naj potekalo ravnanje z blatom do leta 2030. Količina blat na komunalnih in skupnih čistilnih napravah je najbolj naraščala med leti 2000 do 2009 skladno z izgradnjami čistilnih naprav. [10]

Slika 2.2.: Ravnanje z blatom iz komunalnih čistilnih naprav, Slovenija, 2000-2014



Slika 2.3: Predvideno ravnanje z blatom iz komunalnih čistilnih naprav do leta 2030



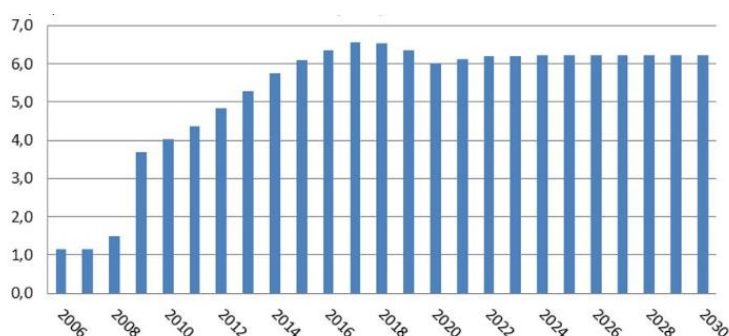
V letu 2014 je nastalo okoli 29.700 t suhe snovi blata iz komunalnih čistilnih naprav (vključno z blatom iz skupnih čistilnih naprav), kar je razvidno iz podatkov, navedenih v spodnji tabeli 2.4.

Tabela 2.4.: Nastajanje blata komunalnih in skupinskih čistilnih naprav v obdobju 2006-2014

<b>RAVNANJE Z BLATOM KOMUNALNIH IN SKUPNIH ČISTILNIH NAPRAV (t suhe snovi/leto)</b>	<b>2006</b>	<b>2007</b>	<b>2008</b>	<b>2009</b>	<b>2010</b>	<b>2011</b>	<b>2012</b>	<b>2013</b>	<b>2014</b>
Odlaganje na odlagališčih	9.313	9.195	8.112	5.716	2.980	1.988	1.133	537	344
Uporaba v kmetijske namene	27	18	10	10	455	1	1	1	184
Aerobna in anaerobna biološka obdelava	0	3.526	2.286	514	221	1.926	1.906	2.702	1455
Drugi načini obdelave in obdelava v tujini	5.591	3.636	3.154	5.497	12.923	7.861	10.150	9.623	11.298
Termična obdelava	5.228	5.259	6.868	16.851	13.417	15.046	12.982	14.373	15.029
<b>SKUPAJ</b>	<b>20.160</b>	<b>21.634</b>	<b>20.430</b>	<b>28.589</b>	<b>29.996</b>	<b>26.822</b>	<b>26.172</b>	<b>27.236</b>	<b>29.716</b>

V zadnjih šestih letih smo okoli polovico nastalega blata iz komunalnih čistilnih naprav sežgali. Največji porast sežiganja je zaznatil po letu 2009, čemur je poleg izkoriščanja energetske vrednosti sežiga vzrok tudi ta, da po 15.7.2009. neobdelanih blat iz komunalnih čistilnih naprav na odlagališča ni bilo več dovoljeno odlagati. Med sežigalnicami, ki jim okoljevarstveno dovoljenje za sežig odpadkov podeljuje ARSO, imata okoljevarstveno dovoljenje za sežig blat iz čistilnih naprav (s številko odpadka 19 08 05) le Energetika Celje javno podjetje d.o.o. (Celje) in Salonit Anhovo, gradbeni materiali, d.d.

Slika 2.4.: Predvidena povprečna letna toplotna moč goriva iz blata iz komunalnih in skupnih čistilnih naprav do leta 2030



Predvideni načini ravnanja z blati čistilnih naprav za naslednja leta so predvsem sežig, izvoz, v manjši meri obdelava v bioplinarnah, kompostarnah, odlaganje ostankov po sežigu ter dolgoročno skladiščenje za potrebe poznejše rekuperacije fosforja. V ta namen je predvideno povečanje zmogljivosti omrežja kompostarn za 20 odstotkov ter povečanje toplotne moči naprav za energetska obdelavo gorljivih frakcij mešanih komunalnih odpadkov.

Trenutno postopki, ki se uporabljajo za pridobivanje fosforja iz pepela, niso ekonomsko upravičeni in se v Sloveniji še ne izvajajo. [13]

### 3. EKSPERIMENTALNI DEL

Shemaeksperimentalnegamagistrske naloge je prikazana na sliki 3.1. Najprej smo dehidrirali blato, ki smo ga vzeli iz komunalne čistilne naprave Maribor, nato smo v podjetju Gorenje Surovina testirali ta vzorec blata v smislu analize za potencialno gorivo. Testiranje zajema kemijsko rentgensko analizo mulja, merjenje vsebnosti vlage v mulju, kurilne vrednosti in določevanje klora.

Eksperimenti za testiranje blata kot gnojila/ojačevalca humusa so bili opravljeni trikrat, postopki pa so bili naslednji:

**Poskus 1:** Po dehidraciji blata smo naredili rastni test s kitajskim zemljem in kalilni test.

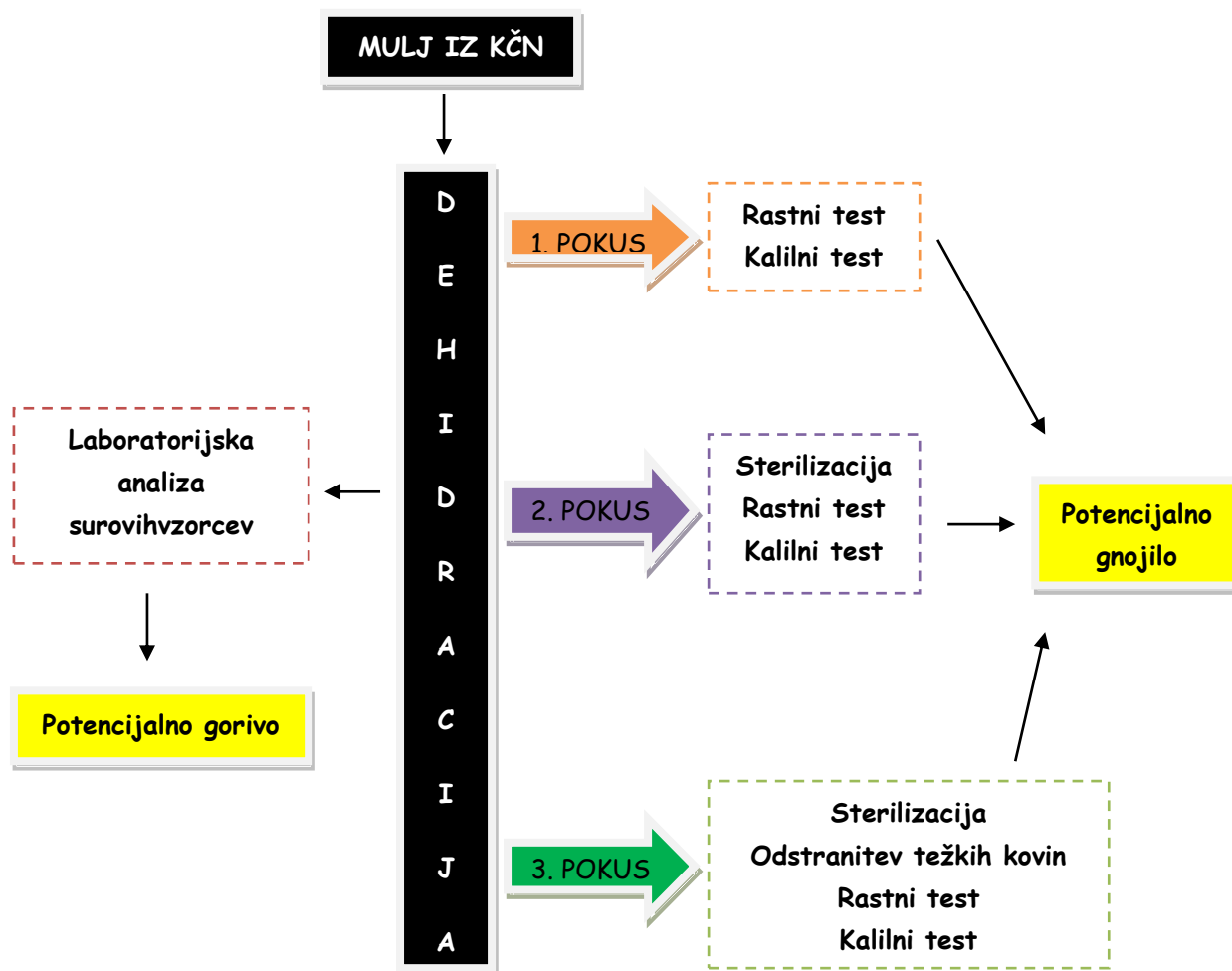
**Poskus 2:** Dehidrirano blato smo sterilizirali in naredili rastni test ter izdelali majhno količino vodnega substrata (ekstrakt mulja) za kalilni test.

**Poskus 3:** Z dehidriranim in steriliziranim blatom smo izdelali dva identična substrata (vsakega po 1 liter), nato pa smo v enem primeru odstranili težke kovine z magnetnimi nanomateriali po protokolu, ki ga je opisala Olivija Plohl s sodelavci [16], v drugem pa ne. Za oba substrata smo opravili rastni test in majhno količino substrata smo pustili tudi za kalilni test.

Rezultati vsih eksperimentov so prikazani v četrtem poglavju.



