

## Krožni poslovni modeli na osnovi novih produktov iz odpadkov

ZORKA NOVAK PINTARIČ, LIDIJA FRAS ZEMLJIČ, OLIVIJA PLOHL,  
RIKO ŠAFARIČ, BOŽIDAR BRATINA IN SLAVKO DVORŠAK

**Povzetek** V prispevku je prikazana preliminarna zasnova krožnega poslovnega modela za pretvorbo odpadnih procesnih tokov v sekundarne surovine, nove produkte in vire energije. Pri tem je cilj definirati nove vire prihodkov za podjetja, kar vključuje izbor ustreznih tehnologij za predelavo odpadkov, izbor novih produktov in storitev, njihovih uporabnikov in dobavnih mrež, s čemer se vzpostavljajo nove krožne verige vrednosti. Optimalni izbor tehnologij, produktov in storitev izvedemo z uporabo večkriterijskega optimiranja, tako da upoštevamo ekonomske, okoljske in socialne vidike obravnavanih alternativ. Pristop za razvoj krožnega poslovnega modela je prikazan na primeru zbiranja, sortiranja in predelave nenevarnih odpadkov, pri čemer smo se osredotočili na i) izdelavo visokokvalitetnega trdnega goriva iz odpadne embalaže, ki je ni mogoče reciklirati in ii) predelavo muljev komunalnih čistilnih naprav v koristne produkte. Izdelali smo shematski prikaz krožnega modela, v katerega smo k obstoječim tehnologijam dodali predloge novih tehnologij za predelavo odpadkov v nove produkte in povečanje dodane vrednosti podjetja na trajnostni način. Predlagane alternative smo ekonomsko ovrednotili, v nadaljnjem delu bodo ovrednoteni še okoljski in socialni vplivi ter izveden večkriterijski izbor optimalnih tehnologij in produktov.

**Ključne besede:** • krožno gospodarstvo • trdno gorivo iz odpadkov • poslovni model • ravnanje z odpadki • večkriterijska optimizacija •

---

NASLOVI AVTORJEV: dr. Zorka Novak Pintarič, redna profesorica, Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenija, e-pošta: zorka.novak@um.si. dr. Lidija Fras Zemljič, redna profesorica, Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenija, e-pošta: lidija.fras@um.si. dr. Olivija Plohl, asistentka z doktoratom, Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenija, e-pošta: olivija.plohl@um.si. dr. Riko Šafarič, redni profesor, Univerza v Mariboru, Fakulteta za elektrotehniko, računalništvo in informatiko, Koroška cesta 46, 2000 Maribor, Slovenija, e-pošta: riko.safaric@um.si. dr. Božidar Bratina, asistent, Univerza v Mariboru, Fakulteta za elektrotehniko, računalništvo in informatiko, Koroška cesta 46, 2000 Maribor, Slovenija, e-pošta: bozidar.bratina@um.si. Slavko Dvoršak, Gorenje Surovina d.o.o., Ulica Vita Kraigherja 5, 2000 Maribor, Slovenija, e-pošta: slavko.dvorsak@surovina.com.

# Circular Business Models Based on New Products from Wastes

ZORKA NOVAK PINTARIČ, LIDIJA FRAS ZEMLJIČ, OLIVIJA PLOHL, RIKO ŠAFARIČ, BOŽIDAR BRATINA & SLAVKO DVORŠAK

**Abstract** This contribution presents a preliminary development of a conceptual circular business model based on processing waste streams into secondary raw materials, new products and energy sources. The main goal is to identify new alternatives for generating revenues and profits. This includes the selection of appropriate technologies for waste processing, new products and services derived from wastes, supply networks for products and services, thus creating new circular value chains. A portfolio of optimal technologies, products and services should be selected by using multi-objective optimization while taking into account the economic, environmental and social aspects of possible alternatives. The methodology for developing circular business models is illustrated on a case study of collecting, sorting and treating non-hazardous wastes. The focus was on i) producing high quality solid recovery fuel from non-recyclable packaging waste, and ii) converting sludge from waste-water treatment plants into valuable products. A schematic concept of circular business model was developed in which alternative technologies and products from wastes were added to the existing ones in order to increase value added in a sustainable manner. Preliminary economic analyses were performed for proposed alternatives. In subsequent work, environmental and social aspects will be evaluated following by multi-objective selection of optimal technologies.

**Keywords:** • Circular economy • Solid recovery fuel • Business model • Waste management • Multi objective optimization •

---

CORRESPONDENCE ADDRESS: Zorka Novak Pintarič, PhD, Full Professor, University of Maribor, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Smetanova ulica 17, 2000 Maribor, Slovenia, e-mail: zorka.novak@um.si. Lidija Fras Zemljic, PhD, Full Professor, University of Maribor, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Smetanova ulica 17, 2000 Maribor, Slovenia, e-mail: lidija.fras@um.si. Olivija Plohl, PhD, Assistant with PhD, University of Maribor, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Smetanova ulica 17, 2000 Maribor, Slovenia, e-mail: olivija.plohl@um.si. Riko Šafarič, PhD, Full Professor, University of Maribor, Faculty of Electrical Engineering and Computer Science, Koroška cesta 46, 2000 Maribor, Slovenia, e-mail: riko.safaric@um.si. Božidar Bratina, PhD, Assistant, University of Maribor, Faculty of Electrical Engineering and Computer Science, Koroška cesta 46, 2000 Maribor, Slovenia, e-mail: bozidar.bratina@um.si. Slavko Dvoršak, Gorenje Surovina d.o.o., Ulica Vita Kraigherja 5, 2000 Maribor, Slovenia, e-mail: slavko.dvorsak@surovina.com.

## 1 Uvod

Ravnanje z odpadki je eno izmed ključnih področij pri napredku družbe v krožno gospodarstvo. Posebej pomembni so odpadki, ki jih ni mogoče ponovno uporabiti ali reciklirati, zato je zanje glede na hierarhijo ravnanja z odpadki [1] ključno poiskati možnosti za ustrezno snovno in energetsko predelavo, s čemer se zmanjša količina odpadkov za odlaganje.

Sistemi zbiranja in ločevanja odpadkov so v številnih državah dobro razviti, vendar se veliko zbranih in sortiranih odpadkov prevaža na snovno in energetsko predelavo čez mejo, kar velja tudi za Slovenijo. Razlog je praviloma ta, da se predelava v manjših skupnostih ne splača zaradi premajhnih količin [2], problem predstavljajo tudi spremenljive vrste in sestave odpadkov, vsebnost klora in težkih kovin [3].

