



PROJEKT:

USPOSTAVNI ISTRAŽIVAČKI PROJEKT

**REUSE OF SEWAGE SLUDGE IN CONCRETE INDUSTRY – FROM
MICROSTRUCTURE TO INNOVATIVE CONSTRUCTION
PRODUCTS (RESCUE)**

BROJ PROJEKTA:

7927

PROJEKT FINANCIRA:

HRVATSKA ZAKLADA ZA ZNANOST

ELABORAT:

IZVJEŠTAJ BR.8 –

FIZIKALNE I KEMIJSKE KARAKTERISTIKE MULJA

VRSTA ELABORATA:

TEHNIČKI IZVJEŠTAJ

UGOVOR:

120-050/14

GODINA ISTRAŽIVANJA:

2 (01.09.2015. – 31.08.2016.)

DATUM:

Kolovoz, 2016.

IZRAĐIVAČ:

GRAĐEVINSKI FAKULTET SVEUČILIŠTA U ZAGREBU

AUTORI:

Dražen Vouk, doc.dr.sc.

Domagoj Nakić, mag.ing.aedif.

Davor Malus, prof.dr.sc.

Mario Šiljeg, doc.dr.sc.

Lidija Valek Žulj, dr.sc.

DEKAN GRAĐEVINSKOG FAKULTETA

SVEUČILIŠTA U ZAGREBU

prof. dr. sc. Neven Kuspilić, dipl.ing. grad.





Napomena:

Ovaj Izvještaj predstavlja nadopunjeni Izvještaj br. 2 – Fizikalne i kemijske karakteristike mulja iz kolovoza 2015. godine. Prethodni izvještaj nadopunjen je novim podacima i analizama karakteristika mulja iz druge godine istraživanja.



Fizikalne i kemijske karakteristike mulja

1. Uvod

Jedan od osnovnih ciljeva održivog gospodarenja vodama i otpadom je pročišćavanje otpadnih voda (UPOV) o adekvatno zbrinjavanje u okoliš nusprodukata koji se u tom procesu generiraju. Adekvatno zbrinjavanje mulja s UPOV predstavlja problem s kojim se susreće i većina razvijenih zemalja svijeta., dok u Hrvatskoj s povećanjem broja izgrađenih UPOV navedena problematika sve više dobiva na značaju. U fazi prethodnog (mehaničkog) pročišćavanja na grubim i finim rešetkama skupljaju se različite vrste organskih i anorganskih krutina, u pjeskolovima pjesak, šljunak i zemlja, a u mastolovima organska i mineralna ulja i masti. Na UPOV se uz mehanički predtretman (gruba i fina rešetka, aerirani pjeskolov-mastolov) primjenjuju tri osnovna stupnja pročišćavanja:

- I stupanj – taloženje ili mikrofiltracija s uklanjanjem ukupne raspršene tvari (min. 50%) i manjeg dijela organskog onečišćenja (min. 20%)
- II stupanj – biološko pročišćavanje s uklanjanjem organskog onečišćenja
- III stupanj – biološko i kemijsko pročišćavanje s uklanjanjem dušika i fosfora

UPOV koji imaju prethodno (primarno) taloženje proizvode primarni mulj, a oni sa sekundarnim (biološkim) pročišćavanjem generiraju i biološke (sekundarne) muljeve. Neki UPOV koriste kemijska sredstva koja ubrzavaju ili poboljšavaju neke tehnološke procese. Ta se kemijska sredstva dodaju u otpadnu vodu i muljeve i njihov najveći dio završava u muljevima povećavajući im ukupnu masu i volumen, ali i utječu na svojstva i kvalitetu mulja. Muljevi su zbog svog sastava i količine u kojoj nastaju značajan tehnološki i ekološki problem svakog javnog sustava odvodnje. U Hrvatskoj se mulj s UPOV još uvijek najvećim dijelom odlaže na odlagalištima krutog otpada i na druge, često neodgovarajuće i nedopuštene načine. U cilju rješavanja problema zbrinjavanja muljeva potrebne su opsežne analize i istraživanja koja će problem muljeva tretirati integralno na lokalnoj i regionalnoj razini, uz zadovoljenje zakonskih odredbi i propisa, uzimajući u obzir temeljna ishodišta kao što su:

- kakvoća mulja s gledišta mogućnosti primjene za različite namjene,
- energetska vrijednost mulja,
- jedinična količina proizvedenog mulja,
- kemijski sastav mulja u odnosu na različite mogućnosti njegove obrade na samom uređaju,
- mogućnost centralizirane obrade,
- trošak odvoza stabiliziranog i dehidriranog mulja van granica Hrvatske,
- raspoloživost za eventualnu upotrebu i recikliranje muljeva i dr.