Slika 3.1.: Shema eksperimentalnega dela



### 3.1. Dehidracija

Dehidriran mulj, ki ima kurilno vrednost okrog 0-3 MJ/kg, še vedno vsebuje okoli 80% vode in je neuporaben za neposreden sežig, možen pa je sosežig. Komunalni mulj lahko še dosušujemo z različnimi tehnološkimi procesi. V kolikor se mulju poveča vsebnost suhe snovi nad 95%, se kurilna vrednost pomembno poveča na 15 do 16 MJ/kg. V takših primerih je odpadni mulj koristen energent za proizvodnjo toplotne energije v toplarnah, cementarnah, termoelektrarnah ali drugih energetske obratih. [6]

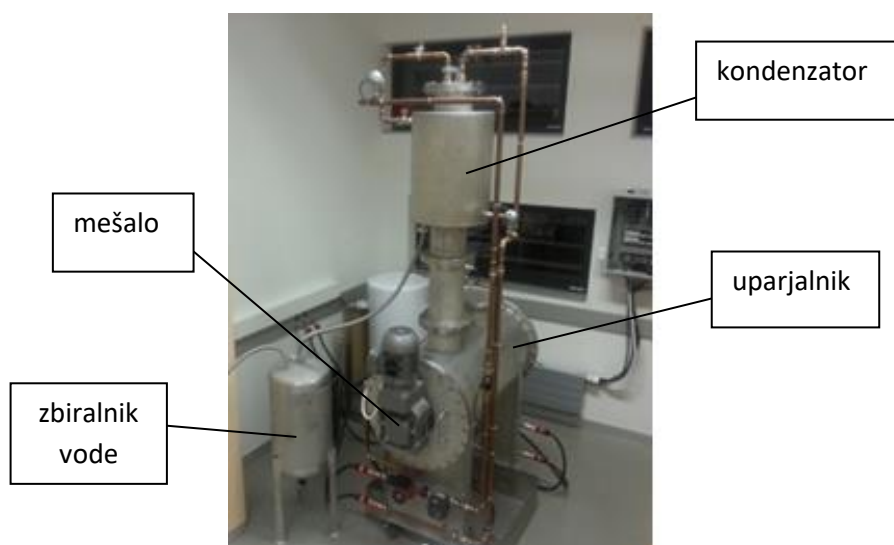
Dehidracija zmanjša vsebnost vlage v blatu zaradi naslednjih razlogov:

- zmanjšanje količine blata z dehidracijo zmanjšuje stroške prevoza do končnega odlagališča,
- z dehidriranim blatom je lažje ravnati kot s tekočim ali zgoščenim blatom,
- dehidracija se običajno izvaja pred gorenjem blata zaradi povečane kurilne vrednosti in
- odstranjevanje prekomerne vlage zmanjša pojav neprijetnih vonjav. [17]

Z vidika transporta mulja, ki vsebuje 90% vode, se z dehidracijo mulja na 10% vode, bistveno reducira masa in s tem stroške prevoza. Lahko se uspešno pred-očiščen mulj odvečnih kovin s tehnologijo adsorpcije na modificirane magnetne nanodelce še potem ustrezno dehidrira, kjer se ne zmanjša le vsebnost količine vode temveč se tudi prepreči nadaljnja biološka aktivnost organizmov. Postopek dehidracije kot oblike stabilizacije mulja za potrebe gnojila ali goriva predstavlja tehnološki izziv, ki je reševan s kombinacijo kontaktnega sušenja, podtladne tehnologije in naprednega sistema vodenja.

Naprava za nizekotlačno dehidracijo mulja prikazana na sliki 3.2. obsega naslednje sestavne dele: stacionarni in vodoravno nameščen uparjalni del z rotacijskim mešalom (nastavljive lopatice), filter trdih delcev, vertikalno nameščen kondenzator ter ločen zbiralnik kondenzata.

Slika 3.2.: Laboratorijska pilotna naprava za kontaktno vakuumsko sušenje komunalnega mulja



Uparjalni in kondenzatorski del sta zasnovana z dvojnimi plaščem zaradi kontinuirnega kontaktnega gretja oziroma hlajenja. V uparjalniku se moker mulj kontinuirno meša in kontaktno segreva na stenah uparjalnika, medtem ko pa se nasičena paraki izhlapeva iz gošče mulja v kondenzatorju ohlaja na stenah in steka v odcedno posodo (zbiralnik vode). Dvojni plašč uparjalnika je ogrevan z nizko temperaturno vodo v območju 30 - 40°C, dvojni plašč kondenzatorja pa s hladno vodo nižjo od 20°C, ki povzroči kondenzacijo nasičenih par. Delovna temperatura mulja v uparjalniku se giblje v območju 25 - 30°C.

Da so vsi pogoji za dehidracijo izpolnjeni je potreben delovni tlak naprave med 30 in 70 mbar. Ključni parametri za uspešno izvedbo sušenja mulja ter regulacijo so zato odvisni od sestave vhodnega mulja (vsebnost vode), njegove predhodne obdelave (stabilizacije/nestabilizacije, dehidracije), stopnje fermentacije, željena suhosti, granulacije.

Za potrebe uspešnega procesa ter kontroliranega vodenja je na dehidratorju tudi nameščena merilna oprema za merjenje pretokov, temperatur (gretje v uparjalniku, hlajenje v kondenzatorju, delovna temperatura mulja), vrednost absolutnega tlaka, in količina teže kondenzirane vode v odcedni posodi, mešanje mulja... Poleg tega so upoštevani še tudi biološko-okolijski preventivni ukrepi z vgradnjo filtra, ta je postavljen med uparjalnikom in kondenzatorjem. Tako se plini odstranijo na tem zračnem filtrom tudi s pomočjo črpalke kar prepreči tudi nastajanje smradu oz. izhod le tega iz samega sistema.[16]

Takšen pritisk je izbran iz naslednjih razlogov:

- v industrijskih državah je obilo industrijske odvečne toplote, kadar imajo viri temperaturo med 35 in 40 °C. Energija pri teh temperaturah se ne šteje za vir energije, temveč za onesnaževalo,
- nizekotlačni sistem dezinficira vsaj 90% mikrobov v blatu in
- takpostopek preprečuje uhajanje neželenih plinov iz blata / pregnitega blata, kar omogoča gradnjo te enote v bližini naseljenih območij.[18]

## 3.2. Laboratorijska analiza predhodno dehidriranih vzorcev mulja

Vzorec blata iz čistilne naprave Maribor je bil predhodno stabiliziran in dehidriran, analizirali smo ga, natančneje, opravili smo štiri teste:

- kemijska analiza goriva (mulja),
- merjenje vlage,
- določevanje kururilne vrednosti in
- določitev vsebnosti klora.

Vse analize, na katere smo se osredotočili v magistrskem delu, so podrobneje razložene v nadaljevanju in nam pokažejo zelene parametre, ki bodo povedali, ali je dehidrirano blato ali primerno za energijsko izrabo v obliki goriva ali pa ne.

### 3.2.1. Kemijska analiza goriv

Kemijsko analizo goriv smo izvedli na rentgenskem ročnem fluorescenčnem spektrometru. Rentgenska fluorescenčna spektroskopija (XRF) je analizna tehnika, ki omogoča določitev kemijske sestave tako trdnih, prašnatih, kot tudi tekočih vzorcev. Za XRF je značilno, da je več elementna, točna in hitra metoda ter da je za analizo potrebna le majhna količina vzorca.

Meritev z rentgenskim fluorescenčnim spektrometrom, kot je prikazano na sliki 3.3., smo napravili tako, da smo v plastično vrečko dali majhno količino suhega blata, na njega prislonili spektrometer in merjenje trikrat ponovili ter po vsaki meritvi prebrali rezultate koncentracije težkih kovin.

Slika 3.3.: Merjenje z rentgenskim fluorescenčnim spektrometrom



### 3.2.2. Merjenje vsebnosti vlage

Vlaga goriv je pomembna, ker vpliva na kurilno vrednost goriv. Določamo jo s sušenjem. Analizo smo izvajali s halogenskim analizatorjem vlage Kern MLS, ki omogoča hitro in natančno določevanje vlage v vzorcu.

Vzorec smo dali na merjenje s pomočjo infrardečega analizatorja, kateri določa vsebnost vlage v vzorcu z metodo izgube pri sušenju in je sestavljen iz tehtalne in grelne note (infrardeča).

Da bi zaznali vsebnost vlage v vzorcu, moramo najprej na tehtnico položiti vzorec, nato ga grelnik greje in suši, medtem ko integrirana tehtnica neprekinjeno beleži težo vzorca. Ko vzorec preneha izgubljati na teži, se instrument izklopi in izračuna vsebnost vlage. Skupna izguba teže se uporablja za izračun izgube vlage. Merjenje smo tudi ponovili trikrat in izračunali povprečje treh zaporednih meritev. Vsebnost vlage smo izračunali na osnovi mokre osnove, kot je to navedeno v standardu SIST-TS CEN/TS 15414-1:2010. Na sliki 3.4. je prikazan analizator parametra vlage, s katerim smo merili vsebnost vlage v vzorcu mulja.

Rezultat vsebnosti vlage sušenja smo dobili prikazan na analizatorju, dobi pa se ga s pomočjo enačbe:

$$M_p = \frac{m_{\text{pred}} - m_{\text{po}}}{m_{\text{pred}}} \times 100 \quad (3.1.)$$

Kjer so:

$M_p$  [%] – vsebnost vlage sušenja

$m_{pred}$  [kg] – masa vzorca pred sušenjem

$m_{po}$  [kg] – masa vzorca po sušenju

Slika 3.4.: Analizator merjenja vlage



### 3.2.3. Določevanje kurilne vrednosti

Osnovna lastnost goriva je kurilnost. Kurilna vrednost goriva je količina toplote, ki nastane pri popolnem zgorevanju enote goriva, pri čemer se produkti izgorovanja ne ohladijo pod temperaturo rosišča vodne pare. [6]

Vzorec goriva sežgemo v kalorimetru pod adiabatnimi pogoji. Zaradi toplote, ki se sprosti pri sežigu, se poveča temperatura kalorimetra v primerjavi z njegovo začetno temperaturo. Iz prirasta temperature lahko izračunamo kurilno vrednost goriva.

Kurilno vrednost smo določevali s kalorimetrom IKA C 5000, ki omogoča določevanje kurilne vrednosti po standardu SIST EN 15400:2011. Najprej smo stehali maso zgorevalnega lončka v kalorimetrijski tlačni posodi, nato pa smo v lonček vstavili naš vzorec mulja (le srednje grudice mulja), ki je moral tehtati točno 0,5 grama. Vzorec smo namestili v zgorevalni lonček v kalorimetrijski tlačni posodi in povezali bombažno nitko z muljem, da lahko pride do vžiga v tlačni posodi. Analiza se je izvajala okoli 15 do 20 minut.

