

Sveučilište u Zagrebu

Prehrambeno – biotehnološki fakultet

Diplomski rad

Zagreb, rujan 2012.

Maja Mušić

250/PI

**Optimiranje procesa uklanjanja
dušika i fosfora u laboratorijskom
SBR-u**

Ovaj rad izrađen je u Laboratoriju tehnološke i otpadne vode na Prehrambeno-biotehnološkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom i stručnim vodstvom dr. sc. Marina Matošića izv. prof, te uz pomoć asistenta Josipa Ćurka, dipl.ing. i Vlade Crneka, mag.ing.

ZAHVALA

Zahvaljujem se svojem mentoru dr. sc. Marinu Matošiću, izv. prof. na stručnim savjetima, strpljenju i potpori tijekom izrade ovog rada.

Također se zahvaljujem asistentu Josipu Ćurku, dipl. ing. i Vladi Crneku, mag. ing. na pomoći i savjetima kod izvođenja eksperimentalnog dijela rada.

Uz to, htjela bih se zahvaliti svojim roditeljima i sestri na potpori i razumijevanju tijekom izrade diplomskog rada i tijekom studiranja te kolegama i prijateljima na nesebičnom razumijevanju i potpori.

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno biotehnološki fakultet
Zavod za prehrambeno – tehnološko inženjerstvo
Laboratorij za tehnološke i otpadne vode

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Optimiranje procesa uklanjanja dušika i fosfora u laboratorijskom SBR-u

Maja Mušić, 250/PI

Sažetak: U radu je opisana obrada sintetske otpadne vode u laboratorijskom SBR – uređaju s naglaskom na uklanjanje spojeva s dušikom i fosforom. SBR-uređaj je radio u ciklusima obrade od 12 sati koji su se sastojali od 4 sata anaerobnog punjenja, 6 sati obrade uz naizmjeničnu aeraciju, te 2 sata taloženja i dekantiranja efluenta. Kroz 41 dan pokusa uspješno je smanjena koncentracija dušika i KPK na vrijednosti ispod zakonom propisanih. Iako je primijećeno povećanje udjela fosfora u aktivnom mulju što je ukazivalo na povećanje udjela fosfor akumulirajućih mikroorganizama, koncentracija fosfora u efluentu nije bila dovoljno niska za ispuštanje u prirodni recipijent. Upotrijebljeni matematički model dobro je predvidio prirast aktivnog mulja nakon uspostave ustaljenog stanja.

Ključne riječi: SBR, otpadna voda, biološka obrada, dušik, fosfor

Rad sadrži: stranica 61, slika 19, tablica 9, literaturnih navoda 17

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u: Knjižnica Prehrambeno – biotehnološkog fakulteta, Kačićeva 23, Zagreb

Mentor: dr.sc. Marin Matošić, izvanredni profesor

Pomoć pri izradi:

Josip Ćurko, dipl.ing

Vlado Crnek, mag.ing

Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:

dr. sc. Ivan Mijatović, red.prof.

dr.sc. Marin Matošić, izv.prof.

dr.sc. Tibela Landeka Dragičević, izv.prof

dr.sc. Mirjana Čurlin,doc.

Datum obrane:

BASIC DOCUMENTATION CARD

Graduate Thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
Department of Food Engineering
Laboratory for Water and Wastewater Technology

Scientific area: Biotechnical Sciences

Scientific field: Food Technology

Optimization of nitrogen and phosphorus removal in laboratory SBR

Maja Mušić, 250/PI

Abstract: Biological treatment of synthetic wastewater was investigated in an automatically controlled laboratory SBR with emphasis on nitrogen and phosphorus removal. SBR worked in 12 hours treatment cycles which consisted of 4 hours of anaerobic filling, 6 hour treatment with intermittent aeration and 2 hours of settling and decanting. During 41 day of experiment, good removal of nitrogen and COD was achieved. Although increase of phosphorus concentration in the activated sludge was observed which indicated increase of phosphorus accumulating organisms, concentration of phosphorus in the effluent was not low enough for discharge in natural recipient. Mathematical model successfully predicted experimentally obtained production of activated sludge in stable state.

Keywords: SBR, wastewater, biological treatment, nitrogen, phosphorus

Thesis contains: pages 61, figures 19, tables 9, references 17

Original in: Croatian

Graduate Thesis in printed and electronic (pdf format) version is deposited in: Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, Kačićeva 23, Zagreb

Mentor: PhD Marin Matošić, Associate professor

Technical support and assistance:

Josip Ćurko, dipl.ing.

Vlado Crnek, mag.ing

Reviewers:

PhD. Ivan Mijatović, Full professor

PhD. Marin Matošić, Associate professor

PhD. Tibela Landeka Dragičević, Associate professor

PhD. Mirjana Čurlin, Assistant professor.

Thesis defended:

SADRŽAJ

	Stranica
1. UVOD	9
2. TEORIJSKI DIO	11
2.1 Otpadne vode	12
2.2 Biološka obrada otpadne vode	13
2.3 Biološko uklanjanje dušika	16
2.3.1 Nitrifikacija	16
2.3.2 Denitrifikacija	18
2.3.3 Uklanjanje dušika nitrifikacijom i denitrifikacijom	19
2.4 Biološko uklanjanje fosfora	19
2.5 SBR-uređaj	21
3. EKSPERIMENTALNI DIO	23
3.1 Materijali	24
3.1.1 SBR – uređaj	24
3.1.2 Karakteristike i sastav influenta	25
3.1.3 Mjerenje koncentracije amonijaka i nitrata	28
3.1.4 Mjerenje pH	28
3.1.5 Mjerenje koncentracije otopljenog kisika	29
3.1.6 Mjerenje TSS i VSS	29
3.1.7 Mjerenje koncentracije ukupnog dušika	29
3.1.8 Mjerenje koncentracije nitrata	29
3.1.9 Mjerenje koncentracije ukupnog fosfata	30
3.1.10 Mjerenje koncentracije otopljenog fosfata	30
3.1.11 Mjerenje KPK	30
3.2 Metode	31
3.2.1 Obrada sintetske otpadne vode	31
3.2.2 Određivanje koncentracije nitrata i amonijaka	33
3.2.3 Određivanje ukupne suspendirane tvari (TSS)	33

3.2.4	Određivanje ukupne organske suspendirane tvari (VSS)	33
3.2.5	Određivanje kemijske potrošnje kisika KPK	34
3.2.6	Određivanje ukupnog i otopljenog fosfora	35
3.2.7	Određivanje ukupnog dušika	35
3.2.8	Određivanje pH vrijednosti	36
3.2.9	Određivanje koncentracije otopljenog kisika	36
3.2.10	Predviđanje koncentracije biomase matematičkim modelom	36
4.	REZULTATI	38
5.	RASPRAVA	49
6.	ZAKLJUČAK	57
7.	LITERATURA	59

1. Uvod

Ovo stoljeće obilježeno je brigom o okolišu i zaštitom vodenih sustava. Svakodnevnom uporabom vode iz vodoopskrbnih sustava u različite svrhe dolazi do promjene u njenom fizikalnom, kemijskom i biološkom sastavu. Tu vodu potrebno je na određen način sakupiti i obraditi. Izostankom obrade otpadne vode može doći do narušavanja prirodne ravnoteže i ugrožavanja ljudskog zdravlja na direktan ili indirektan način. Navedeni razlozi promaknuli su obradu otpadne vode u izazov novog društva.

Razvijene zemlje uvode i primjenjuju zakone koji su sve stroži prema zbrinjavanju i obradi otpada i otpadnih voda. Zbog tih zahtjeva u obradu otpadnih voda uvode se napredniji načini obrade koji će moći zadovoljiti postavljene zahtjeve.

Odgovarajuća obrada otpadnih voda znači obradu bilo kojim procesom, fizikalnim, kemijskim ili biološkim, koji nakon ispuštanja ne narušavaju dobro stanje vodoprijemnika. Načini obrade otpadne vode moraju biti izabrani tako da je proces obrade visoko efikasan uz niske troškove obrade vode. Postoje razne fizikalne i kemijske obrade otpadne vode, no biološka obrada otpadne vode aktivnim muljem je trenutno najzastupljeniji način obrade zbog svojih mogućnosti, ekonomičnosti i efikasnosti.

Danas se koriste različite tehnologije obrade vode aktivnim muljem. Jedan od tih tehnologija je i SBR (sequencing batch reactor) tehnologija. SBR tehnologija radi na principu diskontinuiranog postupka biološke obrade gdje se u jednom reaktoru naizmjenično odvijaju različite faze cijelog procesa obrade, kao što su punjenje, aerobne reakcije, anoksične, anaerobne reakcije, sedimentacija i dekantiranje pročišćene vode. Obrada vode i odvajanje aktivnog mulja od obrađene vode se odvija u istom reaktoru te zbog toga nema potrebe za instalacijom taložnika.

U ovom radu praćena je rad obrada pripremljene sintetske otpadne vode u laboratorijskom SBR uređaju. Tijekom rada, praćen je niz parametara poput uklanjanja dušika, fosfora i viška aktivnog mulja kako bi se iz dobivenih rezultata mogla procijeniti kvaliteta pročišćene vode i efikasnost primjene SBR uređaja.

2. Teorijski dio

2.1 Otpadne vode

Otpadne vode mogu biti podrijetlom iz kućanstva, industrije, stočnih uzgajališta te odlagališta smeća. Te vode se mogu podijeliti u: komunalne otpadne vode i u industrijske otpadne vode. Komunalne otpadne vode nastaju u naseljima. Njihova kakvoća ovisi o načina življenja, klimatskim uvjetima, sustavu opskrbe i odvodnje.

Industrijske otpadne vode nastaju u svim industrijama gdje se voda koristi u tehnološkim procesima, a njen sastav ovisi o sirovini korištenoj u proizvodnji i o dobivenom proizvodu. Kod ispuštanja takvih, neobrađenih voda u vodene sustave dolazi do fizičkih i kemijskih promjena vodenih ekosustava koje su prikazane u tablici 1

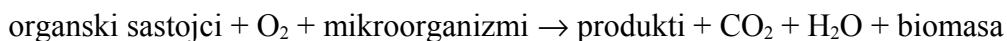
Tablica 1. Popratne pojave izazvane prisustvom različitih kontaminanata u otpadnoj vodi (Glancer-Šoljan i sur., 2000).