Potrebno je naglasiti da kemijski sastav mulja pretežito ovisi o karakteristikama otpadnih voda koje se pročišćavaju na UPOV. Sadržaj glavnih elemenata mulja ovisi o procesima koji se primjenjuju na UPOV i drugim čimbenicima kao što su razina industrijske aktivnosti na slivnom području, radi li se o



mješovitom ili razdjelnom ustavu odvodnje i dr. Različite karakteristike mulja zasigurno rezultiraju time da određeni načini zbrinjavanja nisu pogodni. Kao glavni pokazatelj kemijskih svojstava mulja za moguću daljnju obradu i zbrinjavanje u obzir se uzimaju količine teških metala sadržane u mulju.

2. Općenito o muljevima i postupcima obrade

Mulj koji se generira na UPOV nastaje kao nusprodukt akumulacije krute tvari tijekom fizikalnih (taloženje), bioloških (mikrobiološka aktivnost) i kemijskih procesa (koagulacija, flokulacija). Mulj je složenog sastava i predstavlja mješavinu organskih i anorganskih tvari raspršenih u vodi, a sadržava i patogene mikroorganizme, parazite, virus te brojne potencijalno toksične elemente i spojeve (teške metale i dr.).

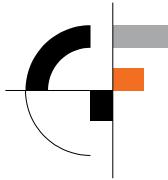
Temeljni ciljevi obrade otpadnog mulja su smanjenje volumena u svakoj fazi obrade radi smanjenja troškova daljnje obrade i transporta obrađenog mulja, ali i nadziranje razgradnje otpadne tvari kako bi se pri konačnom odlaganju spriječili neželjeni utjecaji na okoliš. Smanjenje volumena mulja i povećanje koncentracije suhe tvari (ST) u ovisnosti o postupku obrade mogu se vidjeti u Tablici 1.

Tablica 1 Smanjenje volumena mulja i povećanje koncentracije suhe tvari

Parametar	Sirovi mulj	Zgusnuti mulj	Ocijeđeni mulj	Osušeni mulj	Spaljeni mulj
Koncentracija suhe tvari – ST (%)	1	5	25	90	100
Smanjenje volumena u odnosu na sirovi mulj	1	5	25	90	330
Smanjenje volumena (%)	0	80	96	98,89	99,7

Generirani primarni (iz prethodnog taložnika) i biološki (iz naknadnih taložnika) mulj potrebno je adekvatno obraditi na samom uređaju i zbrinuti u skladu sa zakonskom regulativom i propisima.

Postupak obrade mulja poželjno je odrediti u ovisnosti o načinu konačne dispozicije mulja. Ne postoji jedinstven način konačnog zbrinjavanja mulja, a u odnosu na relevantne čimbenike (svojstva otpadne vode, stupanj i tehnologija čišćenja otpadne vode, svojstva i količina proizvedenog mulja, kapacitet UPOV, zakonski propisi, mjesne prilike, troškovi izgradnje i održavanja i dr.) potrebno je za svaki uređaj odabratи način na koji će se mulj konačno zbrinuti. Odabir optimalnog tehnološkog rješenja obrade mulja na UPOV trebao bi proizaći na temelju rezultata detaljno provedenih analiza različitih rješenja i njihovog višekriterijskog rangiranja, uvažavajući pritom ekonomski, tehničko-tehnološki i socijalni kriterij, te kriterij održivosti. U okvirima nastojanja za korištenjem (ili recikliranjem) mulja



izuzetno je važno imati u vidu da različite mogućnosti ponovne upotrebe mulja zahtijevaju primjenu određenih postupaka obrade mulja.

Tijek obrade mulja na UPOV najčešće prolazi tri osnovne faze:

- zgušnjavanje,
- stabilizacija,
- odvodnjavanje.

Zgušnjavanje mulja je proces u kojem se dolazi do smanjenja volumena mulja, kako bi se smanjili troškovi njegove kasnije obrade, kao i troškovi izgradnje objekata koji slijede na liniji mulja. Ovisno o svojstvima mulja i primijenjenom tehnološkom rješenju, zgušnjavanjem se postiže koncentracija suhe tvari u mulju 2-12 %ST.