Z meritvijo smo dobili rezultate kurilne vrednosti, prikazane na računalniku, ki smo jih nato odčitali. Rezultati so prikazani vskladu s standardom SIST EN 15400:2011, dobili smo jih z naslednjimi formulami:

$$GCV_{SS} = GCV_{DS} \times \frac{100}{100 - M_{ad}} \quad (3.2.)$$

Kjer so:

$GCV_{SS}$  [MJ/kg] - zgornja kurilna vrednost

$GCV_{DS}$  [MJ/kg] - zgornja kurilna vrednost - dostavljeno stanje (dobimo iz klorimetra)

$M_{ad}$  [%] - vsebnost vlage

$$\begin{aligned} NCV_{SS} &= GCV_{SS} + 6.5 \times \% H - 0.8 (\% O + \% N) - 218.3 \times \% H \\ &= GCV_{SS} - 212.2 \times \% H - 0.8 (\% O + \% N) \end{aligned} \quad (3.3.)$$

Kjer so:

$NCV_{SS}$  [MJ/kg] – spodnja kurilna vrednost suhe snovi

$GCV_{SS}$  [MJ/kg] - zgornja kurilna vrednost

% H - vsebnost vodika v snovi

% O - vsebnost kisika v snovi

% N - vsebnost dušika v snovi, ki je zanemarljiv

$$NCV_{DS} = \frac{NCV_{SS}(100 - M_{ad})}{100} \quad (3.4.)$$

Kjer so:

$NCV_{DS}$  [MJ/kg] – spodnja kurilna vrednost - dostavljeno stanje

$NCV_{SS}$  [MJ/kg] – spodnja kurilna vrednost suhe snovi

$M_{ad}$  [%] - vsebnost vlage

Vsebnost vodika in kisika v snovi se izračuna s pomočjo kemijske sestave snovi in molekulske mase.

$$M_M = nM_C + nM_H + nM_O \quad (3.5.)$$

Kjer so:

$M_M$  [g/mol] – molska masa snovi

$M_C$  [g/mol] – molska masa ogljika

$M_H$  [g/mol] – molska masa vodika

$M_O$  [g/mol] – molska masa kisika

$$\% H = \frac{M_H}{M_M} \quad (3.6.)$$

Kjer so:

% H – vsebnost vodika v snovi

$M_H$  [g/mol] – molska masa vodika

$M_M$  [g/mol] – molska masa snovi

$$\% O = \frac{M_O}{M_M} \quad (3.7.)$$

Kjer so:

% O – vsebnost kisika v snovi

$M_O$  [g/mol] – molska masa kisika

$M_M$  [g/mol] – molska masa snovi

#### 3.2.4. Določevanje vsebnosti klora

Za določevanje vsebnosti klora smo uporabili titrator Metrohm TITRANDO 809, ki omogoča natančno določevanje širokega razpona vsebnosti klora. Ko smo končali test kurilne vrednosti, smo kalorimetrijsko tlačno posodo in elektrode sprali z destilirano vodo nad skodelico in tako dobili vzorec, ki smo ga uporabili za titracijo.

Potenciometrično titracijo z  $AgNO_3$  (srebrovim nitratom) smo izvedli tako, da smo v vzorec dodali srebrovni nitrat, s tem je nastala bela oborina in potekala kemijska reakcija.

Vsebnost klora v snovi smo tudi dobili prikazano na računalniku, izračuna pa se jo s pomočjo formule, po standardu SIST EN 15408 – 2011:



Poraba: 0,5774 ml

Masa vzorca: 0,5565 g

Titrant: 0,01 mol/l = c (AgNO<sub>3</sub>)

Reakcija:  $\text{NaCl}_{(\text{aq})} + \text{AgNO}_{3(\text{aq})} \rightarrow \text{AgCl}_{(\text{s})} + \text{NaNO}_{3(\text{aq})}$  (3.8.)

$$\% \text{ Cl} = \frac{c_1 \left( \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right) \times V_1 \text{ (mol)} \times M(\text{Cl})}{m_v}$$

(3.9.)

Kjer je:

% Cl – vsebnost klora v snovi

$c_1 = 0,1$  [mol/l] AgNO<sub>3</sub>

$V_1$  [ml] - volumen pri titraciji (poraba)

$m_v$  [g] – masa vzorca

### 3.3. Sterilizacija mulja

Blato smo dali v 1 litrsko stekleno posodo, prekrito z aluminijasto folijo in ga vstavili v plastično vrečko in dobro zaprli. Posoda je bila nameščena v sterilizator, ki se najprej segreva, dokler ne doseže 121 °C, kar traja približno eno uro in po doseženi določeni temperaturi postopek sterilizacije traja še 15 minut pri konstantni temperaturi 121 °C. Odstranili smo lonec iz sterilizatorja, ga pustili na varnem mestu, da se je ohladilo do naslednjega dne za nadaljnjo obdelavo. Sterilizirano blato je bilo uporabljeno le v drugem in tretjem poskusu kot že podano v opisu vzorcev.

### 3.4. Določevanje sprejemljivosti za rastline / rastni test

Metoda je povzeta po SIST EN 16086-1:2012 in se uporablja za rutinsko preverjanje vplivov izboljševalcev tal in rastlih substratov na rast kitajskega zelja. Metoda ni primerna za vse

rastne substrate, zaradi pomanjkanja hranljivosti določenih tipov substratov. Upoštevati moramo tudi izvor substrata, kot njegovo nadaljnjo uporabo.

**Princip:** Sajenje določenega števila semen kitajskega zelja v lonec s pripravljenim vzorcem, gojenje pod predpisanimi pogoji za določeno časovno obdobje in ugotavljanje sprejemljivosti za rastline na podlagi stopnje kaljivosti, sveže teže, abnormalnosti in vsesplošno rast rastlin.

**Priprava vzorca:** Vzorec smo presejali čez sito s porami 20 mm. Delce kot so npr. plastika, kovina ali steklo, ki ostanejo na situ moramo odstraniti in dokumentirati. Večji intrinzični delci, ki ostanejo na situ morajo biti reducirani na manjše delce in dodani testnem materialu. Vlaknasti materiali, kot je npr. slama, kokosova vlakna moramo razrezati na velikost vlaken  $\leq 20$  mm s škarjami. Laboratorijski vzorec smo nato skrbno premešali in poskrbeli, da minimaliziramo fizičke poškodbe vzorca kot celote. Transport in skladiščenje vzorca mora biti izvedeno v skladu s SIST EN 13040, z uporabo polietilenskih vrečk, primernih za skladiščenje hrane.

**Postopki mešanja:** Za pripravo vzorca – material, smo zmešali s šoto v razmerju volumen/volumen. Za pridobitev zadostne količine drobnega materiala za pokritev semena, del pripravljenega vzorca presejmo čez sito  $< 5$ mm. Preostali del testnega vzorca morali smo navlažiti na primerno vlago.

**Napolnimo lonce s pripravljenim vzorcem na sledeči način:** Vse lonce smo napolnili do roba, jih trikrat udarili ob delovno površino iz višine 2-3 cm in prekrili s presejanim vzorcem čez sito porazmika 5 mm. Vsebinsko lončka smo stisnili s krožnikom kroti dnu lonca do višine vzorca 5 do 10mm pod robom lončka. V primeru neravne površine testnega materiala, dopolnimo površino s presejanim vzorcem. Vse lonce smo postavili na podstavke.

23 semen kitajskega zelja smo posejali po površini vsakega lončka in prekrili (2-5 mm) s presejanim pripravljenim vzorcem čez sito razmika 5 mm. Nato vsebinsko lonca ponovno nežno stisnili ob dno s krožnikom in navlažili. Lonce v testni prostor postavili smo v naključnem vzorcu, da minimaliziramo učinke, ki vplivajo na varijacije temperature, svetlobe, in vlažnost. Lonce zadržujemo v testnem prostoru pri temperaturi med 18 in 30°C.

Prekrite s tankim flisom (letni vrteks) pustimo doker vsaj 50% semen ni vzknilo. Po odmiku tankega flisa iz loncev, morajo ti biti izpostavljeni svetlobni intenziteti vsak  $10 \text{ W/m}^{-2}$ , za 12 do 16 ur na dan. Skrbeli smo, da je testni material primerno vlažen. Pri kontroli vzorca uporabili smo isti postopek, kot za mešanico, ampak namesto vzorca uporabimo samo šoto.

Izmerilis smo pH in električno prevodnost mulja, ki so opisane v nadaljevanju (poglavlje 3.4.1. in 3.4.2.). [19]

**Razmerja mešanice za rastne teste (za poskus 1 in 2 smo vzeli trdni mulj, za poskus 3 pa tekoči substrat):**

**Poskus 1:** Test smo delali s 15% in 30% razredčitvijo in za vsako smo naredili 3 litre mešanice, nato pa smo razdelili vsako na 3 lončke. Za 15% razredčitvijo smo pomešali 450 ml vzorca (mulja) in 2250 ml šote, za 30% razredčitvijo pa 900 ml vzorca in 2100 ml šote. Naredili smo tudi slep poskus (samo šota).

**Poskus 2:** Napravili smo tri različne razredčitvije, in sicer, 10% (225 ml vzorca in 2.025 ml šote), 25% (562,5 ml vzorca in 1.687,5 ml šote) in 50% (1.125 ml vzorca in 1.125 ml šote), in še dva slepa poskusa z dvema različnima šotama.

**Poskus 3:** V 3 litre šote smo vlili 1 liter suspenzije neočiščenega mulja, s to mešanico smo naredili 3 testne lončke. Enako smo ponovili tudi za suspenzijo mulja, ki je očiščena s nanodelci. Za kontrolo smo ravno tako napravili 3 lončke samo s šotom.

### 3.4.1. Določevanje pH

Metoda je povzeta po SIST EN 15933:2012: Blato, obdelani biološki odpadki in tla. Ta standard specificira metodo določevanja pH v suspenziji blata, obdelanih bioloških odpadkih, tleh, rastnih substratih in izboljševalcih tal, v vodi ali v raztopini 0,01 mol/LCaCl<sub>2</sub>.

**Princip:** pH merimo v suspenziji testne porcije in vode ali raztopine CaCl<sub>2</sub>, v volumenskem razmerju 1:5.

**Postopek:** Vzorce pripravimo v suspenziji v razmerju 1:5. Pri merjenju vzorcev obdelanih bioloških odpadkov in tal z merilno žlico odmerimo 60 ml vzorca in 300 ml deionizirane vode ali raztopine CaCl<sub>2</sub>. Suspenzijo stresamo 60 min na stresalniku. Po stresanju pustimo suspenzijo stati vsaj 1 uro, ampak ne več kot 3 ure. Po posedanju vzorce postavimo na magnetno mešalo in jih nežno mešamo (zagotoviti moramo homogenost suspenzije, hkrati pa ne smemo vnašati zračnih mehurčkov v vzorec). [19]

### 3.4.2. Določevanje električne prevodnosti

Za blato, obdelane biološke odpadke in tla: metoda je povzeta po SIST EN 15937:2013. Ti standardi specificirajo metodo določevanja električne prevodnosti v različnih tipih vzorcev tal. Električna prevodnost je recipročna vrednost specifične upornosti in je merilo koncentracije ionov v vodi, ki je odvisna od stopnje disocijacije in koncentracije elektrolita v vodi.