GRUPE KONTAMINANATA	POJAVE KOJE IZAZIVAJU
KEMIJSKI KONTAMINANTI	
1. Razgradivi organski sastojci (bjelančevine, ugljikohidrati, masti)	smanjenje koncentracije otopljenog kisika
2. Hranjivi sastojci (dušik i fosfor)	eutrofikacija i pojava cvjetanja algi
3. Opasna onečistila (kemijski spojevi vrlo složenih struktura)	rak i promjena genetičkog sastava
4. Teško biorazgradivi organski sastojci (fenoli, detergentski, pesticidi)	djeluju kao otrovi i inhibitori za većinu mikroorganizama u aktivnom mulju ili drugom prirodnom staništu
5. Kovine	koče rast i aktivnost mikroorganizama
6. Plivajuće čestice (ulja i suspendirane čestice)	zamućenje otpadne vode, loš izgled pročišćene vode, sprečavaju otapanje kisika
7. Topljivi anorganski sastojci s Ca, Na, SO ₄ ²⁻ i drugim ionima	taloženje na površinu stanica mikroorganizama
BIOLOŠKI KONTAMINANTI	
1. Patogeni mikroorganizmi i virusi	bolesti ljudi i životinja

2.2 Biološka obrada otpadne vode

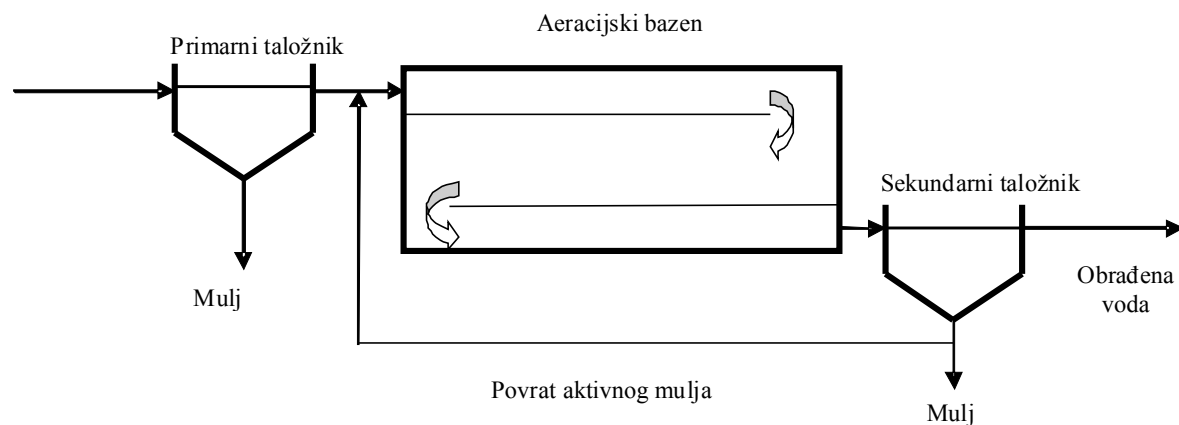
Za obradu otpadnih voda koriste se različiti procesi obrade. Biološki procesi obuhvaćaju razgradnju organskih otpadnih tvari s pomoću mikroorganizama tako što ih prevode u biomasu i plinove. Biološka obrada otpadnih voda aktivnim muljem već je dugo najzastupljenija metoda zbog niske cijene i učinkovitosti. Provodi se u aeracijskom bioreaktoru gdje aerobni mikroorganizmi svojom biokemijskom aktivnošću oksidiraju organske tvari prisutne u otpadnoj vodi (Matošić, 2011). Aktivni mulj sastoji se od bakterija, protozoa, algi, kvasaca i metazoa povezanih sa suspendiranim česticama u nakupine koje se zovu pahuljice ili flokule.

Postupak uklanjanja organskih sastojaka iz otpadne vode primjenom biološke razgradnje prate tri uzastopne reakcije: oksidacija, sinteza mikrobne biomase i endogena respiracija (Chuehtai i Ahmed, 1991). Ukupna reakcija biološke razgradnje može se prikazati ovako:

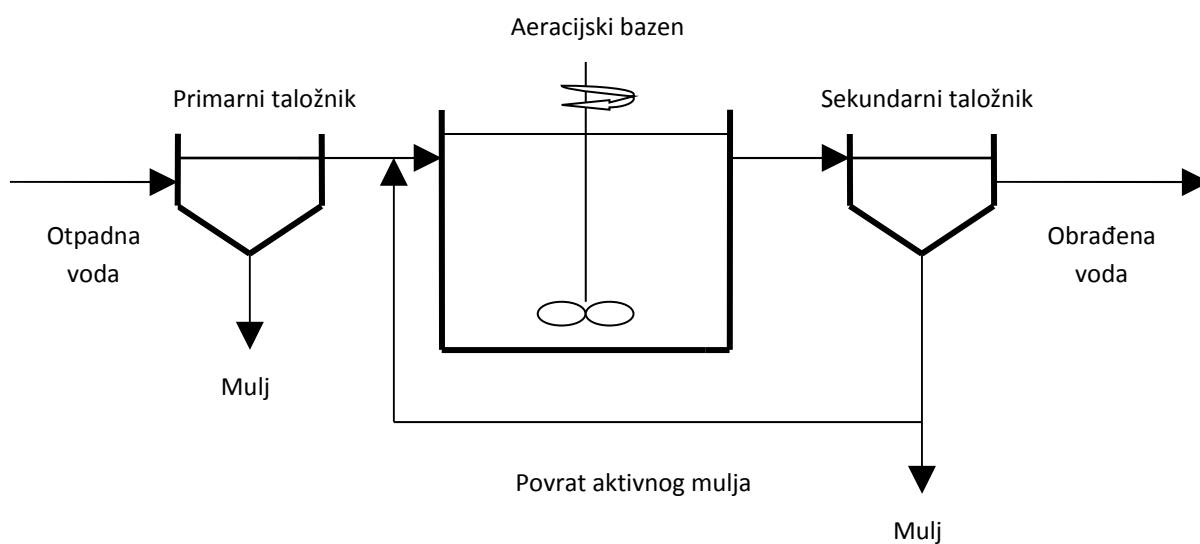


Procesom obrade sa aktivnim muljem danas se vrše procesi nitrifikacije, biološko uklanjanja dušika i biološko uklanjanje fosfora. Ovi se procesi obavljaju u reaktorima, koji su spojeni u seriju pri aerobnim, anoksičnim ili anaerobnim uvjetima te se mogu koristiti pumpe za međusobnu recirkulaciju.

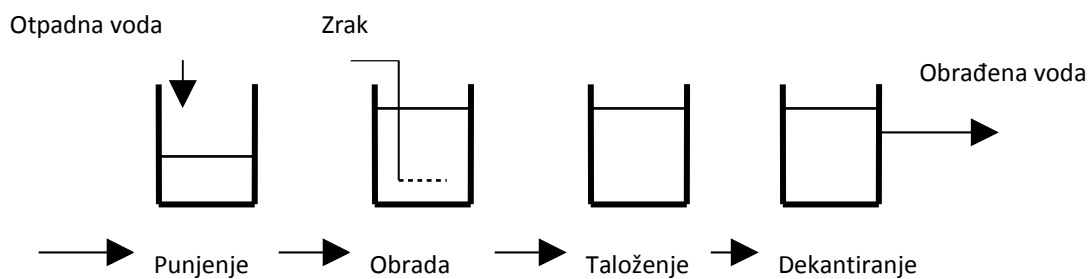
Najčešća postrojenja za obradu otpadne vode aktivnim muljem su reaktor s čepolikim strujanjem (plug flow), reaktor s kompletnim miješanjem i šaržni reaktor s pritokom supstrata (SBR), a prikazani su na slikama 1, 2 i 3.



Slika 1. Reaktor s čepolikim strujanjem (plug flow) (Tchobanoglous, 2003)



Slika 2. Reaktor s kompletnim miješanjem (Tchobanoglous, 2003)



Slika 3. Šaržni reaktor s pritokom supstrata (SRB) (Tchobanoglous, 2003)

Obrada otpadne vode aktivnim muljem koristi se od 20-ih godina prošlog stoljeća. Najviše se koristio reaktor sa čepolikim strujanjem. Razvojem industrije, počinju se miješati komunalne i otpadne vode, pa je proces sa čepolikim strujanjem postao neučinkovit zbog toksičnih sastojaka koji su se nalazili u industrijskoj otpadnoj vodi. Zbog uklanjanja toksičnih sastojaka razvijen je reaktor većeg volumena u kojem se postiglo veće razrijeđenje toksičnih sastojaka te se tako smanjio njihov udio u otpadnoj vodi. Takav reaktor se zove reaktor sa potpunim miješanjem.

Razvojem tehnologije biološke obrade otpadne vode, počeo se koristiti šaržni reaktor sa pritokom supstrata (SBR). SBR je reaktor tip napuni – isprazni (fill and draw), koji uključuje jedan reaktor s potpunim miješanjem u kojem se odvijaju sve faze obrade sa aktivnim muljem. To znači da u reaktoru uvijek ostaje mulj kroz sve faze obrade pa nema potrebe za taložnicima. Ovaj tip reaktora je pogodan za manja mjesta i industrije.