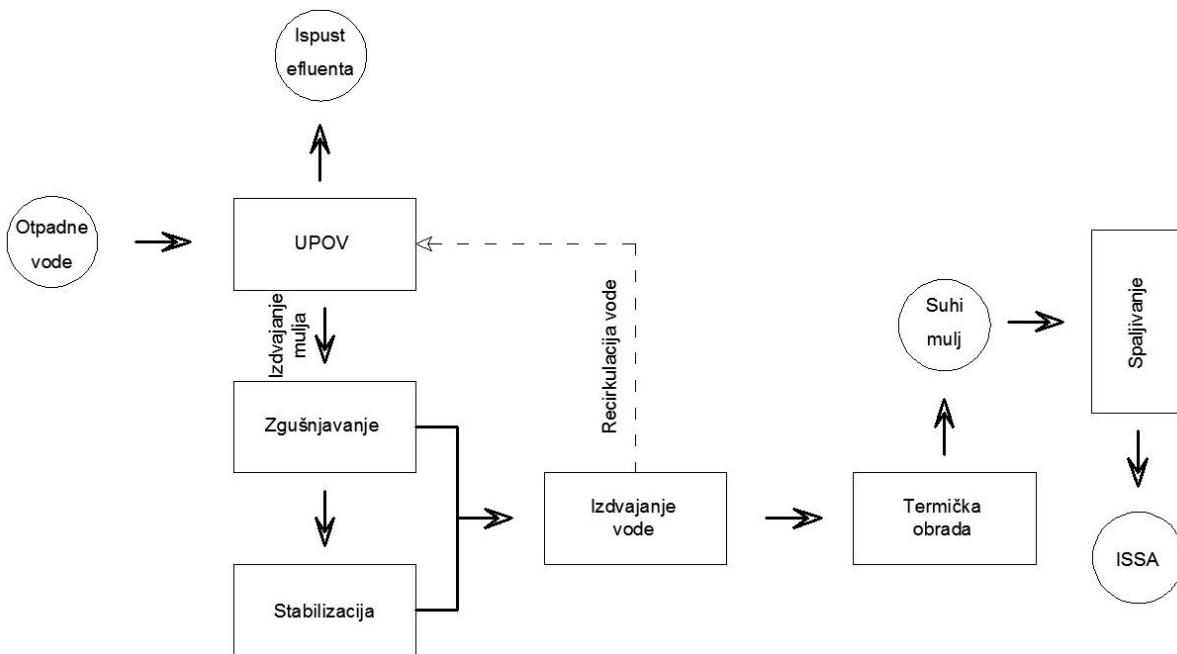
Stabilizacijom mulja postiže se inhibicija, smanjenje ili eliminacija mogućnosti daljnog truljenja mulja (razgradnje organske tvari uz pomoć mikroorganizama).

Dehidracija mulja je postupak kojim se iz mulja uklanja sadržaj vode. Dehidracijom se postiže koncentracija suhe tvari u mulju 25-35 %ST. Da bi se dobio kruti mulj s većim sadržajem suhe tvari, te shodno tome manji volumen (i s time manji troškovi daljnog transporta mulja) trebalo bi strojno dodavati vapno dehidriranom mulju.

Uz prethodno izdvojena tri osnovna postupka obrade mulja, izdvajaju se i dodatne faze obrade mulja koje se prema potrebi mogu primijeniti:

- homogenizacija,
- kondicioniranje,
- sušenje,
- spaljivanje,
- dezinfekcija.

U velikom broju zemalja EU značajne količine stabiliziranog i dehidriranog mulja se spaljuju. Spaljivanjem mulja generira se pepeo (eng. incinerated sewage sludge ash - ISSA) koji je po obujmu tri do pet puta manji od svježeg mulja što pozitivno utječe na smanjenje troškova njegovog konačnog zbrinjavanja, uz dodatno isticanje mogućnosti korištenja pepela.



Slika 1 Shematski prikaz procesa obrade mulja s termičkom obradom i proizvodnjom pepela (ISSA)

Za potrebe istraživanja u sklopu projekta „RESCUE“ prikupljan je mulj s četiri UPOV u Hrvatskoj: Karlovac, Koprivnica, Varaždin i Zagreb. U nastavku će se dati opis svakog od navedenih uređaja s istaknutim tehnologijama obrade muljeva i s osnovnim fizikalnim i kemijskim karakteristikama generiranih muljeva. Navedene analize prvenstveno se odnose na sadržaj teških metala u muljevima, ali i na neke druge spojeve koji variraju ovisno o uređaju, tj. pojedinoj analizi.



3. UPOV Karlovac

Karlovac ima mješoviti sustav odvodnje, odnosno na UPOV uz otpadne vode iz domaćinstava i industrijske otpadne vode, dolaze i oborinske vode. Maksimalni kapacitet karlovačkog uređaja za pročišćavanje otpadnih voda je 98.500 ES, dok trenutno radi s oko 70% kapaciteta. Uređaj ima treći stupanj pročišćavanja. Tercijarno pročišćavanje obuhvaća fizikalno-kemijske procese u pročišćavanju voda, što znači da se, osim mehaničkog dijela (kojim se uklanjanju krupne tvari iz vode, odnosno pijesak i masti), te biološkog načina (rad bakterija na razgradnji organske tvari) uz pomoć kemikalija odnosno raznih reagensa uklanjuju ili smanjuju hranjive soli (dušik i fosfor). Nakon postupka pročišćavanja otpadne vode, primarni i biološki mulj se dehidriraju i stabiliziraju uz proizvodnju bioplina kojim se zadovoljava dio energetskih potreba samog uređaja. Dehidrirani i stabilizirani mulj privremeno se skladišti na lokaciji uređaja, na natkrivenoj vanjskoj deponiji prije konačnog odvoza na odlagalište mješovitog komunalnog otpada. Za potrebe ovog rada korišten je dehidriran i stabiliziran mulj s privremene deponije starosti četiri mjeseca. Preuzeti mulj dodatno je osušen u laboratorijskom sušioniku na temperaturi od 105°C kako bi se postigao sadržaj suhe tvari oko 90%. Osušeni mulj potom je, za potrebe ovog istraživanja spaljivan u laboratorijskim uvjetima, na različitim temperaturama: 800°C, 900°C i 1000°C. Analize mulja ustupljene su od strane upravitelja UPOV Karlovac – VODOVOD I KANALIZACIJA d.o.o., Karlovac i prikazane su u Tablici 2. Izgled uzorka opisan je kao smeđa masa, a miris neugodan.