Zato izziv na področju odpadkov predstavlja razvoj tehnologij, s katerimi bi odpadke predelali v nove izdelke, toploto in elektriko [4], pridobili dodaten vir prihodkov in tako prilagodili poslovne modele v smeri krožnega gospodarstva. V prispevku prikazujemo možnosti za izdelavo novih izdelkov iz dveh vrst nenevarnih odpadkov: a) odpadne embalaže, ki je ni mogoče reciklirati in b) muljev čistilnih naprav.

V prvem primeru smo prikazali študijo možnosti za izdelavo visokokvalitetnih goriv iz predhodno sortirane odpadne embalaže. Cilj je predlagati preliminarni načrt postrojenja za izdelavo goriva prve kvalitete z nadzorovano sestavo in kalorično vrednostjo, ki se lahko uporabi kot nadomestek ali dodatek fosilnim gorivom (ang. Solid Recovery Fuel, SRF). V drugem primeru smo izvedli odstranitev težkih kovin z oplaščenimi magnetnimi nanodelci in vakuumsko sušenje mulja ter predlagali alternativne izdelke, ki bi jih lahko proizvedli iz mulja.

Za predlagane alternative smo izvedli približne ekonomske ocene, kar predstavlja osnovo za izbor tehnologij predelave odpadkov v koristne produkte in s tem temelj novega, optimalnega, krožnega poslovnega modela.

## 2 Sistematična izvedba projektov krožnega gospodarstva

Projekti na področju krožnega gospodarstva se razlikujejo od konvencionalnih razvojnih projektov v več ozirih: tehnologije so malo raziskane, zato so praviloma potrebne zahtevne raziskave in razvoj novih tehnoloških postopkov in produktov, investicije so praviloma visoke, medtem ko dobljeni rezultati niso visoko dobičkonosni, zato so klasični ekonomski kazalci pogosto neugodni. Gre za dolgoročne projekte z nizko dodano vrednostjo, ki zahtevajo vlagatelje dolgoročnega, t. i. 'potrpežljivega' kapitala, tj. vlagatelje, ki ne pričakujejo hitrih dobičkov, ampak so pripravljeni počakati na koristi v daljšem obdobju. Pomembno vlogo pri spodbujanju projektov krožnega gospodarstva ima tudi zakonodaja, ki z določenimi normativi spodbuja podjetja in družbo k odgovornejšemu ravnanju z viri.

Pri razvojnih projektih v gospodarstvu so glavni odločitveni kriteriji ekonomski kazalci, npr. doba vračanja, donosnost, neto sedanja vrednost, interna stopnja donosnosti itd. Za presojo projektov na področju krožnega gospodarstva pa je potrebno vpeljati večkriterijsko odločanje, kjer poleg ekonomskih kriterijev upoštevamo tudi okoljske in socialne vplive. Izvedba 'krožnih' projektov ima zato določene značilnosti, ki jih lahko opišemo z naslednjimi aktivnostmi:

- a) Pregled vseh tokov, ki prehajajo med sistemom in okolico. Določiti je potrebno količine in sestave vseh tokov, ki prihajajo v proces in iz njega izhajajo. Prav tako je pomembna vrsta toka, npr. ali gre za produkt, stranski produkt, odpadek, primarno surovino, sekundarno surovino ipd. Za vse tokove je potrebno raziskati, kaj se z njimi dogaja, preden vstopijo v podjetje oz. potem, ko ga zapustijo, kolikšen prihodek ali strošek predstavljajo za podjetje in kateri predpisi regulirajo ravnanje s takšnimi tokovi.
- b) Predlogi alternativ. Za tokove, ki izhajajo iz sistema, iščemo možnosti, kako jih predelati v oblike, ki bi podjetju prinesle višji prihodek ali celo prihodek namesto stroškov, npr. predelava v produkte višje kakovosti, sekundarne surovine ali različne funkcionalne materiale. Za tokove, ki prihajajo v sistem, iščemo možnosti za zamenjavo z manj škodljivimi, okolju prijaznejšimi, recikriranimi, sekundarnimi ipd. Vir informacij so najboljše razpoložljive tehnologije (BAT, ang. Best Available Technologies), pregled stanja tehnike (SOTA, ang. State-Of-The-Art) in lastne inovativne ideje za preseganje obstoječih tehnik ter predlogi novih produktov z višjo dodano vrednostjo.

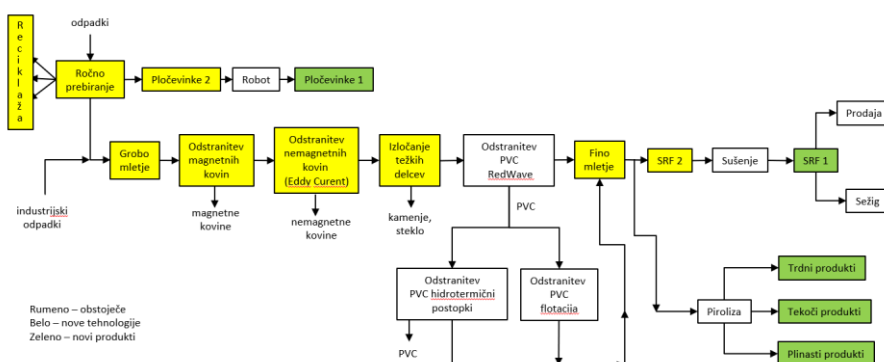
- c) Pridobivanje podatkov. Za predlagane nove tehnologije in produkte pridobimo podatke v literaturi, kot so patenti, članki in referenčni dokumenti o najboljših razpoložljivih tehnologijah (BREF), nekatere podatke pa je potrebno pridobiti tudi z laboratorijskimi eksperimenti in preliminarnim načrtovanjem, ki vključuje računalniška orodja za različne izračune, simulacije in optimizacije procesov. Posebna dodana vrednost je, če v raziskavi smiselno uporabimo in povežemo laboratorijske in inženirske metode.
- d) Ekonomske analize. Za predlagane alternativne tehnologije in produkte pridobimo podatke o investicijah za opremo ter prihodkih, stroških, prihrankih, okoljskih dajatvah ipd. Na osnovi tega lahko izračunamo ekonomske kazalce.
- e) Analize okoljskih vplivov. Okoljske vplive ocenimo za celotni življenjski cikel z uporabo pristopa LCA (ang. Life Cycle Analysis) v obliki različnih odtisov in potencialov globalnega segrevanja, tanjšanja ozonske plasti, acidifikacije, evtrofikacije itd.
- f) Analize socialnih vplivov. Družbene vplive projektov na področju krožnega gospodarstva ovrednotimo z različnimi dejavniki, kot so npr. nova delovna mesta, višja kvaliteta življenja, zmanjšani izdatki za brezposelne, socialni transferji za novo zaposlene, olajšave, subvencionirano varstvo otrok, štipendiranje, podpora lokalnim skupnostim ipd.
- g) Večkriterijsko odločanje. Med alternativnimi možnostmi izberemo tisto, ki predstavlja uravnotežen kompromis med vsemi tremi dejavniki, tj. ekonomskim, okoljskim in družbenim. Za to uporabimo metode večkriterijskega optimiranja, kot je npr. metoda Pareto, ali sestavljene trajnostne kazalce, ki združujejo monetarizirane, tj. v denarju izražene ekonomske, okoljske in socialne vplive [5].