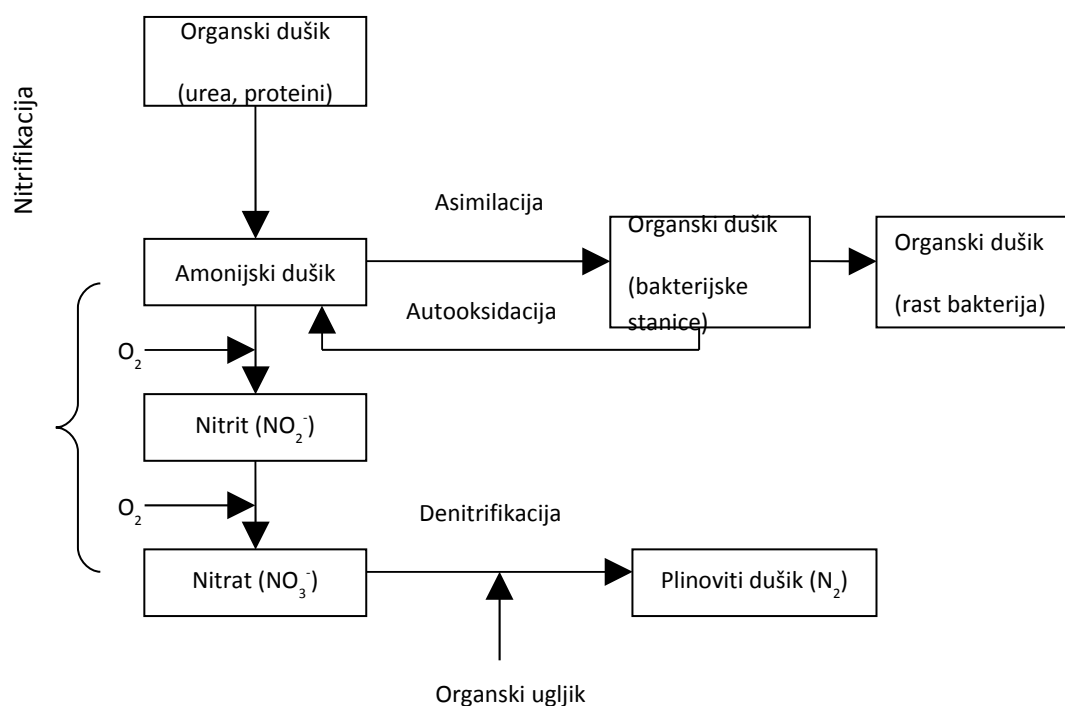
Kod biološke obrade otpadne vode razlikujemo tri stupnja obrade:

- Primarna obrada otpadnih voda ima za cilj da se iz otpadne vode odstrane zrnate, pahuljaste i druge čestice. Čestice veće gustoće se talože, a čestice manje gustoće se nakupljaju na površini prirodnim ili umjetno izazvanim putem. Provedbom postupka primarne obrade otpadnih voda smanjuje se ukupno organsko onečišćenje za oko 30-50 % (Glancer-Šoljan i sur., 2001).
- Sekundarna obrada otpadnih voda uključuje biološke postupke koji slijede nakon provedenih primarnih postupaka (Johanides i sur., 1984).
- Tercijarna obrada komunalnih otpadnih voda postupkom kojim se uz drugi stupanj pročišćavanja još dodatno uklanja fosfor za 80% i/ili dušik za 70 – 80% (Pravilnik, 2010).

2.3 Biološko uklanjanje dušika

Organski dušik se biološkim procesom može ukloniti na dva načina :

- Asimilacijom organskog dušika – odvija se kada $\text{NH}_4\text{-N}$ nije dostupan i kada je neovisan o koncentraciji otopljenog kisika,
- Razgradnjom organskog dušika do plinovitog dušika – odvija se u nedostatku kisika i tada se nitriti ili nitrati koriste kao akceptor elektrona u respiratornom lancu.



Slika 4. Model uklanjanja dušika biološkim putem (Tchobanoglous, 2003)

2.3.1 Nitrifikacija

Nitrifikacija je dvostupanjski aeroban postupak obrade u kojem se odvija oksidacija amonijaka u nitrat preko nitrita. Ugljikov dioksid i amonijak nastaju u otpadnoj vodi

hidrolizom složenih organskih sastojaka, kao što su bjelančevine ili aminokiseline otopljene u vodi ili je amonijak nastao endogenom respiracijom stanične biomase.

Potreba za uklanjanjem amonijaka proizlazi iz njegovog utjecaja na :

- koncentraciju otopljenog kisika i njegove toksičnosti prema fauni vodotokova,
- eutrofikacije vodotokova,
- podzemne vode, jer je maksimalna koncentracija nitrata u vodi za piće propisana pravilnikom.

Nitrificirajuće bakterije mogu provoditi nitrifikaciju autotrofno, heterotrofno ili miksotrofno. Osnovna razlika je u načinu dobivanja energije koju mikroorganizmi upotrebljavaju za rast i razmnožavanje.

Nitrifikacija je proces koji uključuje dvije grupe bakterija:

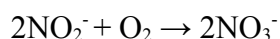
- *Nitrosomonas* – amonijak oksidirajuće bakterije koje energiju potrebnu za rast dobivaju oksidacijom amonijaka do nitrita. Pripadaju rodovima : *Nitrosomonas sp.*, *Nitrosococcus sp.*, *Nitrosospira sp.*, *Nitrosolobus sp.* i *Nitrosovibrio sp.*

Amonijak oksidirajuće bakterije oksidiraju amonijak do nitrita prema reakciji:



- *Nitrobacter* – nitrit oksidirajuće bakterije koje energiju potrebnu za rast i razmnožavanje dobivaju oksidacijom nitrita do nitrata. Pripadaju rodovima : *Nitrobacter sp.*, *Nitrococcus sp.*, *Nitrospina sp.* i *Nitrospira sp.*

Nitrit oksidirajuće bakterije oksidiraju nitrite do nitrata:



Ukupna reakcija oksidacije amonijaka do nitrata:



Prema gore navedenim reakcijama oksidacije potreba kisika za oksidaciju amonijaka u nitrit iznosi 3,43 g O₂/g N, a za oksidaciju nitrita u nitrat 1,14 g O₂/g N, tako da je za potpunu oksidaciju amonijaka potrebno je 4,57 g O₂/g N.

Na proces nitrifikacije utječe niz čimbenika okoline: kakvoća otpadne vode, temperatura, koncentracija otopljenog kisika, pH vrijednost vodenog okoliša, prisustvo toksičnih sastojaka, alkalitet vodenog okoliša te vrste mikroorganizama.

Optimalna pH vrijednost vodenog okoliša za nitrifikaciju je oko 7,2, temperatura između 25 – 30°C, koncentracija otopljenog kisika 3-7 mg O₂/l. Visoke koncentracije otopljenog kisika ne utječu znatno na stopu nitrifikacije, dok niske koncentracije otopljenog kisika znatno smanjuju stopu nitrifikacije. Koncentracija otopljenog kisika mora biti dovoljna da bi prilikom rasta nitrifikanata limitirajući faktor rasta bila samo koncentracija otopljenog amonijaka.

Nitrificirajuće bakterije osjetljive su na dosta organskih i anorganskih spojeva te su se zbog toga pokazali kao dobri indikatori toksičnih spojeva u niskim koncentracijama (Blum i Speece, 1991). Metali su također inhibitori za nitrifikante i dokazana je inhibicija pri koncentracijama od 0,25 mg/L Ni, 0,25 mg/L Cr i 0,10 mg/L Pb.

2.3.2 Denitrifikacija

Denitrifikacije je biološka redukcija nitrata u dušik. Ona je sastavni dio biološkog uklanjanja dušika koji obuhvaća nitrifikaciju i denitrifikaciju.

Denitrifikacija je proces deasimilacijske redukcije jednog ili oba iona dušikova oksida (NO₃⁻ ili NO₂⁻) do plinovitog oksida (NO ili N₂O) i zatim do plinovitog dušika.

Redukcija nitrata obuhvaća slijedeće korake:



Denitrifikacija se provodi pri anaerobnim ili pri anoksičnim uvjetima kada su prisutni nitrati. Ovaj proces provodi veliki broj bakterija (fakultativno anaerobne ili anaerobne bakterije) iz rodova: *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Moraxella*, *Thiobacillus*, *Klebsiella* i dr. (Pike i sur., 1971).

Glavni cilj denitrifikacije je uklanjanje nitrata biološkim putem. Zbog toga je bitno osigurati dovoljno izvora ugljika koji služi kao elektron donor u reakcijama uklanjanja nitrata.

Izvori ugljika su :

- Organske tvari otopljene u otpadnoj vodi,
- Organske tvari nastale tijekom endogenog raspada mikroorganizama,
- Organske tvari koje su dodane u vodu poput acetata.

Ako uređaj za obradu otpadne vodi radi pri višim SRT vrijednostima, dolazi do spontane nitrifikacije te je tada dobro provoditi proces denitrifikacije jer proces denitrifikacije:

- Održava stabilnu pH vrijednost
- Smanjuje potrebu za otopljenim kisikom za razgradnju organskih tvari
- Smanjuje koncentraciju nitrata te tako sprječava probleme s taloženjem mulja u taložnicima u kojim se pojavljuje spontana denitrifikacija koje uzrokuje podizanje mulja zbog nastanka plinovitog dušika

2.3.3 Uklanjanje dušika nitrifikacijom i denitrifikacijom

Za proces nitrifikacije je potreban kisik, dok za provođenje denitrifikacije nije. Zbog tog zahtijeva je očito da ta dva procesa trebaju biti prostorno ili vremenski odvojeni. U praksi se nitrifikacija i denitrifikacija provode na različite načine:

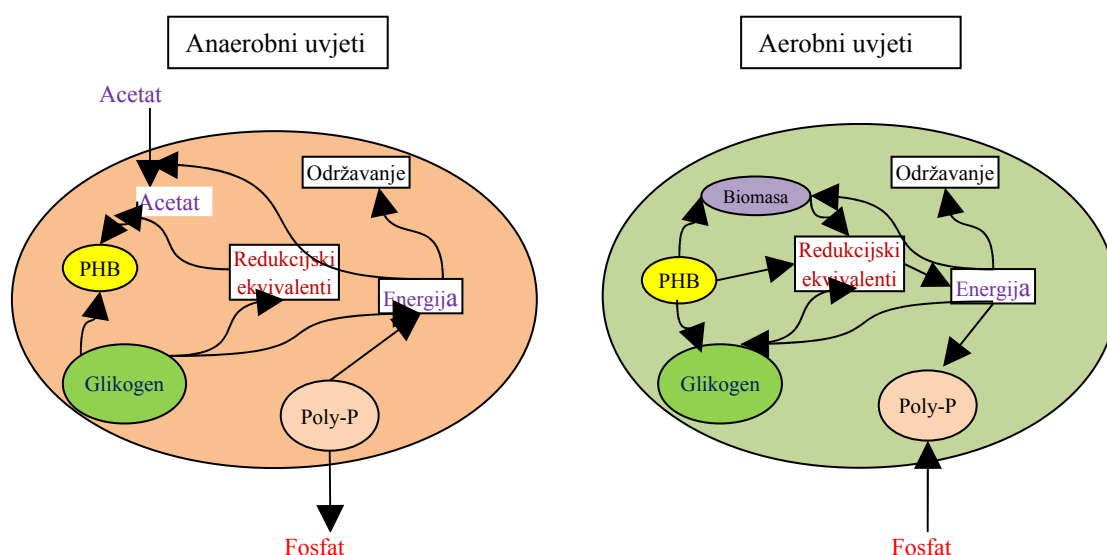
- U istom reaktoru naizmjeničnim uključivanjem i isključivanjem aeriranja da bi se ostvarili aerobni, odnosno anaerobni uvjeti
- U dva reaktora od kojih je jedan aeriran, a drugi nije
- U reaktoru tipa Carousel koji predstavlja reaktor s čepolikom tokom uz aeriranje samo u jednom dijelu reaktora što omogućuje stvaranje aerobnih i anoksičnih uvjeta