**Princip:** Metoda opisuje direktno določitev električne prevodnosti (vzorcev vod ali raztopin vzorcev) izmerjene z instrumentom električne prevodnosti. Električno prevodnost izmerimo kot električni tok v tekočini, ki je posledica prisotnih ionov in je odvisna od koncentracije ionov, narave ionov, temperature in viskoznosti raztopine.

**Priprava testnega vzorca:** Za pripravo testnega vzorca vzamemo 60 g vzorca (stehtanega na 1 g natančno) in dodamo 300 ml vode. Suspenzijo stresamo v plastičnih posadah 30 minut na stresalniku. Suspenzijo nato prefiltriramo.

**Filtracija:** Prvih 10 ml prefiltrirane suspenzije zavržemo. Električno prevodnost nato izmerimo v filtratu. V primeru, da vzorec ne prehaja skozi filter se poslužujemo drugih metod (npr. centrifugiranje). [20]

## 3.5. Priprava tekočega substrata

**Poskus 1:** V 100 ml destilirane vode dodali smo 2 g zdrobljenega dehidriranega blata, čašo pokrili s parafilmom in pustili mešati pri magnetam mešali 2 dni. Tekoči substrat smo potrebovali zakalilni test s vrtno krešo.

**Poskus 2:** 1 dcl dehidriranega in steriliziranega blata smo razbili v manjše koščke in dodali 1 dcl destilirane vode. Zmes smo mešali na magnetnem mešalniku 3 dni, da smo dobili boljše stisnjeno zmes pri konstantni temperaturi 30 °C. Po 3 dneh mešanja smo brozgo filtrirali skozi filter papir pod pritiskom, saj je substrat zelo gost. Tekočino, ki smo dobili po filtraciji, smo uporabili za kalilni test s vrtno krešo.

**Poskus 3:** Da bi dobili substrat, smo najprej trdno sterilizirano blato zdrobili in stekali 2-krat po 20 g. Nato smo vzeli 2 čašiprostornine 1 litra in v vsako dali 20 g blata.. Obe čaše smo napolnili z destilirano vodo do oznake 1 liter in postavili na magnetni mešalnik. Čas mešanja je 2 dni. V eni od suspenzij smo odstranili težke kovine z nanodelci.

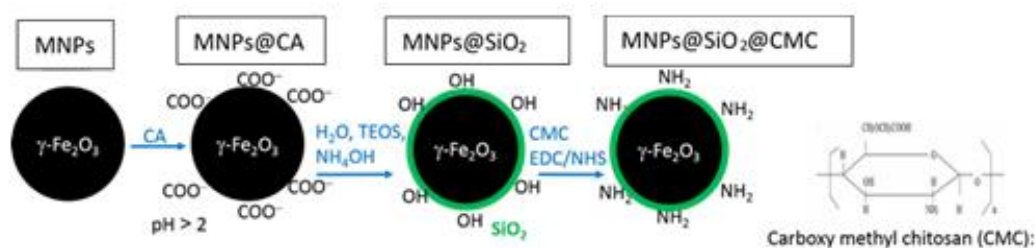
### 3.5.1. Odstranitev težkih kovin iz tekočega substrata

Onesnaženje odpadne biomase s težkimi kovinami pretežno omejuje njihovo uporabo, zato je treba količino težkih kovin zmanjšati v skladu z zakonsko določenimi mejnimi vrednostmi.

**Sinteza nanodelcev** - Sinteza magnetnih nanodelcev MNPs je bila izvedena iz železovih sulfatov s koprecipitacijo z uporabo amoniakalne vodne raztopine pod zračno atmosfero kot je podrobneje opisala v članku Olivija Plohl s sodelavci. Za nadaljnjo funkcionalizacijo z amino-biopolimeri smo sintetizirane magnetne nanodelce prevlekli z amorfnoplastjo silicijevega dioksida ( $\text{SiO}_2$ ). Razlog temu je večja specifična površina oblečenih NPs zaradi poroznosti in dostopa več aktivnih mest za poznejšo funkcionalizacijo ter posledične tem boljše vezavo težkih kovin. Elektrokinetične meritve zeta potenciala z elektroforezo kot tudi FTIR meritve so pokazale uspešno oplaččenje magnetnih nanodelcev s plastjo silicijevega dioksida. Po oblačenju MNPs z  $\text{SiO}_2$  (MNPs@ $\text{SiO}_2$ ), pade nasičena magnetizacija iz nekje 68 emu/g na 17 emu/g.

V splošnem so magnetne lastnosti odvisne od oblike, velikosti magnetnih NPs ter od prisotnosti magnetne faze. V našem primeru pride do zmanjšanje nasičene magnetizacije zaradi razredčitve magnetne faze oz. zaradi prisotnosti nemagnetnega materiala. Nadalje smo magnetne nanodelce oplaččene s prevleko silicijevega dioksida funkcionalizirali s biopolimerom karboksimetil hitozanom CMC(vzorec MNPs@ $\text{SiO}_2$ @CMC- slika 3.5.). [16]

Slika 3.5.: Prikazana metodologija dela za funkcionalizacijo s karboksimetil-hitozonom (CMC)



Elektrokinetične meritve zeta potenciala za vzorec MNPs@SiO<sub>2</sub>@CMC pokažejo premik izoelektrične točke IEP k višjim pH vrednostim (od pH = 1–2 do pH 5-6), kar nakazuje na uspešno vezavo CMC na MNPs@SiO<sub>2</sub>, saj protonirane aminske skupine vezanega biopolimera CMC prispevajo k bolj pozitivnemu zeta potencialu. Spektri infrardeča spektroskopije (FTIR) pokažejo po oplaščenju s CMC tipične vrhove pri 3455–3445 cm<sup>-1</sup>, ki jih pripišemo N-H vezem, hkrati pa je vrh pri 1404 cm<sup>-1</sup> po funkcionalizaciji z CMC izginil, kar nakazuje na uspešen nastanek kovalentne esterske vezi med CMC in –OH skupino z MNPs@SiO<sub>2</sub>. Po funkcionalizaciji MNPs@SiO<sub>2</sub> z CMC, je nasičena magnetizacija padla od 17 emu/g na 15.7 emu/g. Zmanjšanje magnetizacije je posledica prisotnosti nemagnetnega materiala, kot silikatne prevleke in biopolimera CMC. To je dodatna potrditev prisotnosti CMC na MNPs@SiO<sub>2</sub>@CMC. Za njihovo uporabo v realnih sistemih, magnetizacija oplaščenih in funkcionaliziranih MNPs predstavlja dovolj veliko magnetno silo za njihovo odstranitev iz npr. mulja po procesu adsorpcije, kar smo dokazali s realnimi poskusi za odstranjevanje Cu<sup>2+</sup> ionov iz modelne raztopine bakrovega klorida. Ugotovili smo, da se s masno koncentracijo adsorbenta, tj. MNPs@SiO<sub>2</sub>@CMC povečuje učinkovitost adsorpcije. To lahko pripišemo večjemu številu aktivnih mest za adsorpcijo, kar v našem primeru predstavljajo aminske skupine na MNPs@SiO<sub>2</sub>@CMC. Pri pH večji od 5 je moč zaznati največjo kapaciteto odstranitve bakrovih ionov.

Pri slednjem pH prevladuje disperziji nanodelcev celokupni negativni zeta potencial kar lahko povzroči elektrostatski privlak med pozitivnimi bakrovimi hidroksidi in tako dodatno prispeva k večji učinkovitosti odstranjevanja le-tega. Tovrstni rezultati pokažejo, da sintetizirani nano-adsorbent predstavlja obetajočo uporabo za odstranjevanje težkih kovin v realnih vzorcih, kot je gošča mulja.[25]

**Postopek odstranjevanja težkih kovin (v pripravljenem substratu iz poskusa 3):**

Po dveh dneh mešanja tekočega substrata smo v vsakem kozarcu izmerili pH in dobili previsoke rezultate pH. Zato smo dodajanjem kisline  $C(HCl) = 1 \text{ mol / l (1N)}$  znižali pH na 6. Potem smo dodali 200 mg zgoraj opisanih funkcionaliziranih magnetnih nanodelcev v eno mešanico, prekrili s parafinom in pustili mešati 2 uri. Substrat, v katerega nismo dodali nanodelcev, smo vlili v plastično posodo (za rastni test).

Po 2 urah smo nanodelce z magnetom potegnili na dno in skrbno vlili tekočino v plastično posodo. Obe tekočini smo odpeljali v podjetje Ikema, da bi naredili rastne teste s kitajskim zeljem. Iz vsake tekočine smo pustili majhno količino substrata za poskus kalilnega testa.

Pred samem začetku sajenja semena za rastni testv substratih smo preverili elementarno sestavo s pomočjo ICP-OES (atomske emisijske spektroskopije induktivno sklopljene plazme).

3.5.2. Razklop za določevanje elementov v vodi z dušikovo (V) kislino in analiza kemijske sestave s induktivno sklopljeno plazmo – optično emisijsko spektroskopijo ICP-OES

Metoda povzeta po SIST EN ISO 15587-2:2003 Kakovost vode - Razklop za določevanje izbranih elementov v vodi – 2.del: Razklop z dušikovo (V) kislino (ISO 15587-2:2002).

**Področje uporabe:** Ta del standarda ISO 15587 specificira metodo za ekstrakcijo elementov v vodnih vzorcih z dušikovo kislino kot sredstvom za razklop. Metoda je primerna za vse tipe vzorcev s koncentracijo neraztopljenih snovi manj kot 20 g/L in vsebnostjo celotnega organskega ogljika (TOC) manj kot 5mg C/L.

Razklop z dušikovo kislino je empiričnametoda, zato se lahko zgodi, da se vsi elementi ne sprostijo v celoti. Kakorkoli, za večino primerov vod iz okolja, je primerna za uporabo, kar se dokaže z validacijo metode.

Razklop z dušikovo kislino je primeren za nadaljnjo določitev naslednjih elementov: Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Se, Sr, Tl, V, Zn. Metoda je primerna za Ag, če vzorec takoj po razklopu stabiliziramo. Ta razklop ni primeren za Sb, Sn in snovi kot so  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  in  $Al_2O_3$ .