### **3 Eksperimentalni del – razvoj krožnega poslovnega modela**

Razvoj krožnega poslovnega modela prikazujemo na primeru zbiranja, sortiranja in predelave nenevarnih odpadkov. Posebej smo se osredotočili na izdelavo visokokvalitetnih goriv iz predhodno sortirane odpadne embalaže in predelavo muljev komunalnih čistilnih naprav v produkte z dodano vrednostjo.

### 3.1 Izdelava visokokvalitetnih goriv iz odpadkov

V sistemu poteka zbiranje nenevarnih industrijskih odpadkov in njihovo sortiranje na različne vrste plastike, papirja, kovin, sestavne dele odpadne elektronske opreme ipd. Večina sortiranega materiala je primerna za reciklažo, preostanek prehaja v obrat za izdelavo trdnih goriv iz odpadkov (slika 1). Med recikriranimi materiali je tudi tok pločevink, ki vsebuje nekaj nečistoč, zato smo preučili možnost namestitve robotske roke, s katero bi vsebnost nečistoč znižali in dosegli višjo ceno recikriranih pločevink. Nerecikrirani del odpadkov se združi s tokom industrijskih odpadkov in grobo zmelje, sledi odstranitev magnetnih in nemagnetnih kovin ter težkih delcev, kot so kamenje in steklo. Dobljeni material gre na fino mletje, katerega rezultat je trdo gorivo (SRF, ang. Solid Recovery Fuel) z letno kapaciteto okoli 50 000 t/a. Da bi gorivo ustrezalo prvemu razredu kvalitete, mora vsebovati manj kot 0,2 % klora in imeti kurilno vrednost večjo kot 25 MJ/kg [6]. Zato smo preučili možnost za odstranjevanje plastike, ki vsebuje klor in za sušenje trdnega goriva za zmanjšanje vsebnosti vlage, s čemer bi dosegli višjo kurilno vrednost. Tako dobljen produkt bi ustrezal kvaliteti prvega razreda in bi ga lahko prodali ali sežgali v sežigalnici in s tem pridobili toploto za sušenje. Obdelali smo tudi možnost pirolize trdnega odpadka, s čemer bi pridobili tekoča in plinasta goriva ter trdni ostanek, ki ima prav tako možnosti uporabe kot gorivo (oglje) ali za nadaljnje uplinjanje v plinaste in tekoče produkte [7].



Slika 1: Shema procesa izdelave trdnega goriva iz odpadkov

### **3.1.1 Robot za zmanjšanje deleža primesi v aluminijastih pločevinkah**

V sistemu poteka ročno prebiranje aluminijastih pločevink v obsegu 2000 t letno, pri čemer v pločevinkah ostane okoli 2 % nealuminijjskih primesi. Zmanjšanje deleža primesi bi bilo možno z robotsko napravo, ki sestoji iz robotske roke, kamere, varovalne kletke okoli robota in programske opreme. S to napravo bi zmanjšali vsebnost primesi z 2 % na 1 % in s tako prebranimi pločevinkami dosegli tudi do 50 % višjo ceno na trgu sekundarnega aluminija, kot jo dosegajo pločevinke z 2 % primesi. Načrtovana naprava bi imela kapaciteto 3 kg pločevink na minuto, ocenjena investicija je 150 000 EUR, življenjska doba 6 let ob dvoizmenskem obratovanju 6 dni na teden. Obratovalni stroški vključujejo stroške vzdrževanja (okoli 15 000 EUR/a), stroške elektrike (okoli 8 kWh na uro delovanja) in stroške operaterja, pri čemer lahko ena oseba upravlja in nadzoruje do 10 robotov. Če predpostavimo obratovalni čas 5500 ur letno, bi z eno napravo lahko obdelali 1000 t pločevink letno, za letno kapaciteto 2000 t bi potrebovali dve napravi. Skupni strošek električne energije bi znašal okoli 5300 EUR/a. Če predpostavimo, da je cena recikliranih pločevink z 2 % primesi 400 EUR/t in cena pločevink z 1 % primesi 600 EUR/t, bi s tako prečiščenimi pločevinkami v obsegu 2000 t letno dosegli za okoli 400 000 EUR/a višji prihodek. Doba vračanja investicije za dve napravi bi bila okoli enega leta.

### **3.1.2 Izdelava goriv z nizko vsebnostjo klora iz odpadkov**

V odpadkih je pogosto prisoten klor, ki izvira iz impregnirane plastike, še zlasti polivinilklorida (PVC). Klor v gorivih, izdelanih iz odpadkov, je nezaželen, ker povzroča nalaganje oblog v kurilnih napravah, korozijo in tvorbo dioksinov, ki so v okolju izredno obstojni, se v vodi slabo topijo in so zelo strupeni. Pri sežigu odpadkov, ki vsebujejo klor, se lahko poleg tipičnih produktov zgorevanja sproščajo tudi škodljive snovi, kot so anorganske klorove spojine, npr. HCl, ki povzročajo onesnaženost ozračja in zemlje. Zato je za proizvodnjo visokokvalitetnih goriv potrebno zmanjšati vsebnost klora. Za to obstaja več tehnologij, od katerih so nekatere še v fazi razvoja.

### a) Uporaba infrardeče tehnologije

Za ločevanje različnih vrst plastike obstaja dobro razvita tehnologija z uporabo bližnje infrardeče spektroskopije (Near Infrared Spectroscopy, NIR) [8]. Material na tekočem traku se obseva z infrardečo svetlobo. Različne vrste plastike absorbirajo svetlobo različnih valovnih dolžin in oddajajo specifične spektre, ki jih prepozna kamera. Prepoznani materiali se ločijo s pnevmatskim sistemom hitrih ventilov in zračnih curkov. Pridobljen podatek s strani podjetja Meyer Recycling ([www.shmeyer.com](http://www.shmeyer.com)) je, da stane naprava s kapaciteto 2 t/h okoli 90 000 USD (cca. 80 000 EUR), kar pomeni, da bi za letno kapaciteto 50 000 t ob predpostavljene obratovalnem času 5000 h/a potrebovali pet takšnih naprav in investicija bi znašala okoli 400 000 EUR. Glavnino obratovalnih stroškov bi predstavljala električna energija za napravo, ki je moči 3,5 kW, kar pomeni strošek okoli 6000 EUR/a.