2.4 Biološko uklanjanje fosfora

Biološko uklanjanje fosfora se temelji na procesima adsorpcije i ugradnje fosfora u biomasu. U otpadnim vodama se fosfor pojavljuje kao organski fosfor i u obliku fosfata PO_4^{3-} . Biološko uklanjanje fosfora iz otpadne vode provodi se anaerobnim i aerobnim postupkom, što je prikazano na slici 5., uz pomoć fosfor asimilirajućih mikroorganizama koje imaju sposobnost akumulirati veće koncentracije fosfora, odnosno više od 0,38 mgP/mgPAO/VSS.

U anaerobnoj fazi, fosfor asimilirajući mikroorganizmi asimiliraju hlapive masne kiseline uz razgradnju glikogena čime se dobiva ATP, NADH, acetyl-Co-A ili propionil-Co-A koji se pohranjuju u obliku poli- β -hidroksialkanoata te se iz stanice fosfor asimilirajućih organizama, na račun energije dobivene razgradnjom glikogena, ispušta fosfor u obliku ortofosfata (Comeau i sur., 1986; Wentzel i sur., 1986; Mino i sur., 1998; Smolders i sur., 1994; Martin i sur., 2006; Oehmen i sur., 2007; Saunders i sur., 2007).

U aerobnoj fazi, fosfor asimilirajući mikroorganizmi koriste pohranjene poli- β -hidroksialkanoate kao izvore ugljika i energije potrebne za rast novih stanica. Pohranjeni poli- β -hidroksialkanoati se koriste i kao izvor energije za asimilaciju fosfora iz vode te nastajanje polifosfata. U aerobnoj fazi se unosi više fosfora za stvaranje polifosfata, nego što je otpušteno u anaerobnoj fazi pa se na taj način fosfor uklanja iz vode (Oehmen i sur., 2007).



Slika 5. Metabolizam fosfor asimilirajućih mikroorganizama u anaerobnim i aerobnim uvjetima

Fosfor asimilirajući mikroorganizmi s asimiliranim fosforom u obliku polifosfata, uklanjaju se iz reaktora izbacivanjem viška mulja. Kada se postigne ustaljeno stanje, masa fosfor asimilirajućih mikroorganizama koja izlazi je jednaka masi fosfor asimilirajućih mikroorganizama koji nastanu. Uklanjanje fosfora ugradnjom u aktivni mulj ograničeno je na oko 0,006 – 0,004 mgP/mgKPK (Wentzel i sur., 2008).

Nitrat prisutan u otpadnoj vodi, smeta odvijanju biološkog uklanjanja fosfora jer se u anaerobnoj fazi izvor ugljika, troši za denitrifikaciju, koja je brži proces od asimilacije acetata koji provode fosfor asimilirajući organizmi, pa je njihov rast usporen. Zbog toga su uređaji

izvedeni tako da fosfor asimilirajući mikroorganizmi dobiju dovoljno izvora ugljika i da se minimalizira povrat nitrata u anaerobnu fazu procesa. Time je spriječena potrošnja izvora ugljika od strane mikroorganizama koji vrše denitrifikaciju (Wentzel i sur., 2008).

2.5 SBR-uređaj

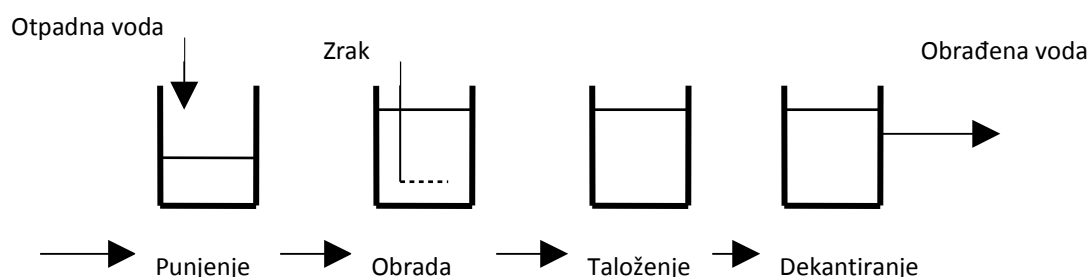
Za razliku od ostalih postrojenja za biološku obradu otpadne vode koji se sastoje od više bazena ili reaktora i taložnika, SBR- uređaj provodi sve korake obrade u jednom reaktoru i obrada vode se vrši šaržno. Kod SBR-uređaja reaktor i taložnik nisu prostorno odvojeni, nego su faze obrade otpadne vode vremenski odvojene. Sve faze obrade otpadne vode, aerobne i anaerobne, odvijaju se u jednom se u jednom reaktoru. Moguće je u jednom reaktoru voditi uklanjanje dušika nitrifikacijom i denitrifikacijom, paljenjem i gašenjem sustava za aeraciju, te je moguće biološki ukloniti fosfor. Vremenski i funkcionalni slijed obrade otpadne vode naziva se SBR – ciklus te se kontrolira putem računalnog programa koji upravlja procesima koji se odvijaju u SBR – uređaju.

S obzirom da se obrada otpadne vode vrši šaržno, ovaj tip uređaja je pogodan za manje jedinice. No, kako je dotok otpadne vode kontinuiran postoji potreba za više SBR-uređaja u kojima se odvijaju različite faze obrade (Poltak, 2005). Paralelno postavljanje više SBR – uređaja omogućuje modularnu izgradnju postrojenja za obradu otpadne vode i time prilagođavanje na izmjenična i naknadna opterećenja.

Faze rada SBR- uređaja su: punjenje, obrada, taloženje, dekantiranje i mirovanje (slika 6).

1. U fazi punjenja, influent se dovodi u SBR-uređaj. Influent sadrži organske tvari koji služe kao hrana mikroorganizmima koji se nalaze u aktivnom mulju te stvara povoljne uvjete za odvijanje reakcija.
2. U fazi obrade provodi se miješanje te se izmjenjuju aerobne i anaerobne faze obrade pri čemu mikroorganizmi razgrađuju organske tvari iz influenta te reduciraju parametre otpadne vode. Ova faza obilježena je mikrobiološkom aktivnosti, miješanjem te izmjenom aerobnih i anaerobnih faza.
3. Faza taloženja je obilježena uvjetima mirovanja, nema dotoka influenta, nema aeracije niti miješanja. Aktivni mulj se taloži na dnu uređaja, a iznad mulja nastaje sloj čiste

- vode. Ova faza je važna zbog brzine taloženja mulja. Ako se mulj ne taloži dovoljno brzo, može izaći zajedno sa efluentom u slijedećoj fazi te smanjiti kvalitetu efluenta.
4. U fazi dekantiranja se razdvaja tekuća od čvrste faze. Čista voda se odvaja od aktivnog mulja pomoću crpki. Nakon dekantiranja SBR-uređaj je spreman za novi ciklus
 5. Faza mirovanja služi za uklanjanje viška mulja radi održavanja SRT vrijednosti koji ima utjecaj na obradu otpadne vode. Ova faza se odvija nakon taloženja, a prije početka novog ciklusa



Slika 6. Faze rada SBR-uređaja (Tchobanoglous, 2003)

Prednosti korištenja SBR – uređaja:

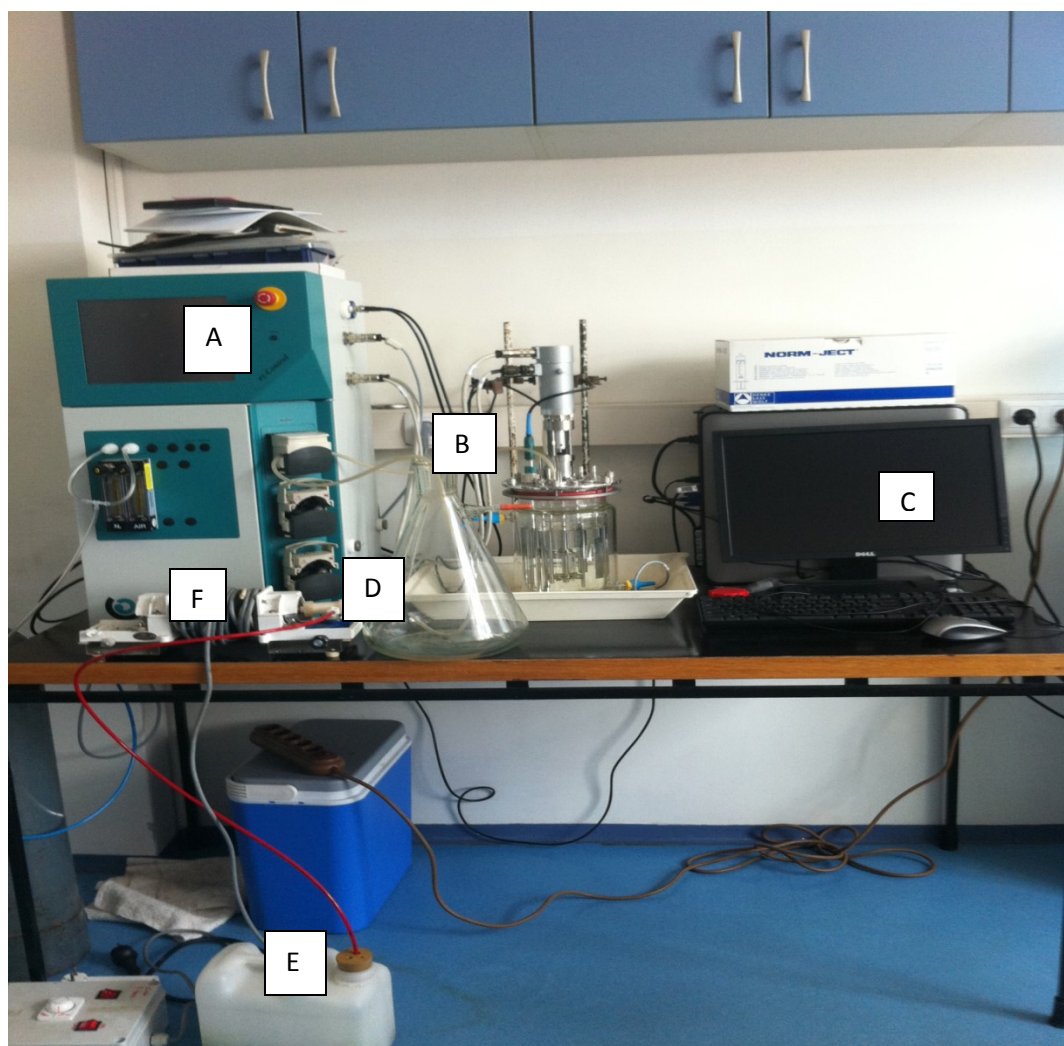
- Kako se obrada otpadne vode odvija u jednom spremniku, nema potrebe za velikim radnim površinama
- Postupak obrade se može voditi aerobno, anaerobno i anoksično s ciljem postizanja zakonski određenih vrijednosti dušika i fosfora
- Potpuna povezanost s računalom osigurava automatizirani proces te smanjuje utjecaj ljudske pogreške
- SBR- uređaj nudi ekonomičan put uklanjanja parametara čija koncentracija mora biti u okviru zakonskih propisa.