Tablica 2 Izvješće o ispitivanju fizikalnih i kemijskih svojstava mulja s UPOV Karlovac

Parametar	Metoda	Jedinica	Rezultat
Suha tvar	HRN EB 12880:2005	%	29,80 -31,50
DOC	HRN EN 1484:2002	mg/kg ST	1500 - 2050
Ukupni dušik	HRN ISO 11261:2004	mgN/kg ST	30800 - 32600
Ukupni fosfor	HRN EN ISO 11885:2010	mgP/kg ST	15500 - 16800
Kadmij (Cd)	HRN EN ISO 11885:2010	mgCd/kg ST	< 0,001
Kalij (K)	HRN EN ISO 11885:2010	mgK/kg ST	2450 – 3100
Krom (Cr)	HRN EN ISO 11885:2010	mgCr/kg ST	60 -115
Olovo (Pb)	HRN EN ISO 11885:2010	mgPb/kg ST	85 – 120
Cink (Zn)	HRN EN ISO 11885:2010	mgZn/kg ST	460 – 980
PCB (ukupni)	HRN EN 15308:2008	mg/kg ST	0,01 – 0,04
HCH	SM 6410 B	mg/kg ST	< 0,001



4. UPOV Koprivnica

Sustav javne odvodnje grada Koprivnice funkcioniра kao mješoviti, a UPOV je izgrađen s kapacitetom 100.000 ES. Prethodna obrada otpadne vode odvija se pomoću grube rešetke na kojoj se izdvaja krupni otpad. Mehanička obrada otpadne vode nastavlja se u automatiziranom kompaktnom uređaju koji se sastoji od fine rešetke i pjeskolova-mastolova. Postupci sekundarne (biološke) obrade otpadne vode obuhvaćaju provedbu aerobnih, anoksičnih i anaerobnih postupaka u kojima mikroorganizmi razgrađuju sastojke s ugljikom, dušikom i fosforom iz otpadne vode. Sekundarna obrada otpadne vode provodi se u sklopu SBR tehnološkog procesa. SBR tehnologija predstavlja diskontinuirani (šaržni) postupak sekundarne (biološke i kemijske) obrade gdje se u jednom reaktoru naizmjenično odvijaju različite faze cjelokupnog procesa obrade, kao što su punjenje, aerobna anoksična i anaerobna reakcija, taloženje i dekantiranje (ispust) pročišćene vode. Usljed biološkog procesa razgradnje u SBR reaktorima nastaje suvišni mulj koji se vadi i transportira tlačnim cjevovodom do silosa za mulj u kojima se akumulira, zgušnjava, aerobno stabilizira i dehidrira centrifugom. Nakon toga, mulj s 25 %ST dalje se obrađuje u tzv. MID-MIX postrojenju pri čemu nastaje konačni produkt, inertni solidifikat s više od 85 %ST. Konačni produkt – solidifikat je u obliku hidrofobnog materijala koji se pomoću trakastog transportera odvodi u silos i pakira u tzv. yumbo vreće. Prema informacijama ustupljenim od strane upravitelja uređaja, solidifikat dobiven obradom mulja koristan je materijal koji se zbog hidro, termo i akustičnih izolacijskih svojstava može koristiti u građevinskoj industriji ili odlagati na deponije.

Analize solidifikata ustupljene su od strane upravitelja UPOV Koprivnica – Koprivničke vode d.o.o., Koprivnica i prikazane su u Tablici 3.

MID-MIX je patentirana tehnologija koja se koristi za inertizaciju različitih vrsta industrijskog otpada te predstavlja fizikalno-kemijske oksidacijsko-redukcjske procese koji se odvijaju između molekula otpadne tvari i aditiva baziranih na kalcijevom oksidu i hidroksidu čime nastaje novi kruti i inertan nusprodukt – praškasti solidifikat. Za potrebe istraživanja u sklopu projekta „RESCUE“ korišten je dobiveni solidifikat (bijelo-sivi prah) koji ne zahtijeva dodatno sušenje. Kako bi se dobili rezultati usporedivi s muljevima i pepelom dobivenim s ostalih UPOV, solidifikat je u daljnijim istraživanjima, također, podvrgnut spaljivanju na temperaturama od 800°C, 900°C i 1000°C.