Učinkovitost ločevanja, kot navaja proizvajalec, je med 90 % in 96 %. Ob predpostavki, da je v celotnem toku odpadkov (50 000 t/a) 2 % PVC, bi znašal tok odstranjenega PVC 900 t/a, preostalih 49 100 t/a bi vsebovalo še 100 t PVC oz. 57 t klora, kar pomeni masni delež  $57/49100 = 0,1\%$ , kar bi ustrezalo kvaliteti goriva 1. razreda, kjer je normativ za klor pod 0,2 %.

### b) Flotacija

Flotacija je novejši postopek za ločevanje različnih vrst plastike, ki temelji na principu, da se lahko površinske lastnosti različnih materialov ob stiku s površinsko aktivnimi snovmi selektivno spremenijo, tako da postane površina enega materiala bolj hidrofilna, druga pa ostane v hidrofobnem stanju. V flotacijski koloni so v stiku tekoča, trdna in plinasta faza. Trdni material, npr. zmes plastike, se pomeša z vodo v kašo in prepihuje z zrakom v flotacijski koloni ob dodatku površinsko aktivnih snovi in penilcev. Ob tem zračni mehurčki obdajo hidrofobne materiale, ki prehajajo v penasto fazo praviloma pri vrhu kolone, od koder se odstranijo. Hidrofilni delci ostanejo v flotacijski raztopini. Literatura [9] poroča o uspešni ločitvi zmesi polivinilklorida (PVC) in polietilen tereftalata (PET) v alkalni raztopini z uporabo kalcijevega lignosulfonata kot površinsko aktivne snovi in borovega olja kot penilca. Za različne sestave modelnih raztopin so v laboratorijski flotacijski napravi dosegli 100 % ločitev in čistočo PVC.



V sklopu te raziskave smo preizkusili laboratorijsko flotacijsko napravo. Pripravili smo realni vzorec goriva SRF, mu dodali vodo in kemikalije ter ga prelili v flotacijsko kolono, v kateri je bilo okoli 5 l vode, in ga prepilhovali z zrakom 4 min. Vzorce smo odvzeli na treh višinah kolone, PVC je pričakovan v zgornji frakciji, a prisotni so bili tudi drugi odpadki, npr. papir in cigaretni ogorki. Preliminarni poskusi nakazujejo, da je postopek flotacije sicer možen za ločevanje plastike, a predvidevamo, da pri zelo heterogenih vzorcih z nizko vsebnostjo PVC verjetno ne bo ekonomsko učinkovit zaradi velike porabe vode, kemikalij in električne energije. V nadaljevanju raziskave so načrtovane podrobnejše analize posameznih frakcij na različnih višinah flotacijske kolone.

### **c) Hidrotermični postopki**

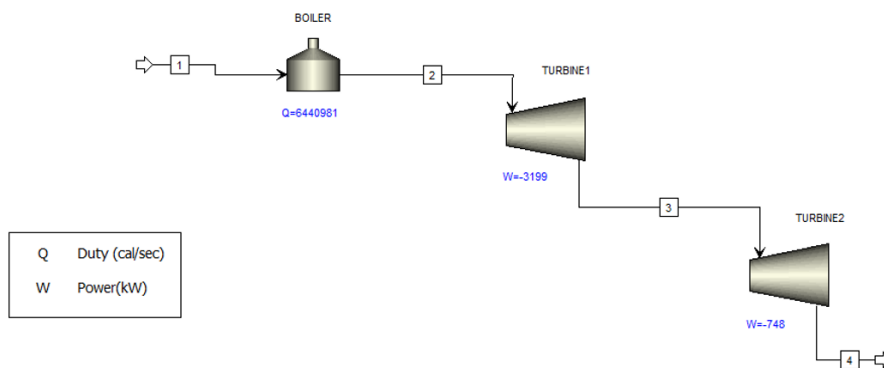
Novejše raziskave poročajo o izdelavi goriv z nizko vsebnostjo klora iz komunalnih odpadkov z uporabo hidrotermičnih postopkov. Material je določen čas izpostavljen nasičeni pari pri določenem tlaku, pri čemer se organski klor pretvori v vodotopno anorgansko obliko, ki jo odstranijo z izpiranjem z vodo. Literatura [10] poroča o komercialnem obratu na Japonskem z reaktorjem prostornine 3 m<sup>3</sup> in kapaciteto 1 t materiala na šaržo. Material je določen čas v stiku z nasičeno paro pri 20 bar in 200 °C ob mešanju z mešalom moči 30 kW. Produkt se nato izpira z vodo ter s filtriranjem loči na trdni produkt in raztopino, ki vsebuje klorove ione. Uporabljeno vodo je po regeneraciji mogoče reciklirati. Ocenjeno je, da poraba vode za paro in izpiranje znaša trikrat toliko, kot je masa odpadkov v šarži. Z izpiranjem se odstrani 96 % anorganskega klor.

Laboratorijski poskusi potekajo tudi za pridobivanje goriva iz odpadkov s superkritično vodo [11], pri čemer poročajo, da je imel dobljen produkt kurilno vrednost primerljivo z rjavim premogom ali lignitom. Večina PVC se je razgradila v topne klorove spojine, ki se odstranijo z izpiranjem.

Hidrotermični postopki izdelave goriv iz odpadkov so zahtevni in dragi zaradi visokih temperatur in tlakov. Primerni so eventualno za obdelavo odpadkov z zelo visoko vsebnostjo vode, npr. muljev in zelo heterogenih odpadkov, kot so komunalni [12]. Za razmeroma suhe in homogene odpadke je cenejša uporaba optične NIR tehnologije.

### 3.1.3 Sežig goriva SRF

Manj kvalitetna goriva iz odpadkov, npr. RDF (ang. Refused Derived Fuel) in SRF 2. razreda, prevzemajo toplotarne in sežigalnice v okolici oz. v sosednjih državah, za kar je potrebno plačati določeno odjemno ceno (t. i. Gate Fee) in stroške prevoza, kar znaša skupaj od 40 do 90 EUR/t goriva. Za gorivo SRF 1. razreda je vstopna cena 0, ostanejo pa še vedno stroški prevoza (okoli 27 EUR/t). Zato smo preučili možnost postavitve lastne sežigalnice visokokvalitetnega goriva SRF. Simulacijo procesa smo izvedli s programom Aspen Plus. Postrojenje sestavljajo peč s kotlom za proizvodnjo visokotlačne pare s sežigom goriva SRF in dve zaporedni parni turbini za proizvodnjo električne energije (slika 2). Predvidena količina SRF je 45 000 t/a, poraba vode za proizvodnjo pare je 34 t/h. Ocenjena investicija za peč s kotlom in obe turbini s skupno močjo okoli 4 MW znaša 3,8 milijona EUR. Predvideni stroški za vodo znašajo 210 000 EUR/a. Nov vir prihodka predstavlja proizvedena električna energija, glede na obstoječe stanje pa imamo tudi prihranek pri oddaji in transportu SRF zunanjemu odjemalcu. Prav tako v procesu ostaja para s temperaturo 155 °C, ki jo lahko uporabimo za proces sušenja goriva SRF pred sežigom. Skupaj je groba ocena prihodkov okoli 3 milijone EUR/a in ocena dobe vračanja investicije med 1 in 2 letoma.