3. Eksperimentalni dio

3.1 Materijali

3.1.1 SBR – uređaj

Pripremljena sintetska otpadna voda, čije su karakteristike opisane u tablici 3., obrađivala se u SBR – uređaju tvrtke Applikon. Sintetska voda je pripremana u posudi iz koje se odvodila u SBR – uređaj pomoću peristaltičke pumpe gdje je provedena obrada. Dnevni protok sintetske vode je namješten na 1,039 L/dan. SRT vrijednost mulja iznosi 19 dana pa je zbog toga dnevno uklanjano 0,1 L viška mulja. Volumen uređaja iznosi 1,9 L. U uređaju se nalazio aktivni mulj dopremljen iz uređaja za obradu otpadnih voda grada Koprivnice.



Slika 7. Laboratorijski SBR – uređaj

- Kontrolno – upravljačka jedinica (A) – služila je za praćenje parametara kao što su: pH, temperatura, brzina miješanja i aeracija. Navedene parametre bilo je potrebno pratiti radi neprestanog uvida o stanju u SBR – uređaju, jer su se svakih nekoliko sati izmjenjivale faze rada.
- SBR – uređaj (B)– služio je za odvijanje procesa obrade sintetske otpadne vode. Opremljen je elektrodama koje mjere parametre i šalju ih u kontrolno – upravljačku jedinicu gdje se osim samog praćenja mogu i podešavati. Korištene su elektrode za mjerenje temperature, pH i koncentracije kisika. Miješanje se provodilo upotrebom dvostruke lopataste miješalice.
- Računalo (C) – s instaliranim računalnim programom za kontrolu i vođenje procesa pohranjivalo je povratne informacije o stanju u SBR - uređaju, te izvodilo analizu podataka dobivenih na temelju tih informacija.
- Spremnik influenta (D) – pomoću peristaltičke pumpe, periodički se sintetska otpadna voda prempumpavala u SBR - uređaj. Influent je miješan pomoću magneta u spremniku influenta da bi se održale suspendirane tvari u gibanju i omogućila stalna kvaliteta influenta.
- Spremnik efluenta (E) – pomoću klipne crpke dva puta dnevno je odvođen efluent iz reaktora u spremnik.
- Klipna crpka (F) – efluenta Fluid Metering, Inc.

3.1.2 Karakteristike i sastav influenta

Svaka dva dana pripreman je influent. Na analitičkoj vagi izvagana je prethodno izračunata količina mlijeka u prahu (Dukat, Zagreb), peptona (Biolife Italiana S.r.l), škroba (Dr. Oetker, Mađarska), natrijevog acetata (p.a. Merck – Alkaloid, Skopje) i instant suhog pekarskog kvasca (Kvasac d.o.o, Hrvatska). Odvagom sastojaka influenta podeđena je KPK vrijednost influenta približno jednaka KPK vrijednosti realne otpadne vode. Odvagani sastojci su prebačeni u odgovarajuću posudu te im je zatim dodan određen volumen pripremljenih mineralnih otopina.

Pripremljeno je 6 mineralnih otopina:

Otopina 1:

- $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ p.a. (Kemika, Zagreb, Hrvatska)
- $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ p.a. (Kemika, Zagreb, Hrvatska)
- Na_2MoO_4 p.a. (Kemika, Zagreb, Hrvatska)
- CuSO_4 p.a. (Merck – Alkaloid, Skopje, Makedonija)
- $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ p.a. (Kemika, Zagreb, Hrvatska)
- $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Kemika, Zagreb, Hrvatska)
- H_3BO_3 p.a. (Gram – mol d.o.o., Zagreb, Hrvatska)

Otopina 2:

- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ p.a. (Kemika, Zagreb, Hrvatska)

Otopina 3:

- NH_4Cl p.a. (Gram – mol d.o.o., Črnovečka 4, Zagreb, Hrvatska)

Otopina 4:

- NaHCO_3 p.a. (Lach-Ner, Tovarni 157 · 277 11 Neratovice, Češka)
- KH_2PO_4 p.a. (POCH, 44 – 101 Gliwice, ul. Sowinskiego, Poljska)

Otopina 5:

- CaCl_2 p.a. (Kemika, Zagreb, Hrvatska)

Otopina 6:

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ p.a. (Kemika, Zagreb, Hrvatska)

Tablica 2. Sastav sintetske otpadne vode

Komponente	$\gamma(\text{mg/L})$
------------	-----------------------

Mlijeko u prahu	100
Gustin	300
Pepton	150
Na. – acetat	41
Kvašćev ekstrat	2
NaHCO ₃	738,0983
MgSO ₄ x7H ₂ O	364,902
CaCl ₂	166,144
NH ₄ Cl	136,225
KH ₂ PO ₄	51,669
FeSO ₄ x7H ₂ O	7,018
NiSO ₄ x7H ₂ O	0,507
ZnSO ₄ x7H ₂ O	0,901
Na ₂ MoO ₄	0,021
CuSO ₄	0,502
MnCl ₂ x4H ₂ O	2,520
CoCl ₂ x6H ₂ O	0,403
H ₃ BO ₃	0,049

Tablica 3. Karakteristike sintetske otpadne vode

Karakteristika		Vrijednost
KPK (mgO ₂ /L)	Ukupni	512,36
	Otopljeni	437,2
	Suspendirani	75,16
Ukupni fosfor (mg/L)		12,225
Ukupni dušik (mg/L)		53

Tablica 4. Početne karakteristike mulja

Karakteristike mulja	γ (mg/L)
KPK	1770
TSS	1900
VSS	1475
TP	97
TN	158,5

3.1.3 Mjerenje koncentracije amonijaka i nitrata

Pribor: Eutech CyberScan 6500 multimetar (PH 6500) (Slika 8)

amonijeva elektroda ECNH40310B

nitratna elektroda ECNO30301B



Slika 8. Eutech CyberScan pH 6500

3.1.4 Mjerenje pH

Pribor : AppliSens pH+ elektroda , Applikon

Kemikalije : Pufer otopina CertiPUR, Buffer solution pH 7, Merck



Slika 9. AppliSens pH+ elektroda

3.1.5 Mjerenje koncentracije otopljenog kisika

Pribor: AppliSens DO elektroda, Applikon



Slika 10. AppliSens DO elektroda

3.1.6 Mjerenje TSS i VSS

Pribor: analitička vaga, Mettler, Type H 15
porculanska zdjelica
papirić (1 μ m, GF/C, Whatman)
vakum sisaljka
sušionik
eksikator

3.1.7 Mjerenje koncentracije ukupnog dušika

Pribor: epruvete
Varijabilna ručna pipeta tvrtke Eppendorf s nastavcima
Fotometar WTW Photolab S12
Kemikalije: Crack set 20, br 114963 tvrtke Merck

3.1.8 Mjerenje koncentracije nitrata

Pribor : epruvete
Varijabilna ručna pipeta tvrtke Eppendorf s nastavcima
Fotometar WTW Photolab S12
Kemikalije: nitrat – test, br. , br. 1.14776 tvrtke Merck

3.1.9 Mjerenje koncentracije ukupnog fosfata

Pribor : epruvete
Varijabilna ručna pipeta tvrtke Eppendorf s nastavcima
Fotometar WTW Photolab S12
Kemikalije: Crack set 10, br. 1.14687 tvrtke Merck

3.1.10 Mjerenje koncentracije otopljenog fosfata

Pribor : epruvete
Varijabilna ručna pipeta tvrtke Eppendorf s nastavcima
Fotometar WTW Photolab S12
Kemikalije: Spectroquant fosfat – test, br. 114543 tvrtke Merck

3.1.11 Mjerenje KPK

Pribor: staklene kivete 12 mL
Varijabilna ručna pipeta tvrtke Eppendorf s nastavcima
Termoreaktor tvrtke Merck
Erlenmeyer tikvice od 100 mL
Bireta
Kemikalije: Kalijev bikromat $K_2Cr_2O_7$ ($c=1/24$ mol/L)
Otopina srebrovog sulfata i sulfatne kiseline ($c=10$ g/L)
Feroin indikator
Feroamonijev sulfat ($c=0,1$ mol/L)

3.2 Metode

3.2.1 Obrada sintetske otpadne vode

Početne karakteristike mulja su prikazane u tablici 4. Proces u reaktoru su bili pod kontrolom zadanog računalnog programa. Dnevno su se odvijala 2 ciklusa u trajanju od 12 sati. Svaki ciklus sastojao se od četiri faze: punjenje uređaja, obrada sintetske otpadne vode, taloženje i dekantiranje. Trajanje faza ciklusa prikazano je u tablicama 6, 7 i 8. Faze ciklusa su mijenjane samo s obzirom na trajanje ciklusa s aeracijom i bez aeracije.