**Princip:** Razklop testne porcije z dušikovo kislino pri definirani temperaturi. Primerna temperatura je najmanj točka vrelišča (103°C pri 101,3 kPa) in največ 175°C. Pri točki vrelišča je minimalno trajanje razklopa 120 min. Maksimalno trajanje je štirikrat minimalni čas razklopa. Z dvigom temperature za vsakih 15°C nad točko vrelišča se čas razklopa razpolovi.

**Postopek:** Opremo za razklop previdno očistimo s toplo 10% dušikovo kislino in nato dobro operemo z vodo. V čašo damo 50 ml ± 0,1 ml vzorca, dodamo 25 ml ± 0,1 ml dušikove kisline. Če se pojavijo pene dodamo kapljico antipenilca. Premešamo in postimo stati dokler ni več vidnih reakcij. Pričnemo z razklopom.

Testirali smo v dveh ponovitvah (vsako po 50 ml), blato očiščeno težkih kovin, neočiščeno, slep vzorec in lcs.

Posodo za razklop postavimo na grelnik, ki vzorec segreje do točke vrelišča. Vsebina naj vre najmanj 120 minut. Razklop naj traja maksimalno 4krat minimalni čas razklopa. Po končanem razklopu čašo ohladimo. Če določujemo srebro, dodamo 30 ml raztopine amonija takoj, ko se ohladi.

Vzorec dekantiramo v bučko predhodno očiščeno s kislino. Prenašamo kvantitativno, zato posodo za razklop oplaknemo z vodo in ponovno dekantiramo v isto bučko. Če so prisotni delci in jih ne moremo odstraniti z dekantiranjem, vzorec filtriramo skozi filtrni papir. Bučko dopolnimo do oznake po tem, ko smo dodali vse potrebne reagente, ki so potrebni za analizo določenega elementa. Tako pripravljen ekstrakt je primeren za nadaljnjo analizo ICP-OES.[21]

Slika 3.6.: Pripravljeni vzorci za ICP-OES





Da bi ugotovili, v kolikšnem obsegu se zmanjša koncentracija težkih kovin v prečiščenem blatu, je potrebno narediti analizo elementov s pomočjo ICP-OES. Slika 3.6. prikazuje vzorce, ki smo jih prej pripravili in analizirali. Vzorec 1354 ni očiščen težkih kovin, v vzorcu 1355 pa smo težke kovine odstranili s pomočjo nanodelcev. Oba vzorca smo redčili, in sicer: 10%, 100% in 1000%, kot je prikazano na sliki 3.7.

Slika 3.7.: Redčeni vzorci mulja



### 3.6. Izvedba kalilnega testa

Kalilni test smo delali za vse tri poskuse. V vsako petrijevko (premer 6 cm) smo položili filter papir in odpipetirali po 5 ml vzorca. Za kontrolo smo uporabili destilirano vodo. V vsako petrijevko smo postavili 10 semenvrtne kreše. Vsak vzorec smo ponovili 4 krat.

Petrijevke pokrijemo z aluminijso folijo, da jih zadržimo v temi. Po 48 urah je poskus končan in v vsaki petrijevki smo prešteli število vzkalutih semen in dolžino vzkalutih kalčkov. Izračunamo povprečje dolžin in kalilni indeksu po formuli:

$$I_k = \frac{N_{pvr} \times l_{kv}}{N_{pvrk} \times l_{kk}} \times 100 \quad (3.10.)$$

Kjer je:

$I_k$  - indeks kaljivosti (%)

$N_{pvrV}$  – povprečno število vzklitih rastlin vzorca

$l_{kV}$  – povprečna dolžina kalčkov vzorca (mm)

$N_{pvrk}$  – povprečno število vzklitih rastlin kontrole

$l_{kk}$  - povprečna dolžina kalčkov kontrole (mm)

## 4. REZULTATI IN DISKUSIJA

### 4.1. Potencialno gorivo

#### 4.1.1. Rezultati kemijske analize goriv

Tabela 4.1.: Rezultati analize elementne sestave predhodno dehidriranega vzorca mulja

PARAMETER	SIMBOL	1. merjenje		2. merjenje		3. merjenje	
		ppm	STD	ppm	STD	ppm	STD
Kalcij	Ca	48.765	542	51.102	442	41.888	356
Železo	Fe	11.166	80	11.768	67	9.287	49
Cink	Zn	616	11	675	9	589	6
Titan	Ti	608	133	434	103	503	87
Stroncij	Sr	338	3	328	2	322	2
Kositer	Sn	162	26	142	19	197	18
Baker	Cu	146	8	174	6	148	5
Cirkonij	Zr	48	2	46	1	49	1
Brom	Br	29	2	32	1	33	1
Svinec	Pb	21	4	30	3	31	2
Barij	Ba	-	-	590	143	804	143
Mangan	Mn	-	-	77	20	87	16
Srebro	Ag	-	-	49	9	62	9

V tabeli so prikazani rezultati za kemijsko sestavo blata, ki so bili izmerjeni z rentgenskim ročnim fluorescenčnim spektrometrom. Kratica ppm predstavlja število delcev (koncentracijo) na milijon (vrednost  $10^{-6}$ ), in STD je standardni odklon.

Uredba o predelavi nenevarnih odpadkov v trdno gorivo in njihovi uporabi govori, da je trdno gorivo iz odpadkov iz onesnažene biomase dovoljeno predelovati, če izpolnjuje zahteve 1. in

2. dela priloge 1. Vzorec mulja katerega smo uporabili pri analizi, spada v seznam odpadkov za predelavo v trdno gorivo, in to v 2.del - blato iz čiščenja komunalnih odpadnih voda.

Analiza je pokazala, da je blato kontaminirano s težkimi kovinami, ki so prikazane v tabeli 4.1, in da ga verjetno ni mogoče uspešno predelovati z drugimi postopki, zato ga je najbolje uporabiti pri kurenju. Kemijska sestava blata ni tako pomembna, saj ima vsako podjetje, ki se ukvarja s sežigom ali sosežigom, svoje okoljevarstvene zahteve za sprejem odpadkov v obdelavo.

Za uporabo trdnega goriva v sežigalnicah in napravah za sosežig je potrebno pridobiti okoljevarstveno dovoljenje za predelavo ali odstranjevanje odpadkov v skladu s predpisom, ki ureja sežiganje odpadkov.

#### 4.1.2. Rezultati vsebnosti vlage

Tabela 4.2.: Rezultati meritve vlage dehidriranega mulja

PARAMETER	1. merjenje	2. merjenje	3. merjenje
Masa vzorca pred sušenjem(g)	3.080	3.004	6.046
Čas izvajanja meritve (min)	32:05	25:50	46:45
Masa vzorca po sušenju(g)	2.695	2.656	5.319
Mp (%)	12.500	11.585	12.024

V vsakem trdem gorivu se nahaja določen delež vlage, ki je nezaželen ter zmanjšuje kurilno vrednost, povečuje porabo goriva in povečuje količino dimnih plinov. Naše meritve so vključevale merjenje higroskopske vlage. To je notranja, kapilarna vlaga, ki se nahaja v porah mulja kot potencialnega trdnega goriva. Določimo jo s sušenjem pri 105 °C. V tabeli 4.2. smo za tretje merjenje vzeli dvojno količino blata, da bi videli kakšna bo vlaga. Zaradi večje teže in večjega volumna blata je test trajal dlje kot prva dva. V predhodno dehidriranem mulju, ki smo ga analizirali, se nahaja 12% vlage in je kot tak dober za uporabo pri sežigu ali sosežigu.

Vlaga je prisotna v trdnih gorivih. Do 80 % jo je v šoti, v premogih do 60 %, v svežem lesu pa je do 50% vlage. Suhi les je primeren za kurjenje, ko ima vsebnost vlage 15–20 %. Takrat lahko rečemo, da je po tej lastnosti podoben mulju.

#### 4.1.3. Preračunavanje vsebnosti kovin na suho snov

Vlaga 12%

$1\text{ g} \times 0,12 = 0,12\text{ g}$  vlage v 1 g vzorca

$0,12 - 1 = 0,88\text{ g}$  (%) v suhem vzorcu

$$\frac{1}{0,88} = 1,136$$

Tabela 4.3.: Rezultati vsebnosti kovin na suho snov

PARAMETER	SIMBOL	Preračunavanje kovin		
		Za 1. merjenje	Za 2. merjenje	Za 3. merjenje
Kalcij	Ca	55.397,04	58.051,87	47.584,76
Železo	Fe	12.684,57	13.368,44	10.550,03
Cink	Zn	699,776	766,8	669,104
Titan	Ti	690,688	493,024	571,408
Stroncij	Sr	383,968	372,608	365,792
Kositer	Sn	184,032	161,312	223,792
Baker	Cu	165,856	197,664	168,128
Cirkonij	Zr	54,528	52,256	55,664
Brom	Br	32,944	36,352	37,488
Svinec	Pb	23,856	34,08	35,216
Barij	Ba	-	670,24	913,344
Mangan	Mn	-	87,472	98,832
Srebro	Ag	-	55,664	70,432

#### 4.1.4. Rezultati meritve kurilne vrednosti

Kurilna vrednost komunalnega odpadnega mulja se spreminja glede na delež suhe snovi v mulju. V kolikor mulj sežigamo oz. sosežigamo je potrebno mulj predhodno obdelati tako, da ima čim višji delež suhe snovi, saj je tako kurilna vrednost višja. [6]

Vrednost zgornje kurilne vrednosti - dostavljeno stanje ( $GCV_{DS}$ ) dobimo z uporabo kalorimentra in znaša 13,14 [MJ/kg]. Druge komponente se izračunajo iz te vrednosti:

$$GCV_{SS} = 13,14 \times \frac{100}{100-12\%vltage} = 13,14 \times 1,1363 = 14,93 \text{ [MJ/kg]} \quad (4.1.)$$

$$\begin{aligned} NCV_{SS} &= 14,930 - 212,2 \times 6,172 - 0,8 \times (49,38) \\ &= 13.580,806 \text{ [J/kg]} \quad /:1000 \\ &= 13,58 \text{ [MJ/kg]} \end{aligned} \quad (4.2.)$$

$$NCV_{DS} = \frac{13,58 (100-12\%)}{100} = 11.9604 \text{ [MJ/kg]} \quad (4.3.)$$

Formula celuloze:  $C_6 H_{10} O_5$

$$M_M = (6 \times 12) + (10 \times 1) + (5 \times 16) = 162 \quad (4.4.)$$

$$\% H = \frac{10}{162} = 0,061 \times 100\% = 6,172\% \quad (4.5.)$$

$$\% O = \frac{80}{162} = 0,493 \times 100\% = 49,3\% \quad (4.6.)$$

Vzeli smo formulo za celulozo, ker je naše gorivo, pravzaprav blato, najbolj podobno suhemu lesu. V lesu praktično ni žvepla, zato je pri izračunu zanemarljiv. Zgornja in spodnja kurilna vrednost goriva se razlikujeta za kondenzacijsko (uparjalno) energijo vode v nastalih dimnih plinih. Voda v dimnih plinih ima dva izvora, vodo, vezano na gorivo oziroma: vlago iz goriva in produkt zgorevanja vodika. Odpadki, ki so najbolj primerni za predelavo v energijo, imajo GCV (zgornjo kurilno vrednost) med 16 in 42 MJ/kg. Kurilnost suhega lesa je 18,4 MJ/kg (velja za absolutno suh les).