Slika 2: Shema procesa sežiga goriva ter proizvodnje pare in električne energije

### 3.1.4 Piroliza odpadkov

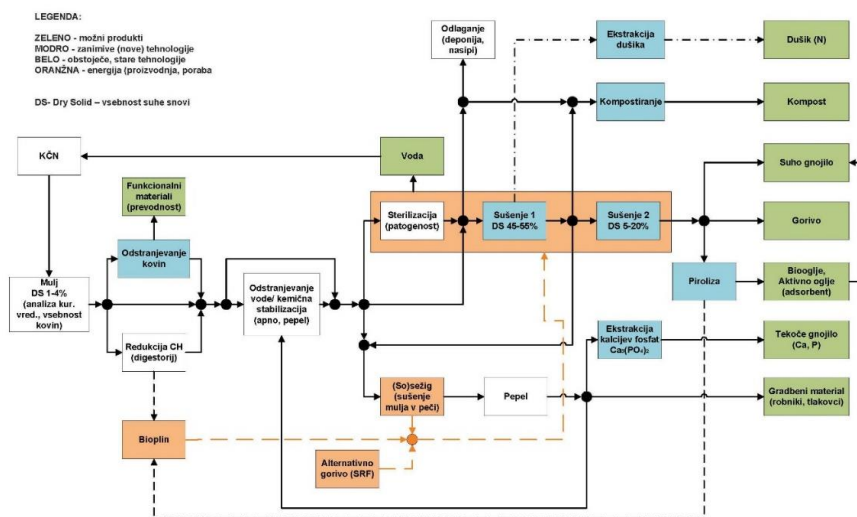
V laboratorijskem merilu smo izvedli pirolizo vzorcev čistega polietilena, goriva SRF, delno posušenega SRF in popolnoma posušenega SRF ter goriva SRF obogatena s humusom in plastiko. Laboratorijska naprava je dopuščala najvišjo temperaturo okoli 350 °C. Predpostavljene komponente plinastega produkta so alkani C1 do C4 ter vodna para, v nadaljevanju raziskave so načrtovane podrobnejše analize plina s plinsko kromatografijo. Tekočo frakcijo smo zbirali v bučki in jo analizirali s plinsko kromatografijo in masno spektrometrijo (GC MS in GC FID). V primeru čistega PE so spektri pokazali pričakovane komponente, tj. alkane C6 do C12. V primeru vzorcev SRF smo dobili dve frakciji, vodno in organsko. V organski frakciji smo določili aromatske spojine in različne kisikove spojine, kot so etri, ketoni, aromatske spojine s kisikom, acikličnih ogljikovodikov je bilo malo. Preizkus gorenja je pokazal, da so produkti sicer gorljivi, vendar niso primerni za takojšnjo uporabo kot gorivo. Gorivo bi bilo potrebno pred pirolizo posušiti. Trdni ostanek je zoglenel produkt (ostanki tekstila in papirja), ki gori in bi bil potencialno uporaben kot gorivo. Preliminarne masne bilance kažejo, da je delež trdnega ostanka okoli 40 %, tekočih in plinastih produktov pa po 30 %. Nekoliko več tekočega in plinastega produkta smo dobili, če je vzorec SRF vseboval višji delež plastike glede na tekstil in papir, zato se nakazuje varianta, da bi pirolizirali v glavnem del plastike in manjši del tekstila, preostali odpad (tekstil in papir) bi sežgali in toploto uporabili za pirolizo. V nadaljevanju raziskave je načrtovana piroliza goriva SRF v pilotnem pirolizatorju pri temperaturi okoli 600 °C, kjer predvidevamo, da bodo imeli dobljeni produkti primernejšo sestavo za uporabo kot gorivo.

Postopek pirolize bi bilo mogoče učinkovito toplotno integrirati z drugimi procesi v predlaganem sistemu. Za kondenzacijo produktov se namreč uporablja hladilna voda, ki se pri tem segreje in bi jo lahko uporabili za vakuumsko sušenje muljev in vhodne surovine SRF ter nato ponovno uporabili v hladilniku pirolize. Trdne in plinaste produkte pirolize lahko uporabimo kot energent za dovajanje toplote v pirolizni kotel.

### 3.2 Predelava muljev v koristne produkte

Mulji iz komunalnih čistilnih naprav vsebujejo hranilne snovi, kot sta dušik in fosfor, velik odstotek vlage (več kot 85 %), možna je tudi prisotnost težkih kovin. Največji delež ravnanja z blati čistilnih naprav predstavlja sežig, sledijo predelava v bioplin in kompost, odlaganje neobdelanega mulja ni več dovoljeno. V prihodnosti se predvideva dolgoročno skladiščenje ostankov po sežigu za kasnejše pridobivanje fosforja, ki še ni ekonomsko učinkovito in se v Sloveniji še ne izvaja.

Slika 3 prikazuje nabor tehnologij za predelavo muljev v različne produkte. Predelava muljev v bioplin je dobro poznana, prav tako stabilizacija mulja z apnom, s čemer se zmanjša aktivnost mikroorganizmov v mulju. Stabiliziran mulj je možno odlagati na deponije, ga uporabiti pri gradnji, npr. nasipov, ali ga pretvoriti v kompost. Med nove tehnologije uvrščamo sušenje mulja v vakuumski sušilni napravi, kjer z doseganjem vsebnosti suhe snovi med 45 % in 55 % pridobimo gnojilo, bogato z dušikom, medtem ko sušenje na okoli 10 % suhe snovi daje suho gnojilo ali gorivo. V fazi raziskav je možnost odstranjevanja težkih kovin z magnetnimi nanodelci, oplášenimi z amino-biopolimeri, ki so kelatorji kovin, kot npr. hitozan. Možna je tudi piroliza posušenega mulja, s čemer pridobimo bioogljje oz. aktivno oglje z dobrimi adsorpcijskimi lastnostmi, ki ga lahko dodajamo gnojilu za izboljšanje učinka. Plinasti produkti pirolize se lahko uporabijo kot vir toplote za sušenje. Naslednja možnost je (so)sežig mulja v peči, pri čemer nastane pepel, bogat s fosfati, ki ga lahko pretvorimo v gnojilo, uporabimo kot gradbeni material (robniki, tlakovci) ali kot sredstvo za kemično stabilizacijo mulja. Toploto, nastalo pri (so)sežigu, uporabimo za sušenje. Podrobneje smo obdelali odstranjevanje težkih kovin z magnetnimi nanodelci in vakuumsko sušenje muljev.