Da bi bila održana stalna SRT vrijednost, višak mulja se svakodnevno ručno odvodio, osim subotom i nedjeljom. Zbog toga je u ponedjeljak izuzimana veća količina mulja. Zbog lakšeg praćenja procesa obrade sintetske otpadne vode, u reaktor su ugrađene elektrode za mjerenje pH, i koncentracije otopljenog kisika te senzor za mjerenje temperature. Elektrode i senzor su bile spojene na računalni sustav. Po završetku procesa obrade u jednom ciklusu, obrađena voda se nakon faze taloženja mulja, pomoću crpke, odvodila u predviđenu posudu iz koje se uzimao uzorak efluenta za daljnju analizu.

Tablica 5. Uvjeti rada laboratorijskog SBR uređaja

Karakteristika	Vrijednost
Volumen punog SBR uređaja (L)	1,9
Broj ciklusa na dan u reaktoru	2
Vrijeme punjenja u jednom ciklusu (h)	4
Volumen influenta na dan (L/dan)	1,039
Volumen uklonjenog viška mulja (L/dan)	0,1
SRT (dan)	19

Tablica 6. Faze obrade od 1. do 21. dana

FAZA CIKLUSA	VRIJEME (h)	AERACIJA	MIJEŠANJE
Punjenje	4:00		100
Proces	0:30	da	300
Proces	1:30		100
Proces	0:30	da	300
Proces	1:30		100
Proces	0:30	da	300
Proces	1:30		100
Taloženje	1:00		0
Dekantiranje	1:00		0

Tablica 7. Faze obrade od 22. do 29. dana

FAZA CIKLUSA	VRIJEME (h)	AERACIJA	MIJEŠANJE
Punjenje	4:00		100
Proces	0:40	da	300
Proces	1:20		100
Proces	0:40	da	300
Proces	1:20		100
Proces	0:40	da	300
Proces	1:20		100
Taloženje	1:00		0
Dekantiranje	1:00		0

Tablica 8. Faze obrade od 30. do 41. dana

FAZA CIKLUSA	VRIJEME (h)	AERACIJA	MIJEŠANJE
Punjenje	4:00		100
Proces	0:35	da	300
Proces	1:25		100
Proces	0:35	da	300
Proces	1:25		100
Proces	0:35	da	300
Proces	1:25		100
Taloženje	1:00		0
Dekantiranje	1:00		0

3.2.2 Određivanje koncentracije nitrata i amonijaka

Pomoću ion selektivnih elektroda (amonijeva elektroda ECNH40310B i nitratna elektroda ECNO30301B, obje Eutech) spojenih na uređaj Eutech Cyberscan, određena je koncentracija amonijaka i nitrata. Elektrode su svakodnevno baždarene. Za postupak baždarenja korištena su dva standarda koncentracije 100 mg/L. Jedan od standarda kojim je baždarena elektroda za određivanje nitrata je sadržavao natrijev nitrat (NaNO_3), a drugi koji je služio za baždarenje elektrode za određivanje amonijaka je sadržavao amonijev klorid (NH_4Cl). Pomoću ovih standarda pripremljene su otopine kojima je podešen koncentracijski interval [5 mg/l – 20 mg/l]. Otopine standarda su pripremljene razrjeđivanjem otopinom istog mineralnog sastava kao i influent bez organskih spojeva i amonijevog klorida kako bi se smanjio utjecaj ostalih iona na mjerenje.

3.2.3 Određivanje ukupne suspendirane tvari (TSS)

Prije određivanja ukupne suspendirane tvari (Total suspended solids - TSS) uzorak je potrebno profiltrirati. Filtracija je provedena na staklenom filter papiru (Lab Logistics Group GmbH, Meckenheim, Njemačka), no prije same filtracije na analitičkoj vagi je određena masa čistog filterarskog papira. Nakon filtracije, filter s uzrokom je sušen u sušioniku na 105°C do konstante mase. Osušeni filter s talogom je izvagan te je iz razlike mase čistog filtra i filtra s talogom izračunata TSS.

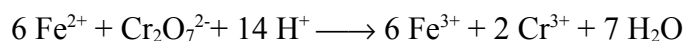
3.2.4 Određivanje ukupne organske suspendirane tvari (VSS)

Ukupna organska suspendirana tvar (Volatile suspended solids – VSS) se određuje nakon što je određena TSS. Uzet je isti filter papir s talogom od određivanja TSS, talog je spaljen na plameniku, te žaren u mufolnoj peći na 500°C oko 3 sata. Filter papir je potrebno ohladiti u eksikatoru prije samog vaganja kako ne bi povukao vlagu iz zraka. Razlika masa čistog filtra i filtra s talogom nakon žarenja jednaka je ukupnoj anorganskoj suspendiranoj

tvori. Ukupna organska suspendirana tvar (VSS) jednaka je razlici dobivenih koncentracija TSS i anorganskih suspendiranih tvori

3.2.5 Određivanje kemijske potrošnje kisika KPK

Kemijska potrošnja kisika (KPK) predstavlja utrošak $K_2Cr_2O_7$ potrebnog za oksidaciju organske tvari u vodi izražen u mg/L O_2 . $K_2Cr_2O_7$ oksidira 95 do 100% prisutne organske tvari, a ne može oksidirati pirol i derivate piridina, amonijak, te neke ugljikovodike poput benzena i njegovih homologa. Za potpuniju oksidaciju organskih spojeva koji teže oksidiraju (npr. octena kiselina, alkohol, aminokiseline) koristi se Ag_2SO_4 kao katalizator oksidacije.



U staklenu kivetu od 12 mL s čepom otpipetirano je 3 mL uzorka vode, 1,5 mL otopine $K_2Cr_2O_7$ ($c=1/24$ mol/L), te 4,5 mL otopine $Ag_2SO_4 + H_2SO_4$ ($c=10$ g/L). Isti postupak primijenjen je i za pripremu slijepe probe, ali uzorak vode je zamijenjen s 3 mL demineralizirane vode. Pripremljeni uzorci kuhani su dva sata u termoreaktoru na 150 °C.

Nakon kuhanja sadržaj kivete ohlađen je vodom i prebačen u Erlenmeyerovu tikvicu od 100 mL, a zaostali sadržaj kivete ispran je demineraliziranom vodom. U Erlenmeyerovu tikvicu dodano je 2 do 3 kapi feroin indikatora i titrirano otopinom feroamonijevog sulfata ($c=0,1$ mol/L) do promjene boje iz smeđe u tirkizno plavu, te iz tirkizno plave u izrazito crveno-smeđu boju što predstavlja kraj titracije (ponovo vraćanje tirkizne boje nakon kraćeg vremena je prihvatljivo). Na temelju provedenog mjerenja izračunata je kemijska potrošnja kiska na slijedeći način:

$$KPK [mg O_2 L^{-1}] = \frac{(V_1 - V_2) \times c_{fas} \times 6 \times M_{O_2} \times 1000}{V_{uzorak} \times 4 \times 6} = \frac{(V_1 - V_2) \times c_{fas} \times 8000}{V_{uzorak} [mL]}$$

gdje je:

V_1 - volumen (mL) feroamonijevog sulfata ($c=0,1$ mol/L) potrošen za titraciju slijepe, probe

V_2 - volumen (mL) feroamonijevog sulfata ($c=0,1$ mol/L) potrošen za titraciju uzorka

c - koncentracija feroamonijevog sulfata (0,1 mol/L)

3.2.6 Određivanje ukupnog i otopljenog fosfora

Određivan je ukupan fosfor i otopljeni fosfor. Da bi odredili ukupan fosfor uzorak je potrebno digestirati. Digestijom se oslobađa fosfor koji je vezan za organske spojeve. Razrijeđeni uzorak efluenta otpipetiran je u kivetu, dodane su kemikalije iz Sepctroquant crack seta 10 (Merck, Njemačka). U dvije paralele razrijeđenog uzorka od 10 mL dodana je jedna doza R2 reagensa ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) i kap R1 reagensa (koncentrirana H_2SO_4). Priređeni uzorak je digestiran u termoreaktoru na 120°C jedan sat. Nakon digestiranja i hlađenja u uzorak je dodano tri kapi R3 reagensa (NaOH).

Nakon digestiranja, vezani fosfor je preveden u otopljeni te je određivan pomoću aksorbinske kiseline iz Spectorquant crack seta 1 (Merck, Njemačka). Amonij-molibdat i fosfor-antimonil-tartarat reagiraju u kiselom mediju s ortofosfatom, te se formira heteropolna kiselina (fosfomolibdatna kiselina) koja se reducira s askorbinskom kiselinom do molibdata uz intenzivno plavo obojenje. U 5 mL uzorka dodano je pet kapi reagensa P1-A (fosfor-antimonil-tartarat) i jedna žličica reagensa P2-A (amonij-molibdat). Spektrofotometrijski je određena koncentracija prisutnog fosfora u uzorku u staklenoj kiveti od 10 mm. Konačna koncentracija fosfora dobivena je tako da se srednja vrijednost uzetih paralela pomnožila s razrjeđenjem.

3.2.7 Određivanje ukupnog dušika

Određivan je ukupan dušik. Digestijom se oslobađa dušik vezan na organske spojeve te prevodi u nitrat. Razrijeđeni uzorak efluenta otpipetiran je u kivetu, dodane su kemikalije iz Crack seta 20 (Merck, Njemačka). U dvije paralele razrijeđenog uzorka od 10 mL dodana je jedna doza R1 reagensa (K_2CO_3) i 6 kapi R2 reagensa ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Priređeni uzorak je digestiran u termoreaktoru na 120°C jedan sat.