Tablica 3 Izvješće o ispitivanju fizikalnih i kemijskih svojstava mulja s UPOV Koprivnica

Metali (eluat)	Metoda	Jedinica	Rezultat	MDK*
Arsen (As)	HRN EN ISO 11885:2010	mg/kg ST	< 0,05	2
Antimon (Sb)	HRN EN ISO 11885:2010	mg/kg ST	< 0,08	0,7
Barij (Ba)	HRN EN ISO 11885:2010	mg/kg ST	< 0,01	100
Kadmij (Cd)	HRN EN ISO 11885:2010	mg/kg ST	< 0,01	1
Ukupni krom (Cr)	HRN EN ISO 11885:2010	mg/kg ST	< 0,01	10
Bakar (Cu)	HRN EN ISO 11885:2010	mg/kg ST	0,13 – 0,31	50
Živa (Hg)	HRN EN 1483:2008	mg/kg ST	< 0,0008	0,2
Molibden (Mo)	HRN EN ISO 11885:2010	mg/kg ST	1,53 – 1,91	10
Nikal (Ni)	HRN EN ISO 11885:2010	mg/kg ST	< 0,05	10
Olovo (Pb)	HRN EN ISO 11885:2010	mg/kg ST	< 0,05	10
Selen (Se)	HRN EN ISO 11885:2010	mg/kg ST	< 0,1	0,5
Cink (Zn)	HRN EN ISO 11885:2010	mg/kg ST	1,34 – 1,63	50
Fiz.- kem. parametri (eluat)				
Fluoridi	HRN EN ISO 10304-1:2009	mg/kg ST	10,1 – 13,5	150
Kloridi	HRN EN ISO 10304-1:2009	mg/kg ST	< 5	15000
Sulfati	HRN EN ISO 10304-1:2009	mg/kg ST	55,1 – 71,2	20000
Otpljeni org. ugljik (DOC)	HRN EN 1484:2002	mg/kg ST	290 - 450	800
Uk. rastopljene tvari (TDS)	HRN EN 15216:2008	mg/kg ST	42600 - 56000	60000
Fiz.- kem. parametri				
Suha tvar	HRN EN 14346:2007, KO-38/90a	%	92,8-95,5	

*Maksimalna dozvoljena koncentracija za odlagalište neopasnog otpada prema zakonskim propisima (Pravilnik o načinima i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada)



Budući da je mulj dobiven MID-MIX tehnologijom (s UPOV Koprivnica) u obliku suhog bijelog praha, isti je mulj korišten kao dodatak cementu u mješavinama morta i betona i bez spaljivanja, odnosno direktno, kao mulj. Stoga su na ovom tipu mulja provedene i dodatne analize, slično kao na preostalim pepelima koji su korišteni u cementnim materijalima, a koje se tiču prvenstveno njegova kemijskog sastava. U nastavku će se prikazati rezultati dodatnih analiza na ovom tipu mulja.

Tablica 4 Kemijski sastav mulja s UPOV Koprivnica

Izgled uzorka:			bijeli prah
Kemijski spoj	Metoda	Mjerna jed.	Koprivnica ne spaljeni
Gubitak žarenjem	HRN EN 15169:2008	% mas	29.50
Cao	HRN EN ISO 11885:2010	% mas.	64.83
SiO ₂		% mas.	1.26
Al ₂ O ₃		% mas.	1.27
Fe ₂ O ₃		% mas.	0.33
MgO		% mas.	0.45
TiO ₂		% mas.	0.03
Na ₂ O		% mas.	0.05
K ₂ O		% mas.	0.10
SO ₃		% mas.	0.73
P ₂ O ₅		% mas.	0.93
Ostalo	računski	% mas.	0.52

Tablica 5 Rezultati ispitivanja sadržaja teških metala u kiselom eluatu – zlatotopci

Parametar	Jed. mjere	KC ne spaljeni
Cu	mg/L	2.0
Zn	mg/L	5.96
Ni	µg/L	84.76
Cd	µg/L	18.03
Pb	µg/L	112
Cr	mg/L	0.183
Co	mg/L	0.60