#### 4.1.5. Rezultati meritve vsebnosti klora

$$\% Cl = \frac{0,01 \times 0,5774 \times 35,45}{0,5564} = 0,3678 \quad (4.7.)$$

Da bi odpadek bil dober vir energije, mora imeti nizek delež klora (< 0,5%). Vzorec mulja ki smo ga uporabili za analizo vsebuje 0,3678 % klora in je primeren za nadaljnjo uporabo.

## 4.2. Potencialna uporaba mulja kot gnojilo

### 4.2.1. Rezultati pH in električne prevodnosti

Tabela 4.4. prikazuje rezultate pH in električne prevodnosti za vse opisane poskuse, katere smo izvedli med rastnim testom s kitajskim zeljem, ki so opisani v eksperimentalnem delu (poglavja 3.4.1. in 3.4.2.). Predhodno dehidrirani mulj je na samem začetku, preden smo začeli delati poskuse, imel pH vrednost 7,26 in električno prevodnost 2,96 (mS/cm).

Tabela 4.4.: Vrednosti pH in električne prevodnosti

Številka poskusa	Redčenje (%)	Razmerje mulj/šota (ml)	pH	El. prevodnost (mS/cm)
1	15	450 + 2250	8,62	1,27
	30	900 + 2100	9,66	0,42
	Slepivzorec	3000 šote 1	4,24	2,53
2	10	225 + 2025	6,05	0,33
	25	562.5 + 1687.5	8,65	1,54
	50	1125 + 1125	9,94	2,65
	Slepivzorec 1	3000 šote 1	4,42	0,04
	Slepivzorec 2	3000 šote 2	6,27	0,28
3	Očiščeni mulj	1000 + 3000	3,93	0,378
	Neočiščeni mulj	1000 + 3000	4,05	0,378
	Slepivzorec	3000 šote 2	6,32	0,215

pH in električna prevodnost sta najpomembnejša testna parametra v tleh in imata največji vpliv na sposobnost rastlin za absorpcijo osnovnih hranil. Dostopnost hranil za rastline je v veliki meri odvisna od vrednosti pH oz. ali so tla kisla oziroma bazična. pH je idealen v razmerju 5,5 in 6,5. V primeru, če je pH nižji, slednjega uredimo z dodajanjem apnenca, če pa je višji, to dokumentiramo.



Pri preučevanju vrednosti pH, dobljenih iz tabele 4.4., lahko ugotovimo, da ima blato alkalno vrednost. Šele z dodajanjem šote pride do padca pH. Tako v 1. poskusu pri 15% in 30% redčenju ter pri poskusu 2 pri 25% in 50% redčenju ima pH najvišjo vrednost.

Šota 1 in šota 2 sta označeni na ta način, ker sta od drugega proizvajalca. Kontrolni vzorec pri poskusu 1 in 2, kjer smo uporabili šoto 1, ima zelo podobno vrednost pH, kot tudi v vzorcih, kjer smo uporabili šoto 2.

Slanost tal je povezana s količino mineralov v njej in se izmeri kot vrednost električne prevodnosti nasičenega vzorca. Vsaka rastlina ima določeno vrednost električne prevodnosti in je med 1 in 4 mS/cm. Ko povečamo razmerje blata, se elastičnost prevoda poveča, ker blato vsebuje organske in anorganske snovi, ki vplivajo na prevodnost. Nizka električna prevodnost tal kaže na pomanjkanje hranil, medtem ko zelo visoka vrednost električne prevodnosti kaže na nasičenje s hranilnimi snovmi, zaradi česar se absorpcija v rastlinah poslabša.[24]

#### 4.2.2. Rezultati odstranitve težkih kovin v tekočem substratu

Rezultate odstranitve težkih kovin, ki smo jih odstranili iz substrata v poskusu 3, smo razdelili v dve tabeli, in sicer, tabela 4.5. predstavlja rezultate za vzorec neočiščenega blata, ki je označen s 1354, tabela 4.6. pa za očiščeno blato, z oznako 1355.

Tabela 4.5.: Koncentracija težkih kovin v neočiščenem substratu

<b>PARAMETER</b>	<b>SIMBOL</b>	<b>1354-1 (mg/l)</b>	<b>1354-2 (mg/l)</b>	<b>1354-1 (mg/kg suhe snovi)</b>	<b>1354-2 (mg/kg suhe snovi)</b>	<b>Povprečje (mg/kg suhe snovi)</b>
Kalcij	Ca	1.826	1.693	91.300	84.650	87.975,00
Železo	Fe	246,6	219,5	12.330	10.975	11.652,50
Cink	Zn	14,26	13,04	713	652	682,50
Stroncij	Sr	4,242	3,957	212,1	197,85	204,98
Kositer	Sn	0,114	0,081	5,7	4,05	4,88
Baker	Cu	2,75	2,65	137,5	132,5	135
Svinec	Pb	0,759	0,7	37,95	35	36,48
Mangan	Mn	1,791	1,673	89,55	83,65	86,6
Srebro	Ag	0,05	0,05	2,5	2,5	2,5
Barij	Ba	2,104	1,998	105,2	99,9	102,55
Brom	Br	1	1	50	50	50
Nikal	Ni	0,348	0,339	17,4	16,95	17,18
Krom	Cr	0,579	0,539	28,95	26,95	27,95

Tabela 4.6.: Koncentracija težkih kovin v očiščenem substratu

PARAMETER	SIMBOL	1355-1 (mg/l)	1355-2 (mg/l)	1355-1 (mg/kg suhe snovi)	1355-2 (mg/kg suhe snovi)	Povprečje (mg/kg suhe snovi)	Odstranitev težkih kovin (%)
Kalcij	Ca	1.372	1.328	68.600	66.400	67.500,00	23,28
Železo	Fe	166,4	154	8.320	7.700	8.010,00	31,26
Cink	Zn	9,55	9,07	477,5	453,5	465,50	31,87
Stroncij	Sr	3,152	3,146	157,6	157,3	157,45	23,19
Kositer	Sn	0,097	0,097	4,85	4,85	4,85	0,62
Baker	Cu	1,96	1,892	98	94,6	96,30	28,67
Svinec	Pb	0,467	0,451	23,35	22,55	22,95	37,09
Mangan	Mn	1,219	1,184	60,95	59,2	60,08	30,63
Srebro	Ag	0,05	0,05	2,5	2,5	2,5	<2,5
Barij	Ba	1,379	1,333	68,95	66,65	67,80	33,89
Brom	Br	1	1	50	50	50,00	<50
Nikal	Ni	0,248	0,247	12,4	12,35	12,38	27,94
Krom	Cr	0,345	0,344	17,25	17,2	17,23	38,36

Na koncu tabele 4.6. so rezultati prikazani v odstotkih in prikazujejo, koliko manjša je koncentracija težkih kovin v očiščenem blatu kot pa v neočiščenem. Koncentracija srebra (Ag) in broma (Br) je pod mejo detekcije in je ni bilo mogoče določiti. Pri vseh drugih elementih vidimo, da se koncentracija znižala za okrog 30% glede na začetno vrednost.

To je tudi hkrati neposredna indikacija, da sintetizirani magnetni nanodelci izkazujejo dovolj veliko magnetno silo, da jih lahko uspešno odstranimo iz gošče mulja. Če bi bila njihova magnetizacija premajhna, bi ostali v gošči mulja, kar bi posledično pomeni izgubo adsorbenta in bi rezultiralo v manjši učinkovitosti odstranjevanja ter v večji koncentraciji.

Na podlagi teh rezultatov lahko sklepamo, da smo že v sami osnovi sintetizirali dovolj močan in stabilen nanoadsorbent z mnogimi aktivnimi mesti za kelacijo težkih kovin, kar se tudi

odraža v dobri učinkovitosti tudi v realnih sistemih, ki so bolj kompleksi in več-kovinski sistemi, kjer bi tudi lahko pričakovali večjo selektivnost določene kovine za vezavo.[16]

Tabela 4.7.: Mejne vrednosti parametrov za uvrstitev komposta v kakovostni razred

Parameter	Enota	mejne vrednosti za kompost	
		1. kakovostni razred	2. kakovostni razred
kadmij (Cd)	[mg/kg] s.s.	1,5	3
celotni krom (Cr)	[mg/kg] s.s.	100	250
baker (Cu)	[mg/kg] s.s.	100	500
živo srebro (Hg)	[mg/kg] s.s.	1	3
nikelj (Ni)	[mg/kg] s.s.	50	100
svinec (Pb)	[mg/kg] s.s.	120	200
cink (Zn)	[mg/kg] s.s.	400	1800

V kmetijstvu je dovoljena uporaba izključno komposta ali digestata, ki dosega 1. razred kakovosti. V tabeli 4.7. so prikazane mejne vrednosti iz Uredbe o predelavi biološko razgradljivih odpadkov in uporabi komposta ali digestata, s katerima primerjamo našerezultate.

Analiza vsebnosti težkih kovin je pokazala, da imata oba vzorca (1354 in 1355) preveliko koncentracijo težkih kovin. Koncentracije v očiščenem mulju za krom, baker, nikelj in svinec so pod mejo, cink pa ima vrednost 465,50 [mg/kg suhe snovi] in kot tak ni primeren za uporabo na kmetijskih površinah. Rezultati neočiščenega mulja ravno tako prikazujejo, da je cink nad dovoljeno mejo, prav tako tudi baker. Zato tega blata ne moremo uvrstiti v 1. razred kakovosti.