Slika 3: Shema predelave muljev v koristne produkte

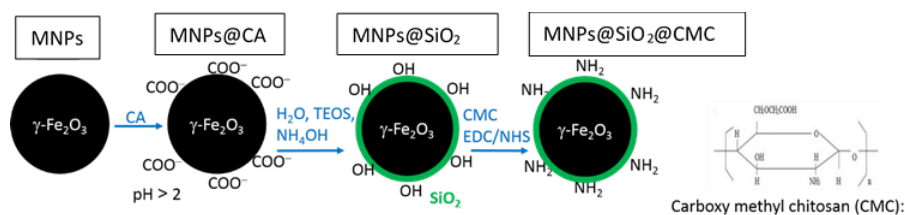
### 3.2.1 Odstranjevanje težkih kovin iz muljev

Mulji čistilnih naprav lahko vsebujejo težke kovine, kot so cink, baker, svinec, nikelj in drugi. Znižanje vsebnosti težkih kovin je možno z adsorpcijo na magnetne nanodelce, oplašene z amino-biopolimeri, kot sta lizin in hitozan, ki prispevajo razpoložljive amino skupine za adsorpcijo težkih kovin. Raziskave kažejo, da je možno adsorbirati preko 100 mg težkih kovin na 1 g oplaščenih nanodelcev [13]. Nanodelce odstranimo iz raztopine mulja z magnetom, jih regeneriramo in ponovno uporabimo. Izvedli smo laboratorijske poskuse in preliminarno načrtovanje postrojenja za industrijsko izvedbo.

#### a) Laboratorijski eksperimenti sinteze oplaščenih magnetnih nanodelcev

Sinteza magnetnih nanodelcev je bila izvedena iz železovih sulfatov s koprecipitacijo z uporabo amoniakalne vodne raztopine pod zračno atmosfero ter nadaljnjo stabilizacijo s citronsko kislino (MNP@CA), kot je podrobneje opisano v literaturi [14]. Sintezni postopki so shematsko prikazani na sliki 4. Za nadaljnjo funkcionalizacijo z amino-biopolimeri smo sintetizirane magnetne nanodelce prevlekli z amorfnoplastjo silicijevega dioksida (SiO<sub>2</sub>). S tem je dosežena večja specifična površina oblečenih nanodelcev zaradi poroznosti in

dostopa več aktivnih mest za poznejšo funkcionalizacijo ter posledično boljšo vezavo težkih kovin. Elektrokinetične meritve zeta potenciala z elektroforezo kot tudi infrardeča spektroskopija so pokazale uspešno oplaččenje magnetnih nanodelcev s plastjo silicijevega dioksida. Po oblačenju nanodelcev (MNP) z  $\text{SiO}_2$  ( $\text{MNPs@SiO}_2$  na sliki 4) pade nasičena magnetizacija z 68 emu/g na 17 emu/g zaradi razredčitve magnetne faze oz. zaradi prisotnosti nemagnetnega materiala. Nadalje smo magnetne nanodelce, oplačene s prevleko silicijevega dioksida, funkcionalizirali z biopolimerom karboksimetil hitozanom (CMC), vzorec  $\text{MNPs@SiO}_2\text{@CMC}$  na sliki 4. Slednjega smo vezali s kovalentno vezjo na  $\text{MNPs@SiO}_2$  z uporabo EDC kemije, da bi preprečili desorpcijo biopolimera CMC z nanokompozita ter posledično povečali učinkovitost odstranjevanja kovin.



Slika 4: Prikazana metodologija dela za funkcionalizacijo s karboksimetil-hitozansom (CMC) [14]

Elektrokinetične meritve zeta potenciala za vzorec  $\text{MNPs@SiO}_2\text{@CMC}$  pokažejo premik izoelektrične točke IEP k višjim vrednostim pH, tj. od pH 1-2 do pH 5-6, kar nakazuje na uspešno vezavo CMC na  $\text{MNPs@SiO}_2$ , saj protonirane aminske skupine vezanega biopolimera CMC prispevajo k pozitivnejšemu zeta potencialu. Spektri infrardeče spektroskopije (FTIR) pokažejo po oplačanju s CMC tipične vrhove pri  $3455\text{--}3445\text{ cm}^{-1}$ , ki jih pripišemo N-H vezem, hkrati pa je vrh pri  $1404\text{ cm}^{-1}$  po funkcionalizaciji s CMC izginil, kar nakazuje na uspešen nastanek kovalentne estrske vezi med CMC in OH skupino z  $\text{MNPs@SiO}_2$  (slika 4). Po funkcionalizaciji  $\text{MNPs@SiO}_2$  s CMC je nasičena magnetizacija padla s 17 emu/g na 15,7 emu/g. kot posledica prisotnosti biopolimera CMC. To je dodatna potrditev prisotnosti CMC na  $\text{MNPs@SiO}_2\text{@CMC}$ . Za uporabo v realnih sistemih magnetizacija oplačjenih in funkcionaliziranih magnetnih nanodelcev predstavlja dovolj veliko magnetno silo za njihovo odstranitev iz npr. mulja po procesu adsorpcije, kar smo dokazali z realnimi poskusi odstranjevanja  $\text{Cu}^{2+}$  ionov iz modelne raztopine bakrovega klorida [14]. Ugotovili smo, da se z 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 vrednostih pH večjih 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 zraven kelacije kovin s prostimi aminskimi skupinami, prisotnimi na MNPs@SiO<sub>2</sub>@CMC. Tovrstni rezultati kažejo, da sintetizirani nano-adsorbent predstavlja obetajočo možnost za odstranjevanje težkih kovin v realnih vzorcih, kot je gošča mulja.

### **b) Preliminarno načrtovanje industrijskega postrojenja**

Industrijsko postrojenje za odstranjevanje težkih kovin iz muljev smo načrtovali za letno kapaciteto 30 000 t mulja ob predpostavki, da ves mulj vsebuje težke kovine in ga obdelamo z oplaščenimi magnetnimi nanodelci. Proces bi potekal šaržno, predpostavljen kontaktni čas mulja in nanodelcev je 2 uri, izvedemo 6 šarž dnevno oz. 2000 šarž letno po 15 t mulja na šaržo. V postrojenju smo predpostavili kontaktni rezervoar s prostornino 20 m<sup>3</sup> in mešalom moči 37 kW, za kar je ocenjena investicija s programom Aspen Process Economic Analyzer 285 000 EUR. Cena magnetna za ločitev nanodelcev od mulja smo ocenili na 15 000 EUR. Groba ocena investicije je tako okoli 300 000 EUR.