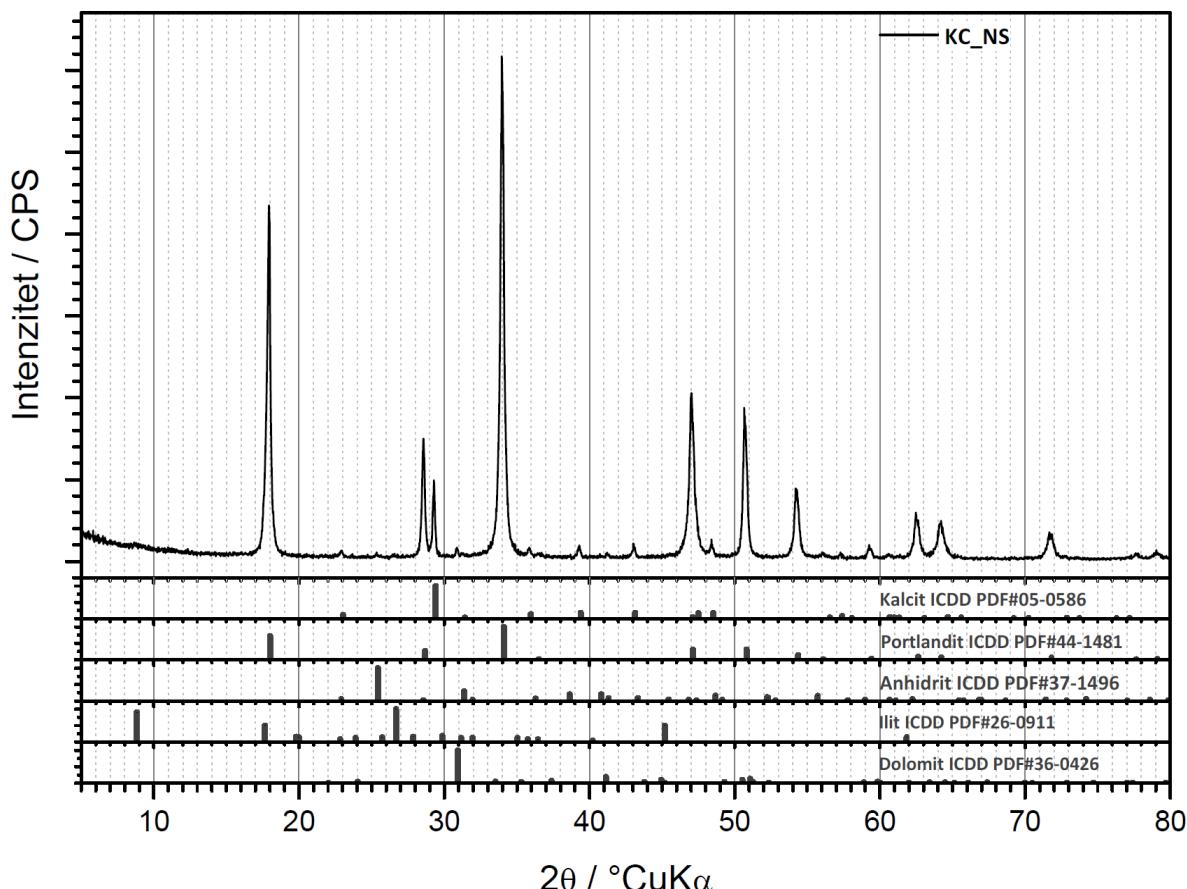


Tablica 6 Rezultati ispitivanja izluživanja iz mulja s UPOV Koprivnica

Parametar	Jed. mjere	KC ne spaljeni
Cl ⁻	mg/L	10
F ⁻	mg/L	1.41
S ²⁻	µg/L	6
Cu	mg/L	0.21
Zn	mg/L	0.012
Ba	mg/L	<DL
Pb	µg/L	0.10
Cd	µg/L	<DL
Ni	µg/L	51.85
As	µg/L	4.318
Cr	µg/L	8.918
Se	µg/L	1.779
Co	µg/L	0.451
Mo	µg/L	114.28
Hg	µg/L	-
Sr	µg/L	51.35

*DL- manje od granice detekcije

Na temelju prikazanih rezultata izluživanja i kategorizacije otpada na temelju relevantne zakonske regulative, analizirani uzorak može se kategorizirati u kategoriju „opasan otpad“ prvenstveno zbog visokih udjela selena i arsena.



Slika 2 XRD difraktogram uzorka mulja s UPOV Koprivnica

Uzorci mulja dobivenog MID-MIX tehnologijom (termički neobrađenog) s UPOV Koprivnica sastoje se od finih čestica koje daju poprilično jednostavan kristalni sastav. Dobro definirani maksimumi ukazuju na velike kristalite te izostanak amorfne faze. U uzorku su glavne kristalne komponente pripisane fazama kalcita i portlandita što je u skladu s kemijskim sastavom bogatim kalcijem, te sporedne faze pripisane anhidritu, ilitu te dolomitu. Nema neasingiranih faza.



5. UPOV Varaždin

Sve otpadne vode mješovitog sustava odvodnje grada Varaždina se preko grubih rešetki i crpne stanice transportiraju na automatske rešetke radi izdvajanja krutog otpada. Pijesak, ulja i masti izdvajaju se na aeriranom pjeskolovu – mastolovu. Mehanički pročišćene otpadne vode se putem otvorenog trapeznog kanala odvode do biološkog stupnja pročišćavanja. Uređaj je projektiran s kapacitetom od 127.000 ES i radi s drugim stupnjem pročišćavanja, a karakterističan je po velikoj dužini spojnog kanala između mehaničkog i biološkog stupnja, u iznosu 1.600 m.



Slika 3 Dehidriran i stabiliziran mulj s UPOV Varaždin za potrebe projekta „RESCUE“ dopreman je u plastičnim kantama i potom pripremljen za sušenje na temperaturi 105°C