Uporaba komposta drugega razreda je v tleh ali na kmetijskih zemljiščih prepovedana, vendar je dovoljena na nekmetijskih zemljiščih, razen če s predpisi, ki urejajo vodovarstvena območja, ni določeno drugače (letni vnos suhe snovi v ali na tla ne sme presegati 20 t na ha v povprečju treh let, vnos nevarnih snovi v tla pa ne sme presegati mejnih vrednosti iz tabele 4.7.) Uporabnik komposta 2. kakovostnega razreda mora od predelovalca biološko razgradljivih odpadkov pridobiti specifikacijo.

#### 4.2.3. Rezultati kalilnega testa

Preprost kalilni test z vrtno krešo (*Lepidium sativum* L.) določa trenutno toksičnost v substratih in daje rezultate že po 48 urah inkubacije. V nadaljevanju so prikazane tri vrste kalilnih testov, ki smo jih izvedli. Rezultati, izmerjeni v vsaki petrijevki po 48 urah, so prikazani v tabelah 4.8., 4.9. in 4.10.

**Poskus 1:** Na sliki 4.1. vsebuje prva vrsta petrijevok substrat in destilirano vodo (2.5 ml v vsaki petrijevki, skupaj 5 ml vzorca v petrijevki), druga vrsta petrijevke predstavlja samo ekstrakt (v vsaki po 5 ml), zadnja vrstica je kontrolni vzorec (destilirana voda).

Slika 4.1.: Semena vrtne kreše pri poskusu 1 po 48 urah

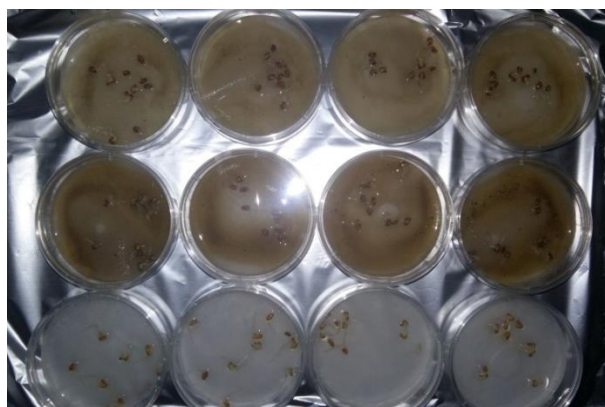


Tabela 4.8.: Število vzkalitih semen pri poskusu 1

Petrijevke	Število vzkalitih semen	Dolžina vzkalitih semen (mm)
Polovica destilirane vode - polovica ekstrakta	8/10	2,8
	8/10	3,5
	8/10	3,0
	9/10	2,8
Samo ekstrakt	8/10	2,4
	8/10	2,6
	8/10	2,8
	8/10	2,4
Kontrolni vzorec	8/10	9,0
	8/10	9,2
	9/10	7,8
	8/10	9,3

**Poskus 2:** Na sliki 4.2. so prikazane petrijevke po kalitvi semena po 48 urah. V prvivrsti so petrijevke z destilirano vodo (kontrolni vzorec), v drugi vrsti je polovica destilirane vode in polovica substrata, v tretjem vrsti pa le substrat (analizo smo naredili samo v dveh petrijevkah, saj nam je zmanjkalo substrata).

Slika 4.2.: Semena vrtna kreše pri poskusu 2 po 48 urah

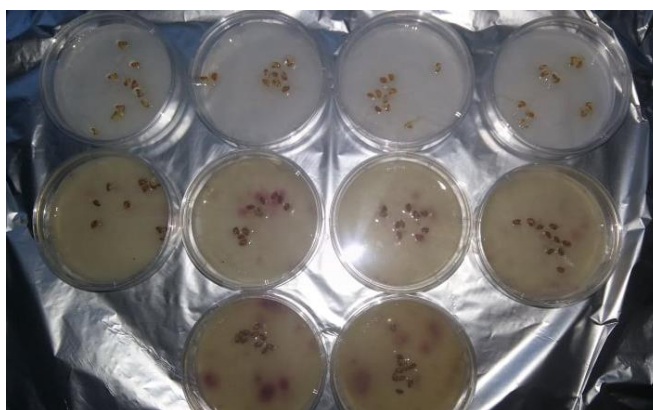


Tabela 4.9.: Število vzkalitih semen pri poskusu 2

Petrijevke	Število vzkalitih semen	Dolžina vzkalitih semen (mm)
Kontrolni vzorec	8/10	8,7
	9/10	8
	9/10	6,1
	10/10	10,5
Polovica destilirane vode- polovica ekstrakta	10/10	3,5
	9/10	2,8
	7/10	2,7
	9/10	3,4
Samo ekstrakt	9/10	3,0
	8/10	1,9

**Poskus 3:** Na sliki 4.3.vidimo v zgornji vrstici prikazane vzorce substrata, ki je neočiščen težkih kovin, vrstica na sredini je vzorec, v katerem smo odstranili težke kovine s pomočjo nanodelcev, zadnja vrsta pa je kontrolni vzorec. Kot v poskusu 2 smo odpipetirali po 5 ml vzorca v vsako petrijevko in ponovili za vsak vzorec 4 krat.

Slika 4.3.: Semena vrtna kreše po 48 urah pri poskusu 3

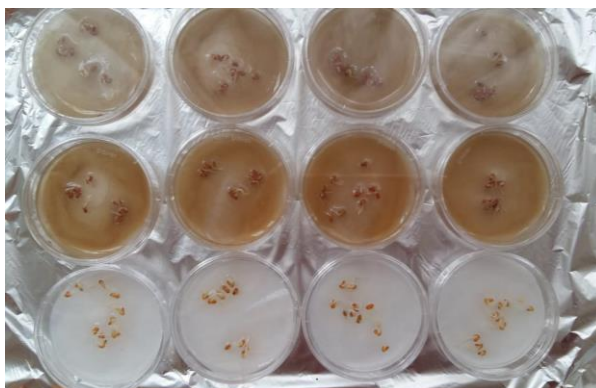


Tabela 4.10: Število vzkalitih semen pri poskusu 3

Petrijevke	Število vzkalitih semen	Dolžina vzkalitih semen (mm)
Neočiščeni substrat	10/10	5,0
	9/10	4,4
	8/10	2,4
	10/10	3,2
Očiščeni substrat	8/10	3,0
	9/10	4,0
	10/10	4,8
	9/10	4,3
Kontrolni vzorec	8/10	7,8
	10/10	10,2
	8/10	6,9
	10/10	11,5



Mlada kaleča rastlina za rast potrebuje le kisik in vodo, hranila dobi iz semena. Kalilni indeks je pokazatelj zavirajočih (fitotoksičnih) ali spodbujajočih snovi (fitostimulansov). Meja kritične toksične ravni je več kot 60% ustavitve kaljivosti, kar pomeni, da je indeks kaljivosti manjši od 40%.

V povprečju smo najmanj vzklitih semen opazili v poskusu 1, in to je 8,16, sledi poskus 2 z 8,8 vzklitih semen, v poskusu 3 pa je vzkalilo največ semen vrtno kreše. Enako zaporedje rezultatov je mogoče videti tudi pri povprečni dolžini vzkalizih semen, kot smo pričakovali – v poskusu 1 mulj nismo predhodno stabilizirali in smo koristili substrat kateri ni očiščen od težkih kovin, v poskusu 2 smo mulj samo stabilizirali, pri poskusu 3 su rezultati najboljši ker smo uporabljali stabiliziran mulj in očiščen od težkih kovin.

Tabela 4.11. prikazuje indeks kaljivosti, ki je najmanjši v poskusu 1, največji pa v poskusu 3, kjer smo odstranili težke kovine. Preprosto rečeno, višji kot je indeks kaljivosti, bolje raste seme. V poskusu 1 in 2 je indeks manjši od 40% in kot tak ni primeren za rast rastlin. V neočiščenem in očiščenem substratu v tretjem poskusu je rezultat malo nad mejo fititoksičnosti.

Tabela 4.11.: Indeks kaljivosti

Število poskusa	Povprečno število vzklitih semen	Povprečna dolžina vzklitih semen (mm)	Suspenzije v petrijevkama	Indeks kaljivosti (%)
1	8,16	4,8	Polovica destilirane vode – polovica ekstrakta	32
			Samo ekstrakt	27
2	8,8	5,06	Polovica destilirane vode - polovica ekstrakta	37
			Samo ekstrakt	14,5
3	9,08	5,62	Neočiščeni substrat	41
			Očiščeni substrat	44

#### 4.2.4. Rezultati ravnega testa s kitajskim zeljem

Pri rabi tal se je potrebno izogniti toksičnim učinkom na okolje, posebno če uporabljamo goščo, kompostirane organske odpadke, izboljševalce tal ali substrate za gojenje rastlin. Organizmi, ki so takoj in najbolj vidno na udaru toksinov, so višje rastline. Zato je fitotoksičen vpliv določenih materialov lahko uporabljen kot indikator, če ni drugih vidnih vzrokov za propad rastlin. Fitotoksičnost je definirana kot zamik kalitve semena, inhibitor rasti rastlin ali kakršenkoli učinek na rastline, povzročen zaradi specifičnih substanc (fitotoksinov) ali ravnih razmer. [23]

**Poskus 1:** Blato, ki smo ga uporabili v tem poskusu, je bilo samo dehidrirano. Teden dni po sajenju semen v lončke, so iz zemlje začeli izhajati črvi. Na sliki 4.4. vidimo, kako je lonček izgledal po enem tednu. Sestava mešanice, v kateri so bila posajena semena, je bila kemično premočna za rast rastlin, ker nismo odstranili težkih kovin in je vsebovala patogene organizme, kar je povzročilo nastanek črvov v mešanici.

Slika 4.4.: Rastni test 1. poskusa



**Poskus 2:** Nobeno seme ni vzkalilo sedem dni od začetka nastavitve testa. Čeprav smo pri poskusu 2 blato sterilizirali, je material še vedno strupen za rast rastlin zaradi presežene koncentracije težkih kovin. Rezultati neočiščenega blata v poglavju 4.2.2. nam pokažejo sestavo elementov in njihovo koncentracijo. Po tej analizi so snovi, ki zavirajo kalitev semena kitajskega zelja v poskusu 2 najverjetneje cink in baker, ki so nad dopustno mejo za uporabo v kmetijski namene.

Slika 4.5.: Začetek 2. rastnega testa



Slika 4.6.: 2. test po sedem dneh



**Poskus 3:** V tem poskusu smo uporabili sterilizirano blato, kot smo storili v drugem poskusu in zaradi tega saj ni prišlo do težav s patogenimi organizmi. Slika 4.7. prikazuje lončke na koncu rastnega testa (prvi trije lončkivsebujejo mešanico neočiščenega blata, v sredini je mešanica blata, očiščenega težkih kovin, na koncu pa slepivzorec – vijolični lončki). Na sliki 4.8. vidimo kako izgledajo listi na rastlinah, posajenih v mešanici očiščenega blata.