Strošek sinteze nanodelcev smo ocenili ob predpostavki, da mulj vsebuje 2 % suhe snovi in da je vsebnost težkih kovin 600 mg/kg suhe snovi [15], kar pomeni, da je potrebno pri 15 t šarži mulja (300 kg suhe snovi) odstraniti 180 g težkih kovin. Ocenjujemo, da 1 g nanodelcev veže 160 mg težkih kovin, zato potrebujemo 1,125 kg nanodelcev na šaržo. Ob predpostavki, da je strošek izdelave nanodelcev reda velikosti 750 EUR na 1 kg, bi znašal strošek sinteze nanodelcev za eno šaržo 845 EUR. Ob predpostavki, da bi lahko iste nanodelce uporabili 6 krat, bi znašal letni strošek nanodelcev okoli 281 000 EUR/a. Temu je potrebno dodati še strošek elektrike za mešalo, ki je ocenjen na 9000 EUR/a, tako da bi znašali skupni stroški 290 000 EUR/a.

Glede na preliminarne izračune je možno sklepati, da na ekonomiko odstranjevanja zelo vpliva potreben kontaktni čas mulja z nanodelci, ki določa

velikost rezervoarja in s tem investicijo, ter sposobnost nanodelcev za večkratno uporabo, saj se s tem zmanjšajo stroški sinteze nanodelcev.

### 3.2.2 Vakuumsko sušenje mulja

Velika vlažnost muljev čistilnih naprav onemogoča direktno predelavo le-tega v koristne produkte z izjemo odvoza v kompostiranje ali raztros. Na sliki 3 je razvidno, da je odpadni mulj mogoče predelati v različne (pol)produkte, za kar pa morajo biti zagotovljeni ustrezni pogoji (pravni, okoljski, ekonomski, socialni, tehnološki). Zaradi visoke vsebnosti vode v mulju (več kot 95 %) ga je pred nadaljnjo obdelavo potrebno dehidrirati in posušiti. Klasični in cenejši postopki s sušenjem na prostem, s sončno energijo niso najbolj okoljsko in socialno primerni, ostali postopki pa lahko hitro postanejo ekonomsko nevzdržni zaradi velike porabe toplote za sušenje. V sklopu krožnih modelov je v segmentu odpadnih muljev poleg energijskega pomemben tudi snovni vidik, kjer se primarno surovine vrnejo nazaj v okolje pred sekundarnim (so)sežigom. Zato se za sušenje mulja razvija nove tehnologije, ki so učinkovite in ekonomsko zanimive ter omogočajo različne nadaljnje predelave mulja v (pol)produkte, kot so gorivo ali gnojilo, ali so del postopka pirolize itd.

Vakuumsko sušenje mulja je ekonomsko zanimiva tehnologija, ki poteka pri znižanem tlaku v zaprti posodi. Pri teh pogojih vlaga iz mulja izhlapeva pri nižjih temperaturah, kar pomeni nižje stroške sušenja. Ocenjena vrednost vložene toplotne energije za izhlapevanje vode iz mulja znaša 1 kWh/L vode. Biološko stabiliziran mulj se da hitro posušiti, postopek je tehnološko enostaven in poteka stabilno zaradi neaktivnih mikroorganizmov v mulju, ki sicer vplivajo na pogoje in postopek sušenja. Seveda pa znaten dodatek stabilizatorjev, kot sta apno in pepel, spremeni strukturo mulja in omeji njegovo uporabnost. Biološko nestabilizirani mulji, ki se tudi razlikujejo glede na sestavo in delež vlage, so tehnološko in okoljsko zahtevnejši za sušenje. Obvladovanje nastanka toplogrednih plinov, procesnih nelinearnosti, prehodov med fazami procesa sušenja mulja iz pastoznega v praškasto, omejitve procesnih veličin itd. smo strnili v napreden sistem vodenja, ki se je sposoben med postopkom sušenja prilagajati različnim tipom mulja in ustrezno prilagajati parametre. Pri razvoju sistema vodenja smo uvodoma modelirali postopke sušenja na obstoječih podatkih eksperimentov sušenja muljev ter zgradili ustrezne matematične oz. nevronske modele. Ti modeli, ki opisujejo delovanje procesa sušenja, nam služijo



za simulacije, učenje in optimizacijo, s katerimi lahko razvijemo zadovoljiv regulator oz. sistem vodenja. Pri tem je bilo potrebno določiti glavne procesne veličine, filtrirati meritve, rekonstruirati nemerljive ali manjkajoče signale itd. Končni nevronske model procesa sušenja sestavlja pet parcialnih modelov, vsak s svojimi specifikami. Razvit mehki regulator ima na podlagi merjenih vrednosti tlaka, temperature, faze procesa, vlažnosti, nalogo prilagajanja hitrosti in smeri mešala, ter intenziteto vzdrževanja podtlaka v sistemu. Vstopni podatki o vlažnosti in masi mulja služijo za določitev konca postopka sušenja (suhost) in končne granulacije izstopnega mulja. Predstavljen mehki sistem vodenja s pomočjo nevronske modelov omogoča načrtovanje optimalne regulacije procesa sušenja, kar s skrajšanjem časovne komponente vpliva na boljše ekonomske rezultate sheme krožnega gospodarjenja z muljem.

Investicija v napravo s kapaciteto sušenja 100 t mulja dnevno oz. 30 000 t/a je okoli 3 milijone EUR, obratovalni stroški sušenja so ocenjeni na 315 EUR/t suhe snovi [13] in vključujejo elektriko, plače zaposlenih, režijo, transport, plačila okoljskih dajatev, kanalščin. Ob predpostavki, da sušimo 30 000 t mulja letno s 25 % oz. 7500 t/a suhe snovi, bi znašal strošek sušenja 2,36 milijona EUR/a. Vir prihodkov predstavljata prevzemna cena mulja, ki znaša okoli 80 EUR/t mokrega mulja oz. 320 €/t suhe snovi, in prodaja posušenega mulja, ki ga lahko prodamo kot gnojilo in/ali gorivo (okvirna cena 275 oz. 153 €/t). Pri kapaciteti suhe snovi 7500 t/a in prodaji celotnega posušenega mulja za gorivo, bi znašal prihodek 3,55 milijona EUR/a. Kot vir toplotne energije lahko vzamemo sežig SRF ali toploto kondenzacije pri pirolizi. Za hlajenje uporabimo naravne vodne vire v bližini. Vračilni rok investicije je po tej približni analizi ocenjen na 2 do 3 leti. Omeniti velja, da se cene, ki smo jih uporabili v izračunu, na trgu precej spreminjajo. Poleg tega tudi zakonodaja še ne dovoljuje prodaje posušenega mulja kot gnojilo, zato so na tem področju potrebne nove zakonodajne rešitve.