Upotrijebljena metoda određivanja nitrata u vodi temelji se na pretvorbi nitrata sa 2,6-dimetilfenolom u 4-nitro-2,6-dimetilfenol crveno obojenje koje se determinira fotometrijski. Apsorbancija je mjerena spektrofotometrom WTW Photolab S12 na 525 nm. Korištene su kemikalije tvrtke Merck iz Spectroquant seta br. 1.14764 prema uputama proizvođača koje su dodane u prethodno digestirani uzorak

3.2.8 Određivanje pH vrijednosti

Vrijednost pH vode određivana je pomoću staklene elektrode tipa AppliSens pH+, spojene na kontrolno upravljačku jedinicu laboratorijskog SBR- uređaja. Elektroda je stalno bila uronjena u reaktor te je pH vrijednost stalno mjerena. Kalibracija elektrode je provedena uranjanjem u pufer otopinu sa pH 7.

3.2.9 Određivanje koncentracije otopljenog kisika

Koncentracija otopljenog kisika je određivana pomoću elektrode tipa Applisens DO, tvrtke Applikon, spojene na kontrolno upravljačku jedinicu laboratorijskog SBR-uređaja. Elektroda je stalno bila uronjena u reaktor te je koncentracija otopljenog kisika stalno mjerena. Kalibracija elektrode je provedena uranjanjem elektrode u otopinu kroz koju je propuhivan zrak pa je otopina zasićena kisikom.

3.2.10 Predviđanje koncentracije biomase matematičkim modelom

MLSS (Mixed liquor suspended solids) predstavlja suspendiranu tvar u SBR - uređaju i najbolja je mjera za koncentraciju biomase aktivnog mulja, a mjerena je kao TSS kako je opisano u poglavlju 3.2.3 odnosno kao VSS kako je opisano u poglavlju 3.2.4.

Koncentracija biomase u ustaljenom stanju na kraju pokusa izračunata je prema matematičkom literaturnom matematičkom modelu (Henze, 2008). Model pretpostavlja da će se sve biorazgradive organske tvari pristigle influentom prevesti u biomasu aktivnog mulja sa stupnjem konverzije Y , te da stanice aktivnog mulja odumiru brzinom b pri čemu dio stanične biomase postaje supstrat drugim mikroorganizmima, a nerazgradivi dio f_d zaostaje u aktivnom mulju. Za računanje je potrebno znati starost mulja (Sludge retention time – SRT) koja se računa kao:

$$SRT = \frac{\text{masa mulja u biorektoru}}{\text{masa mulja odvedena iz sustava dan}}$$

Potrebno je znati koncentracije anorganskih suspendiranih tvari u influentu i koncentraciju nerazgradivih organskih tvari u influentu

Koncentracija organskog dijela suspendirane tvari u miješanoj suspenziji aktivnog mulja (VSS) prema modelu sastoji se od aktivne žive biomase predstavljene kroz prvi pribrojnik u jednadžbi, organskih nerazgradivih suspendiranih tvari iz otpadne vode, predstavljene kao drugi pribrojnik i ostataka stanica odumrlih u procesu obrade koji su predstavljeni kroz treći pribrojnik u jednadžbi:

$$VSS = \frac{Q_w}{Q_i} \times \frac{Y \times S_{bi}}{1 + b \times \frac{V_b}{Q_w}} + X_{li} \times \frac{Q_w}{Q_i} + f_d \times b \times X \times \frac{V_b}{Q_w}$$

- Q_w – protok viška mulja koji se odvodi iz procesa [m^3/dan]
 Q_i – protok ulazne vode [$1,039 \text{ dm}^3/\text{dan}$]
 Y – stupanj konverzije [$0,45 \text{ gVSS/gKPK}$]
 S_{bi} – koncentracija biorazgradive organske tvari [550 mg/dm^3]
 V_b – volumen biorekatora [$0,0019 \text{ m}^3$]
 f_d – udio u biomasi koji zaostaje nakon lize [$0,2 \text{ gVSS/gVSS}$]
 b – specifična brzina odumiranja stanica [$0,24 \text{ gMLVSS/gVSS dan}$]
 X – koncentracija aktivne biomase [prvi pribrojnik]
 X_{li} – koncentracija inertnih organskih suspendiranih tvari iz ulazne vode

Za računanje TSS potrebno je još znati koliki je udio organske tvari u živim stanicama, što za većinu heterotrofnih bakterija koje prevladavaju u aktivnom mulju iznosi oko 87%. To preračunato znači da masu živih stanica izraženih kao VSS treba pomnožiti s 1,15 da bi se dobio ISS živih stanica.:

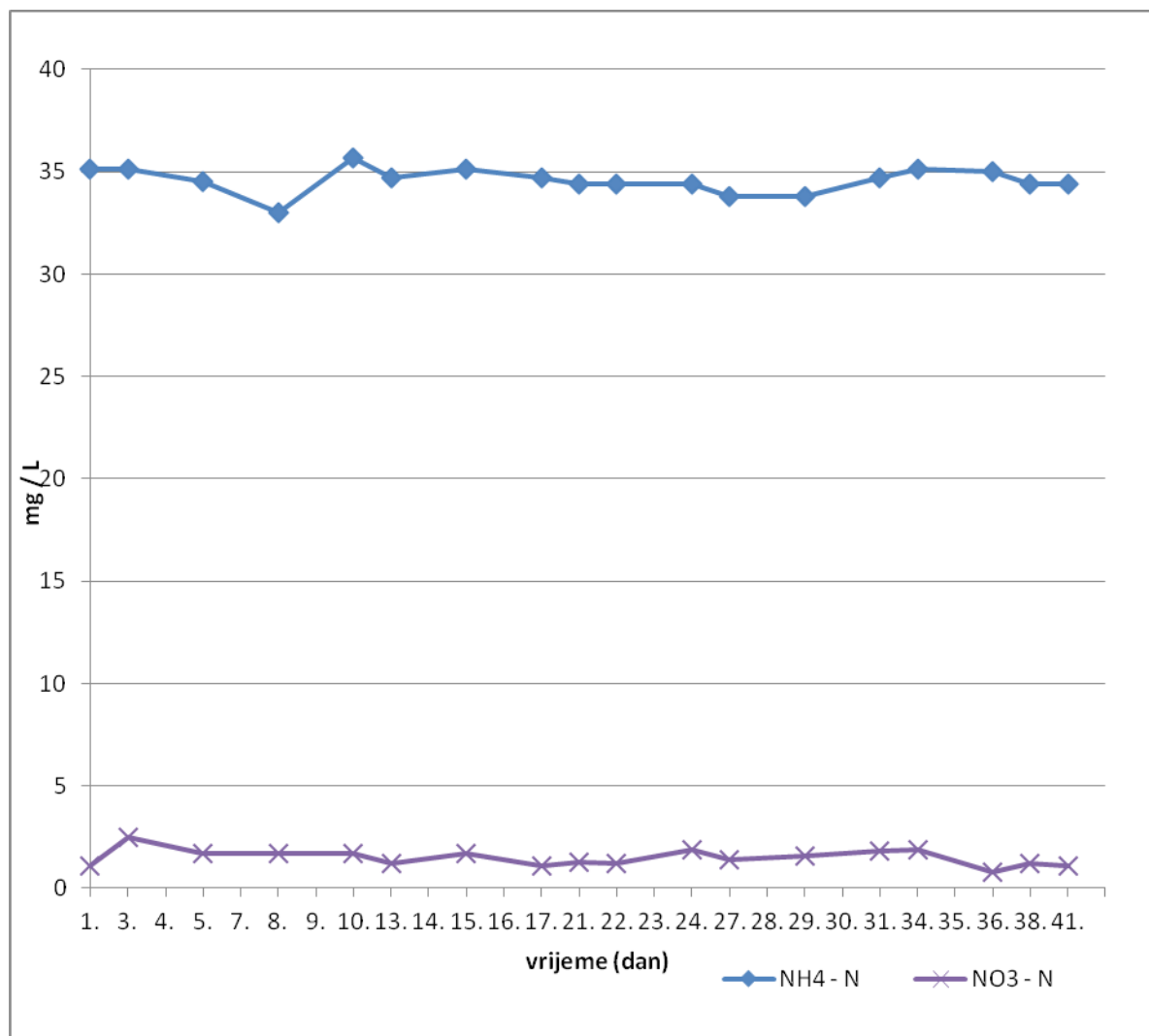
$$TSS = (1 + f_i) \times \frac{Q_i}{Q_w} \times \frac{Y \times S_{bi}}{1 + b \times \frac{V_b}{Q_w}} + X_{li} \times \frac{Q_i}{Q_w} + f_d \times b \times X \times \frac{V_b}{Q_w}$$

- f_i – faktor za računanje ISS iz VSS živih stanica [$0,15$]