Slika 4.7.: Konec ravnega testa v poskusu 3



Slika 4.8.: Rastline posajene v mešanici očiščenega mulja



Po poskusu 3 vidimo, da se je kakovost mešanice izboljšala, saj so začele rastline končno rasti. V mešanici očiščenega mulja so rasle boljše kot v neočiščenem mulju. Učinki težkih kovin na rast rastlin so velikega pomena, saj zavirajo rast korenin in nadzemnega dela. V očiščenem blatu je le cink tik nad mejo za uporabo v kmetijstvu, in se ne sme uporabljati v kmetijske namene. Zelo verjetno je, da so tla osiromašena s potrebnimi elementi, kar je mogoče videti na listih, ki so se začeli sušiti in prevzemati rumeno barvo. Na to vpliva pomanjkanje dušika, fosforja in kalija v tleh.

Dušik je pomemben element za rast rastlin in fertilizacijo. Pravilna količina dušika omogoča ustrezno rast cele rastline. Fosfor pomaga pri nastanku gomoljev, korenin in cvetnih brstov. Kalij ima pomembno vlogo pri količini vode, ki jo rastlina absorbira in izboljšuje imunost rastline. Tla je treba redno preizkušati, še zlasti pred setvijo, sajenjem in gnojenjem, pa tudi z naknadnim hranjenjem z gnojili, zemljo ali kompostom. Z rednim testiranjem tal zagotavljamo optimalne pogoje za življenje rastlin in preprečujemo težko rast in pojav rastlinskih bolezni. [24]

## 5. ZAKLJUČEK

S spremembami moderne tehnologije, v segmentu čiščenja odpadnih vod, pomembno vplivamo na varstvo okolja. Na mulj, ki je stranski produkt čiščenja odpadnih vod, moramo gledati kot na obnovljiv resurs in ne kot na odpadni proizvod. Zaradi svoje raznolike sestavine in možnostne varnih snovi, je lahko mulj nevaren, če ga neobdelanega nanašamo na kmetijske površine. Zakonodaja na tem področju je zelo strogo zahteva, da so koncentracije težkih kovin zelo nizke.

V današnjem času je najbolj uporaba metoda za predelavo muljasežig ali sosežig. Postopek sežiga ali sosežiga mora biti dobro nadzorovan, plini se morajo pri izhodu obdelati, preostali pepel pa se lahko uporabi v gradbeništvu. Toplotna energija, ki nastaja pri sežigu mulja, se uporablja za ogrevanje. Rezultati analiznih metod za raziskovanje mulja kot goriva, so pokazali, da težke kovine nimajo pomembne vloge pri uporabi mulja za sežiganje (čemešanci mulja težko določimo sestavo, je sežiganje najboljši postopek). Odpadki, ki so najbolj primerni za predelavo kot vir energije, imajo GCV (zgornjokurilno vrednost) med 16 in 42 [MJ/kg], naš osušen vzorec mulja pa ima GCV 14,93 [MJ/kg], kar je še vedno primerna kurilna vrednost. Vlaga v dehidriranem mulju znaša 12%. Vsebnost klora mora biti nizka (<0,5%), da bi lahko bil dober energent in v našem primeru vsebuje 0,3678 % klora.

Če želimo dobiti mulj, katerega bi učinkovito uporabili v kmetijske namene kot gnojilo, moramo najprej vedeti, kakšna je njegova sestava. Pri 1. poskusu gre za mešanico, ki je bila kemično premočna za vzgajanje rastlin, ker nismo odstranili težkih kovin in je ta vsebovala patogene organizme, kar je povzročilo nastanek črvov v mešanici. Tudi pri 2. poskusu je material še vedno strupen za rastline zaradi presežene koncentracije težkih kovin, ampak ker smo mulj sterilizirali ni bilo sledi patogenih organizmov. Čeprav smo v 3. poskusu v tekočem substratu s pomočjo nanodelcev zmanjšali koncentracijo težkih kovin, so rezultati v primerjavi z Uredbo o predelavi biološko razgradljivih odpadkov in uporabi komposta ali digestata (1. kakovostni razred) še vedno nezadovoljivi, saj se v mulju še vedno zadržuje velika koncentracija težkih kovin in sicer v očiščenem mulju so koncentracije za krom, baker, nikelj in svinco pod zakonsko mejo, vrednost cinka pa je 465,50 mg/kg suhe snovi in prisega mejno vrednost. Takšno blato ni primerno za uporabo na kmetijskih površinah.

Rezultati neočiščenega mulja prav tako prikazujejo, da sta cink in baker nad dovoljenomejo. Zaradi tega mulj ne moremo uporabljati na kmetijskih površinah za namen izboljševanja tal.

Poskuse, ki smo jih uporabljali pri magistrskinalogi, kotso sterilizacija mulja in odstranjevanje težkih kovin, so učinkoviti poskusi, ampak niso sprejemljivi za večjo količino mulja. Zaključimo lahko, da je najboljši način obdelave, da se mulj uporablja za sežig ali sosežig v sežigalnicah, saj je postopek čiščenja/obdelave mulja za uporabo v kmetijske namene predrag.

## 6. LITERATURA

- [1] D. Vouk, D. Malus, S. Tedeschi, “Muljevi s komunalnih uređaja za pročišćavanje otpadnih voda“, *Hrčak - portal hrvatskih znanstvenih i stručnih časopisa*, str. 341-349, April 2011.
- [2] L.Treska, “Zbrinjavanje mulja“, Završni rad, *Nacionalni repozitorij završnih i diplomskih radova ZIR*, 2017.
- [3] O. Nowak, V. Kuehn, M. Zessner, “Sludge management of small water and wastewater treatment plants, Water Science and Technology“, *Research Gate*, str. 11-12, 33-41, 2003.
- [4] Čistilne naprave, Dosegljivo: <http://www.cistilnenaprave.si/> (dostop: 25.7.2018.)
- [5] M.Gopurn, “Okolje in čistilne naprave“, Diplomsko delo, *Digitalna knjižnica Univerze v Mariboru*, Junij 2010.
- [6] N.Urek, “Analiza možnosti izrabe in predelave mulja komunalnih čistilnih naprav“, Diplomsko delo, *Digitalna knjižnica Univerze v Mariboru*, Maj 2011.
- [7] M.Čavrag, “Obrada i zbrinjavanje mulja s pročišćaća otpadnih voda“, Završni rad, *Repozitorij Međimurskog veleučilišta u Čakovcu*, 2015.
- [8] D.Vouk, D.Malus, D.Nakić, “ Zbrinjavanje mulja s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda“, *Hrvatska zaklada za znanost*.
- [9] I.Banić, “ Obrada i zbrinjavanje mulja s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda“, Završni rad, *Nacionalna i sveučilišna knjižnica u Zagrebu*, Maj 2017.
- [10] Blato iz komunalnih čistilnih naprav, ARSO, Dosegljivo: [http://kazalci.arso.gov.si/?data=indicator&ind\\_id=763](http://kazalci.arso.gov.si/?data=indicator&ind_id=763) (dostop: 3.8.2018.)
- [11] O uređajima za pročišćavanje otpadnih voda, Dosegljivo: <https://www.bor-plastika.hr/o-uredajima-za-procciscavanje-otpadnih-voda/> (dostop: 26.7.2018.)
- [12] Ministrstvo za okolje in postor, “Program ravnanja z odpadki in program preprečevanja odpadkov Republike Slovenije“, December 2015., Dosegljivo:



[http://www.mop.gov.si/fileadmin/mop.gov.si/pageuploads/osnutki/program\\_ravnanja\\_z\\_odpadi.pdf](http://www.mop.gov.si/fileadmin/mop.gov.si/pageuploads/osnutki/program_ravnanja_z_odpadi.pdf) (dostop: 25.7.2018.)

[13] Uredba o mejnih vrednostih vnosa nevarnih snovi in gnojil v tla, Uradni list RS, št. 84/05, 62/08, 62/08, 113/09, 99/13 in 19/17, *Pravno – informacijski sistem*

[14] Energetika - net, Dosegljivo: <http://www.energetika-net.com/specijali/projekt-prica/recikliranjem-od-komunalnog-mulja-do-inovativnih-gradevnih-proizvoda-21326>(dostop: 7.8.2018.)

[15] M.Husić, “Odvajanje in čiščenje odpadnih vod“, *Visoka šola za gradbeno inženirstvo Kranj*, 2015.

[16] O.Plohl, U.Ajdnik, S.Gyergyek, I.Ban, A.Vesel, T.Kraševac Glaser, L.Fras Zemljič, “Novel Stable Chitosan-based Silica-coated Magnetic Nanocomposites as a Potential Biosorbent for Heavy Metals: Chemical Linkage and Desorption Studies“

[17] D.Šeremet, “Mogućnosti zbrinjavanja viška aktivnog mulja iz uređaja za pročišćavanje odpadnih voda“, Završni rad, *Repozitorij Prehrambeno – biotehnološkog fakulteta u Zagrebu*, 2016.

[18] B.Bratina, A.Šorgo, J.Kramberger, U.Ajdnik, L.Fras Zemljič, J.Ekart, R.Šafarič, “From municipal/industrial wastewater sludge and fog to fertilizer: A proposal for economic sustainable sludge management“, September 2016.

[19] Določevanje sprejemljivosti za rastline, test s kitajskim zeljem, Navodila za delo, *Ikema d.o.o.*

[20] Določevanje električne prevodnosti, Navodila za delo, *Ikema d.o.o.*

[21] Razklop za določevanje elementov v vodi z dušikovo (V) kislino, Navodila za delo, *Ikema d.o.o.*

[22] Uredba o predelavi biološko razgradljivih odpadkov in uporabi komposta ali digestata, Uradni list RS, št. 99/13, 56/15 in 56/18, *Pravno – informacijski sistem*

[23] T.Kondić, “Možnost uporabe obdelane kompostne vode kot gnojilo“, Magistrsko delo, *Digitalna knjižnica Univerze v Mariboru*, Oktober 2015.

[24] Hanna instruments, Dosegljivo: <http://hannainst.hr/poljoprivreda/> (dostop: 16.11.2018.)

[25] Z. Novak Pintarič, L. Fras Zemljič, O. Plohl, R. Šafarič, B. Bratina, S. Dvoršak – 1st International Conference on Technologies & Business Models for Circular Economy, November 2018.