Biološko pročišćavanje provodi se nakon crpne stanice u dvije zasebne linije. Linija Sjever je s klasičnim procesom s aktivnim muljem i preuzima 40 % ukupnog hidrauličkog opterećenja. Sastoji se od predaueracijskog bazena volumena 650 m^3 i sekundarnih taložnika ukupnog volumena 1.300 m^3 . U predaueracijskom i aeracijskom bazenu nalazi se sustav sitnomjehuričaste aeracije i ugrađene su sonde za mjerjenja sadržaja otopljenog kisika preko kojih se regulira količina upuhivanog zraka. Sekundarni taložnici opremljeni su gornjim zgrtačima radi uklanjanja plivajućih tvari, te donjim zgrtačima za istaloženi mulj. Linija Jug prihvata 60 % ukupnog hidrauličkog opterećenja. Predaueracijski bazen ove linije radi po tehnologiji sa slobodno plivajućom biofiltarskom ispunom, nakon čega dolazi stupanj obrade aktivnim muljem, koji uklanja ostatak opterećenja. Karakteristika ove tehnologije je kontinuirano korištenje nečepljivih biofiltarskih reaktora bez potrebe povratnog ispiranja ili povrata mulja, mali gubitak tlaka i visoka specifična površina biofilma. Nosači biofilma su od PEHD materijala, ukupne volumenske površine $800 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Višak mulja se gravitacijski iz sekundarnih taložnika odvodi u okno za prihvatu mulja i muljnom crpkom se transportira u zgušnjivač mulja. Nakon zgušnjavanja na 4-6 % suhe tvari mulj se transportira na obradu u centrifugu. Dehidrirani mulj (16 %ST) iz centrifuge se transportira do mješača s vapnom, gdje se postiže sadržaj



suhe tvari od oko 20-30 %, ali i higijenizacija i djelomična stabilizacija mulja prije konačnog odvoza na deponiju.

Analize mulja ustupljene su od strane upravitelja UPOV Varaždin – VARKOM d.d., Varaždin i prikazane su u Tablici 4. Uzorak je opisan kao smeđa masa neugodna mirisa.

Tablica 7 Izvješće o ispitivanju fizikalnih i kemijskih svojstava mulja s UPOV Varaždin

Metali	Metoda	Jedinica	Rezultat
Kadmij (Cd)	HRN EN 13346:2008	mg/kg	0,08-0,17
Bakar (Cu)	HRN EN 13346:2008	mg/kg	12,1 – 16,5
Nikal (Ni)	HRN EN 13346:2008	mg/kg	4,25 – 5,40
Olovo (Pb)	HRN EN 13346:2008	mg/kg	3,72 – 4,90
Cink (Zn)	HRN EN 13346:2008	mg/kg	40 - 90
Ukupni krom (Cr)	HRN EN 13346:2008	mg/kg	12,1 – 15,9
Živa (Hg)	HRN EN 13346:2008	mg/kg	0,08 – 0,15
Antimon (Sb)	HRN EN 13346:2008	mg/kg	< 1,1
Arsen (As)	HRN EN 13346:2008	mg/kg	< 0,9
Kobalt (Co)	HRN EN 13346:2008	mg/kg	< 0,80
Talij (Tl)	HRN EN 13346:2008	mg/kg	< 0,75
Vanadij (V)	HRN EN 13346:2008	mg/kg	18 - 25
Fiz.- kem. parametri			
Suha tvar	HRN ISO 12880:2005	%	67,01



6. UPOV Zagreb

Centralni uređaj za pročišćavanje otpadnih voda grada Zagreba najveći je UPOV u Hrvatskoj s projektiranim i izgrađenim kapcitetom od 1,2 milijuna ES ($330.000 \text{ m}^3/\text{d}$), uz mogućnost proširenja do 1,5 milijuna ES ($442.000 \text{ m}^3/\text{d}$). Uredaj radi s drugim stupnjem pročišćavanja, a do 2015. godine predviđena je i nadogradnja na treći stupanj. Na UPOV je primjenjeno tehnološko rješenje s konvencionalna tehnologija s aktivnim muljem.

Za obradu viška mulja iz prethodnih i naknadnih taložnika primjenjeni su postupci prethodnog zgušnjavanja, anaerobne stabilizacije, naknadnog zgušnjavanja te strojne dehidracije mulja. Obrada mulja temelji se na sedmodnevnom radu uređaja tijekom 24 sata na dan. Objekti za obradu mulja građeni su za konačno razdoblje veličine od 1,5 milijuna ES. Sastavni dio uređaja je i laboratorij koji vrši analizu svih produkata i nusprodukata koji nastaju tijekom procesa pročišćavanja tehnologijom aktivnog mulja, što znači analizu kvalitete aktivnog mulja kao i mikrobiološku analizu aerobnog aktivnog mulja. Svrha laboratorija jest brzo i kvalitetno dobivanje informacija o radu uređaja radi kontrole izlazne vode i određivanja efikasnosti uređaja te određivanja kvalitete i učinka tehnološkog procesa.

Mulj iz prethodnih taložnika zgušnjava se u prethodnim gravitacijskim zgušnjivačima pomoću zgrtača mulja i miješalica. Višak mulja iz naknadnih taložnika zgušnjava se strojno. Nakon stabilizacije mulj se ponovno zgušnjava u zgušnjivačima uz pomoć miješalica. Naknadni zgušnjivači koriste se i kao skladišni spremnici ispred pogona za dehidraciju mulja. Dehidracija mulja obavlja se centrifugama, uz prethodno poboljšanje svojstava mulja, dodavanjem polimera. Kako bi se postiglo minimalno 30 %ST, na izlazu iz centrifuga dodaje se vapno.