#### **4 Zaključek**

V prispevku smo prikazali zasnovano krožnega poslovnega modela na primeru zbiranja in predelave nenevarnih industrijskih odpadkov. Osredotočili smo se na izboljšanje predelave odpadkov v trdna goriva in na predelavo muljev čistilnih naprav v koristne produkte. Med obstoječe tehnologije smo dodali nove postopke in definirali potencialne nove produkte. Za nekatere od njih smo izvedli laboratorijske eksperimente in izračunali okvirne ekonomske analize.

V laboratorijskem delu raziskav smo izvedli pirolizo trdnega goriva v laboratorijskem merilu in pokazali, da vsi trije produkti, plinasti, tekoči in trdni, izkazujejo potencial za nadaljnjo uporabo. Zastavili smo poskus ločevanja PVC iz goriva s flotacijo, podrobnejše analize bodo predmet bodočih raziskav.

Sintetizirali smo magnetne nanodelce, jih oblekli s plastjo silicijevega dioksida in funkcionalizirali s hitozanom, ki je amino-biopolimer in ima zaradi aaminskih skupin v svoji strukturi sposobnost keliranja kovin. Ugotovili smo, da lahko s temi delci odstranimo do 160 mg težkih kovin na g nanodelcev. Izdelali smo preliminarni načrt industrijskega postrojenja in ga okvirno ekonomsko ovrednotili.

Pri vakuumskem sušenju mulja smo razvijali regulacijski sistem, s katerim bi učinkovito nadzirali proces sušenja za različne vrste muljev. Razvili smo nevronske modele, ki opisujejo delovanje procesa sušenja in služijo za simulacijo, učenje in optimizacijo, s katerimi lahko razvijemo zadovoljiv regulator oz. sistem vodenja. Razviti mehki regulator na podlagi merjenih vrednosti tlaka, temperature, faze procesa in vlažnosti mulja prilagaja hitrost in smer mešala ter vzdržuje ustrezen podtlak v sistemu. Tako bi pridobili ustrezne produkte sušenja ne glede na vrsto vhodnega mulja.

Zastavljen krožni poslovni model nakazuje veliko možnosti za predelavo odpadnih snovi v koristne produkte, z uvedbo novih tehnologij se odpirajo tudi nova delovna mesta. Prihodnji cilj je, da z večkriterijsko optimizacijo, ki bo poleg ekonomskih kazalcev upoštevala tudi okoljske in družbene vplive, izberemo optimalni nabor tehnologij in produktov za trajnostno povečanje dodane vrednosti, zapiranje snovnih in energijskih tokov ter ustvarjanje novih verig vrednosti na področju ravnanja z odpadki.

## **Zahvala**

Avtorji se zahvaljujejo Ministrstvu za izobraževanje, znanost in šport Republike Slovenije in Evropskemu socialnemu skladu za sofinanciranje projekta KRONOD v okviru razpisa Po kreativni poti do znanja 2017-2020. Prav tako se zahvaljujejo za sodelovanje v projektu gospe Vilijani Brumec in g. Davorinu Mejalu iz podjetja Gorenje Surovina, g. Andreju Cenčiču iz podjetja Alp-Lab in študentom Matevžu Roškariču, Aljažu Marinu, Mateju Fureku, Kristini Kranjčec, Kristini Olovec, Kenu Kolarju, Jožetu Vovku in Klemnu Zaponšku.

## Literatura

- Direktiva 2008/98/ES Evropskega parlamenta in Sveta z dne 19. novembra 2008 o odpadkih in razveljavitvi nekaterih direktiv. Uradni list Evropske unije, 22. 11. 2008.
- J. M. Fernández-González, A. L. Grindlay, F. Serrano-Bernardo, M. I. Rodríguez-Rojas, M. Zamorano, Economic and environmental review of Waste-to-Energy systems for municipal solid waste management in medium and small municipalities. *Waste Management*, 67, 360-374, 2017.
- M. Nasrullah, M. Hurme, P. Oinas, J. Hannula, P. Vainikka, Influence of input waste feedstock on solid recovered fuel production in a mechanical treatment plant. *Fuel Processing Technology*, 163, 35-44, 2017.
- D. Moya, C. Aldás, G. López, P. Kaparaju, Municipal solid waste as a valuable renewable energy resource: a worldwide opportunity of energy recovery by using Waste-To-Energy Technologies. *Energy Procedia*, 134, 286–295, 2017.
- Ž. Zore, L. Cuček, Z. Kravanja, Synthesis of sustainable production systems using an upgraded concept of sustainability profit and circularity, *Journal of Cleaner Production*, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.07.150, 2018.
- Vlada Republike Slovenije, Uredba o predelavi nenevarnih odpadkov v trdno gorivo, Uradni list RS, št. 57/08 in 96/14.
- D. Chem, L. Yin, H., Wang, P. He, Pyrolysis technologies for municipal solid waste: A review. *Waste Management*, 34, 2466-2486, 2014.
- D. A. Wahab, A. Hussain, E. Scavino, M. M. Mustafa, H. Basri, Development of a Prototype Automated Sorting System for Plastic Recycling. *American Journal of Applied Sciences*, 3 (7), 1924-1928, 2006.
- S. Saisinchai, Separation of PVC from PET/PVC Mixtures Using Flotation by Calcium Lignosulfonate Depressant. *Engineering Journal*, 18 (1), 45-54, 2013.
- B. Indrawan, P. Prawisudha, K. Yoshikawa, Chlorine-free Solid Fuel Production from Municipal Solid Waste by Hydrothermal Process. *Journal of the Japan Institute of Energy*, 90, 1177-1182, 2011.
- I-H. Hwang, H. Aoyama, T. Matsuo, T. Nakagishi, T. Matsuo, Recovery of solid fuel from municipal solid waste by hydrothermal treatment using subcritical water. *Waste Management*, 32, 410-416, 2012.
- C. Areeprasert, D. Ma, P. Prayoga, K. Yoshikawa, A Review on Pilot-Scale Applications of Hydrothermal Treatment for Upgrading Waste Materials. *International Journal of Environmental Science and Development*, 7 (6), 2016.
- 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. *Journal of Environmental Management*, 183, 1009-1025, 2016.
- O. Plohl, U. Ajdnik, S. Gyergyek, I. Ban, A. Vesel, T. Kraševac Glaser, L. Fras Zemljič, Superior stability and high biosorbent efficiency of carboxymethylchitosan covalently linked to silica-coated core-shell magnetic nanoparticles for application in copper removal. Submitted to *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2018.
- J. Tao, S. Wu, L. Sun, X. Tan, S. Yu, Z. Zhang, Composition of Waste Sludge from Municipal Wastewater Treatment Plant. *Procedia Environmental Sciences*, 12, 964 – 971, 2012.