Stabilizacija mulja provodi se postupkom anaerobne razgradnje u grijanim digestorima. Tijekom postupka stabilizacije oko polovine organske tvari pretvara se u vodu, ugljikov dioksid i plin metan, koji se dalje koristi za dobivanje električne energije. Anaerobna stabilizacija provodi se na temperaturi 37°C . Kako bi se osigurao učinkovit rad digestora, osim grijanja mulja predviđeno je i mješanje mulja unutar digestora. Digestori su građeni od armiranog betona u jajolikom obliku. U postupku anaerobne stabilizacije mulja odvaja se biopljin. Biopljin se pretvorbom koristi za proizvodnju električne energije kojom se pokrivaju energetske potrebe rada cijelog UPOV. Toplinska energija koja nastaje hlađenjem generatora koristi se za zagrijavanje digestora i zgrade obrade mulja.

Rezultati provedenih analiza mulja prikazani su u Tablici 5.



Tablica 8 Izvješće o ispitivanju fizikalnih i kemijskih svojstava mulja s UPOV Zagreb

Naziv analize	Metoda	Jedinica	Rezultat
Krom (Cr)	HRN EN 13657:2008	mg/kg ST	22,5 – 31,1
Bakar (Cu)	HRN EN 13657:2008	mg/kg ST	180 - 496
Cink (Zn)	HRN EN 13657:2008	mg/kg ST	526 - 711
Nikal (Ni)	HRN EN 13657:2008	mg/kg ST	26,5 – 31,1
Olovo (Pb)	HRN EN 13657:2008	mg/kg ST	62,1 -74,1
Kadmij (Cd)	HRN EN 13657:2008	mg/kg ST	< 2
Kobalt (Co)	HRN ISO 8288:1998	mg/kg ST	9,8 – 11,9
Arsen (As)	HRN EN ISO 11969:1998	mg/kg ST	11,95 – 16,01
Živa (Hg)	HRN EN ISO 12846:2012 modificirana	mg/kg ST	1,01- 1,52
Molibden (Mo)	HRN EN ISO 15586:2008	mg/kg ST	2,42 – 3,02
Ukupni dušik – N	HRN EN 25663:2008	% mase ST	2,60 – 3,51
Ukupni fosfor (P – PO ₄ ³⁻)	-	% mase ST	2,15 - 3,08
Ukupni org. ugljik - TOC	HRN EN 13137:2005	% mase ST	14,5 – 18,8
HCH	EPA 8081 A	mg/kg ST	< 0,05
HCB	EPA 8081 A	mg/kg ST	< 0,05
Poliklorirani bifenili (PCB)	EPA 8082	mg/kg ST	< 1
Suha tvar	HRN ISO 11465:2004	%	29,5 – 34,8
pH vrijednost	HRN EN 12176:2005	-	11,6 – 12,9

Za ovaj mulj provedene su i dodatne analize toplinske vrijednosti (iz suhog uzorka, prema metodi ISO 1928:2009) čiji se rezultati kreću u rasponu od 8200 kJ/kg do 9100 kJ/kg.



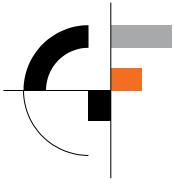
7. Zaključak

Problem obrade i zbrinjavanja mulja ne može se, zbog velikog broja varijabli koje utječu na ekonomski i ekološki ishodišta, rješavati na razini lokacije jednog UPOV, već na razini velikih prostornih cjelina. Zbog različitih tehnoloških mogućnosti obrade (od kojih su neke prikazane i u ovom Izvještaju) i zbrinjavanja mulja te mogućih negativnih utjecaja na čovjeka i okoliš, znanstvena i stručna javnost trebala bi postići konsenzus na razini države o tome koja su rješenja prihvatljiva.

Iz prikazanih rezultata očite su razlike u sastavima i svojstvima muljeva generiranih na različitim UPOV i uz različite primjenjene tehnologije obrade. Ipak, vidljivo je da je sadržaj teških metala i opasnih spojeva u muljevima relativno nizak i da se oni uglavnom mogu kategorizirati kao neopasan otpad (prema Pravilniku o načinima i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada).

Analizom različitih muljeva ukazuje se potreba za dalnjim provođenjem opsežnih analiza i istraživanja koja će problem obrade i zbrinjavanja muljeva tretirati integralno uzimajući u obzir temeljna ishodišta suvremene znanosti, prakse i važećih zakonskih rješenja.

Od rješenja koja se čine prihvatljivim je svakako korištenje mulja i nusproizvoda njegove daljnje obrade za različite namjene (npr. pepela dobivenog termičkom obradom u betonskoj industriji), odnosno sva ona rješenja u kojima se višekriterijski postižu optimalni rezultati.



Sveučilište u Zagrebu
Građevinski fakultet
Zavod za hidrotehniku
Katedra za zdravstvenu hidrotehniku i okolišno inženjerstvo