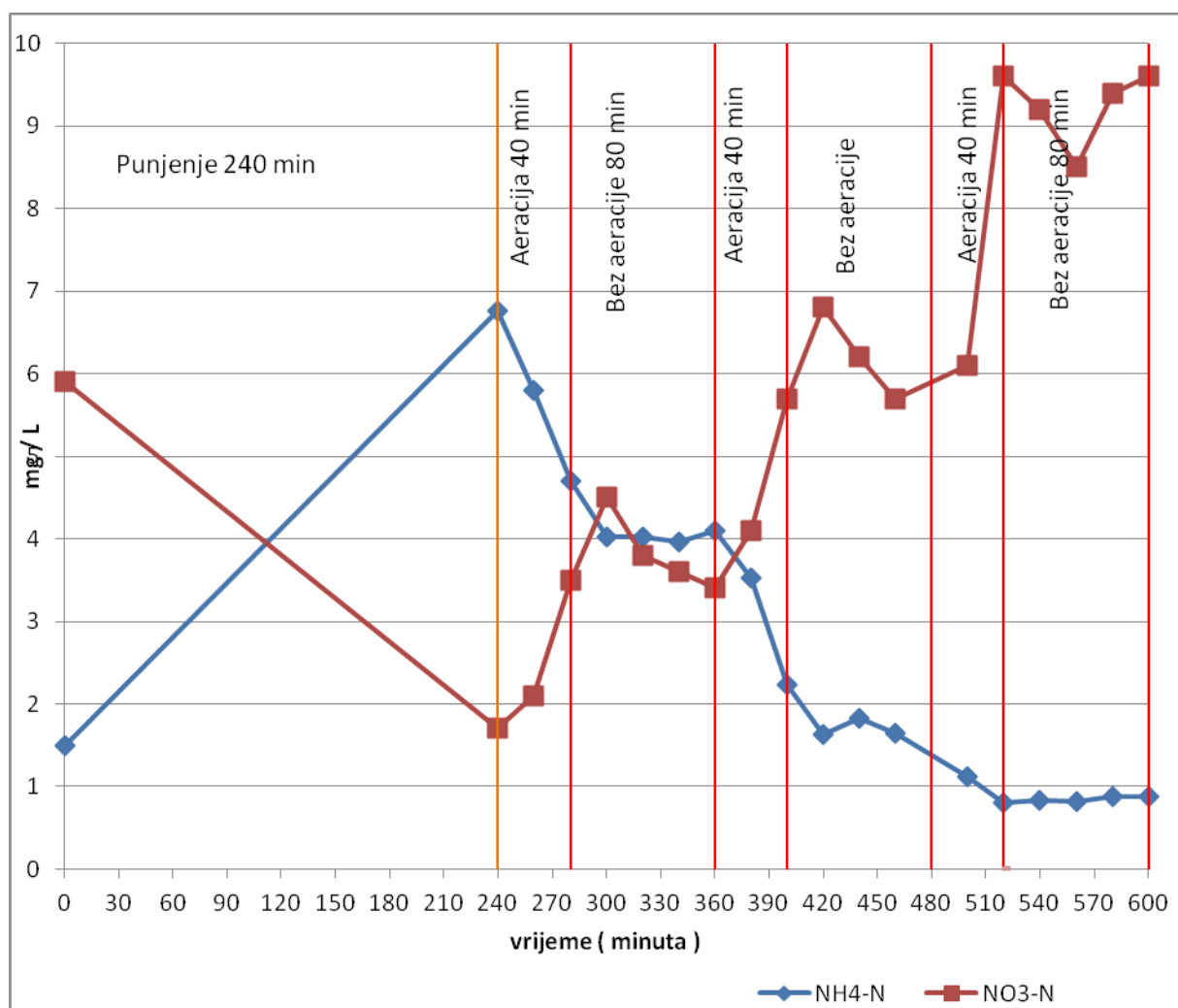
4. Rezultati

U ovom poglavlju prikazani su rezultati mjerenja tijekom 41 dana obrade sinteske otpadne vode u SBR – laboratorijskom uređaju.

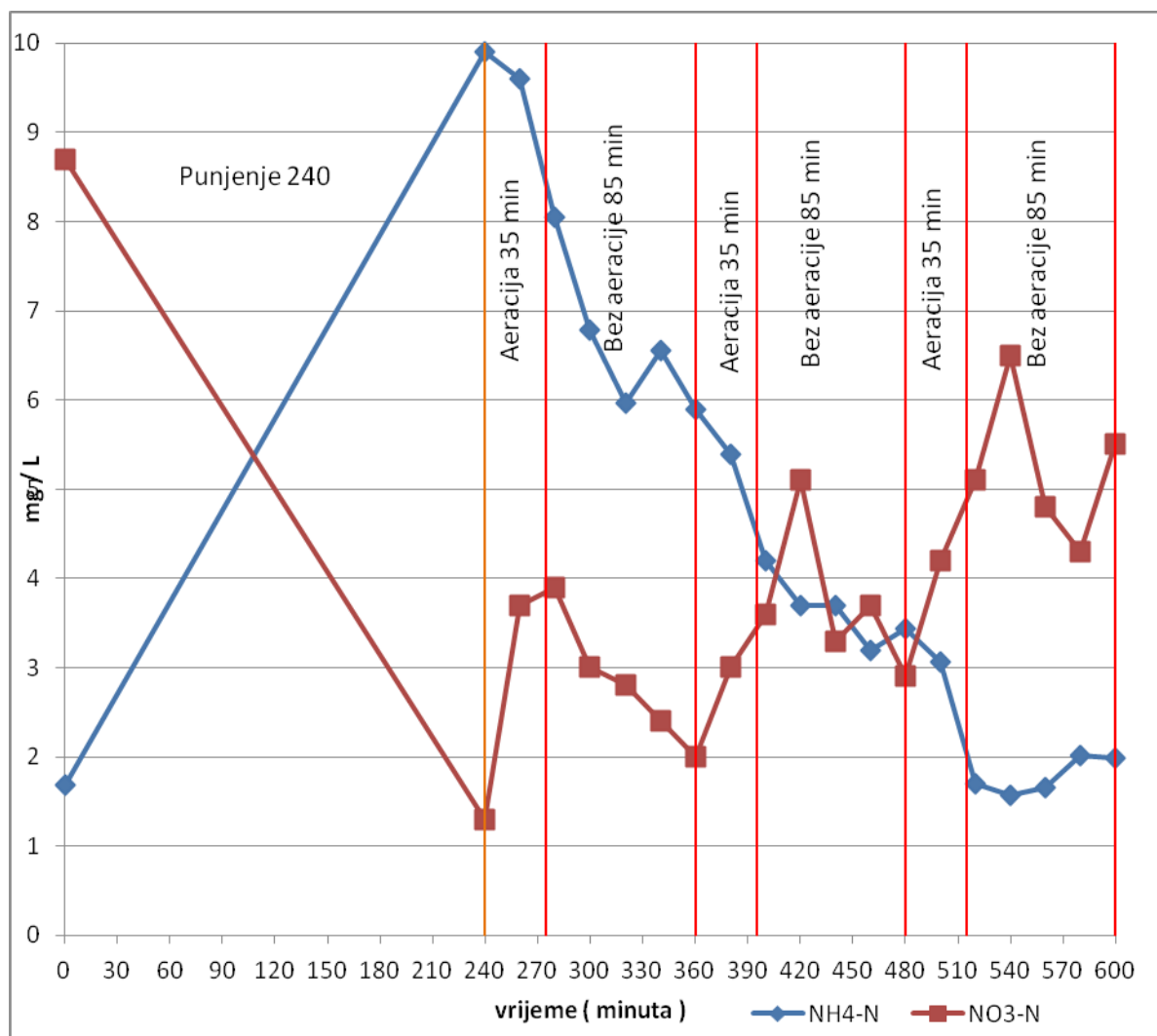
Početna KPK vrijednost influenta iznosila je 550 mgO₂/L. Tijekom trajanja eksperimenta, KPK vrijednost je mjerena nekoliko puta. Izmjerena KPK vrijednost u efluentu iznosila je 20-40 mgO₂/L.



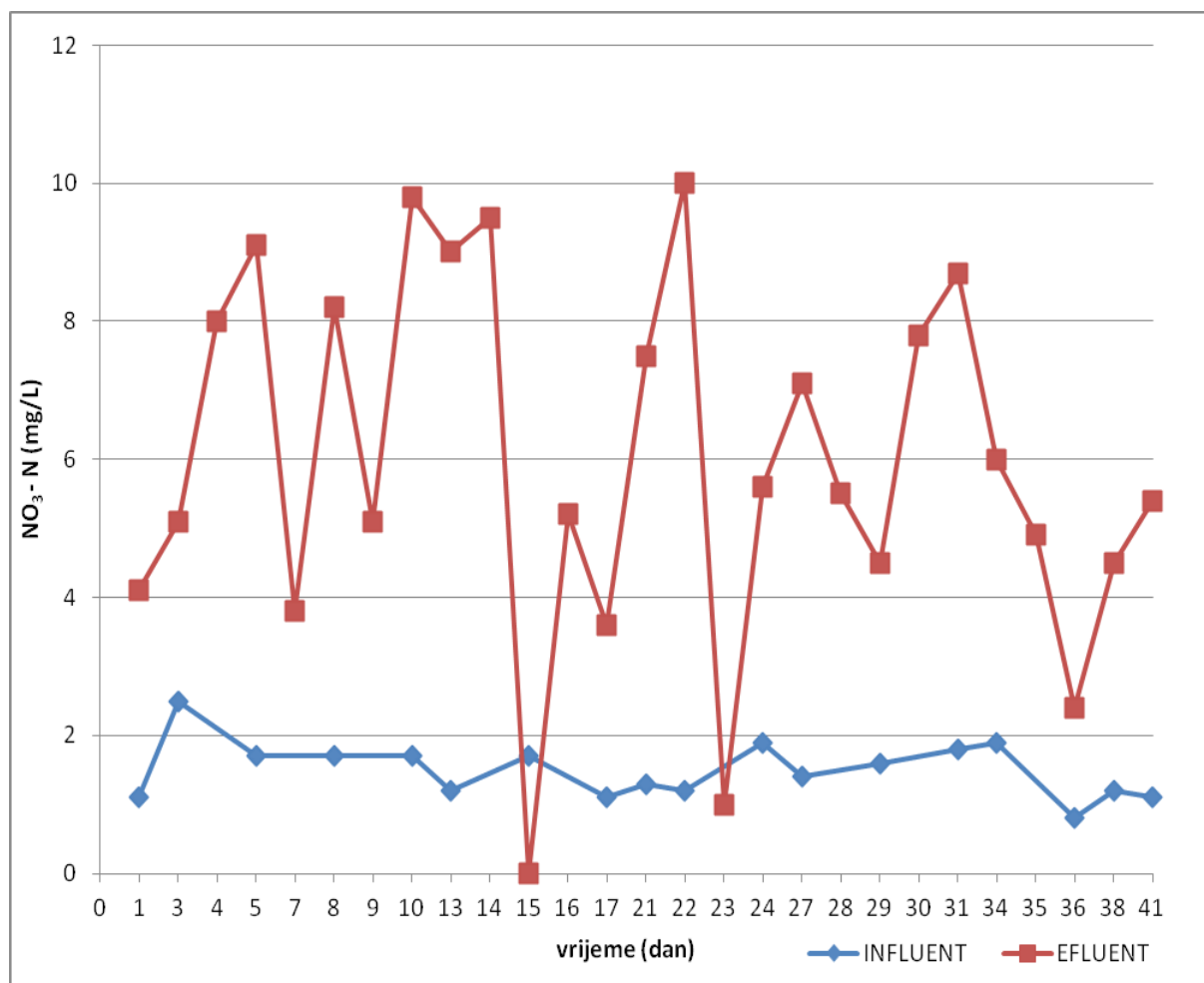
Slika 11. Koncentracija amonijaka (NH₄ – N) i nitrata (NO₃ – N) u influentu



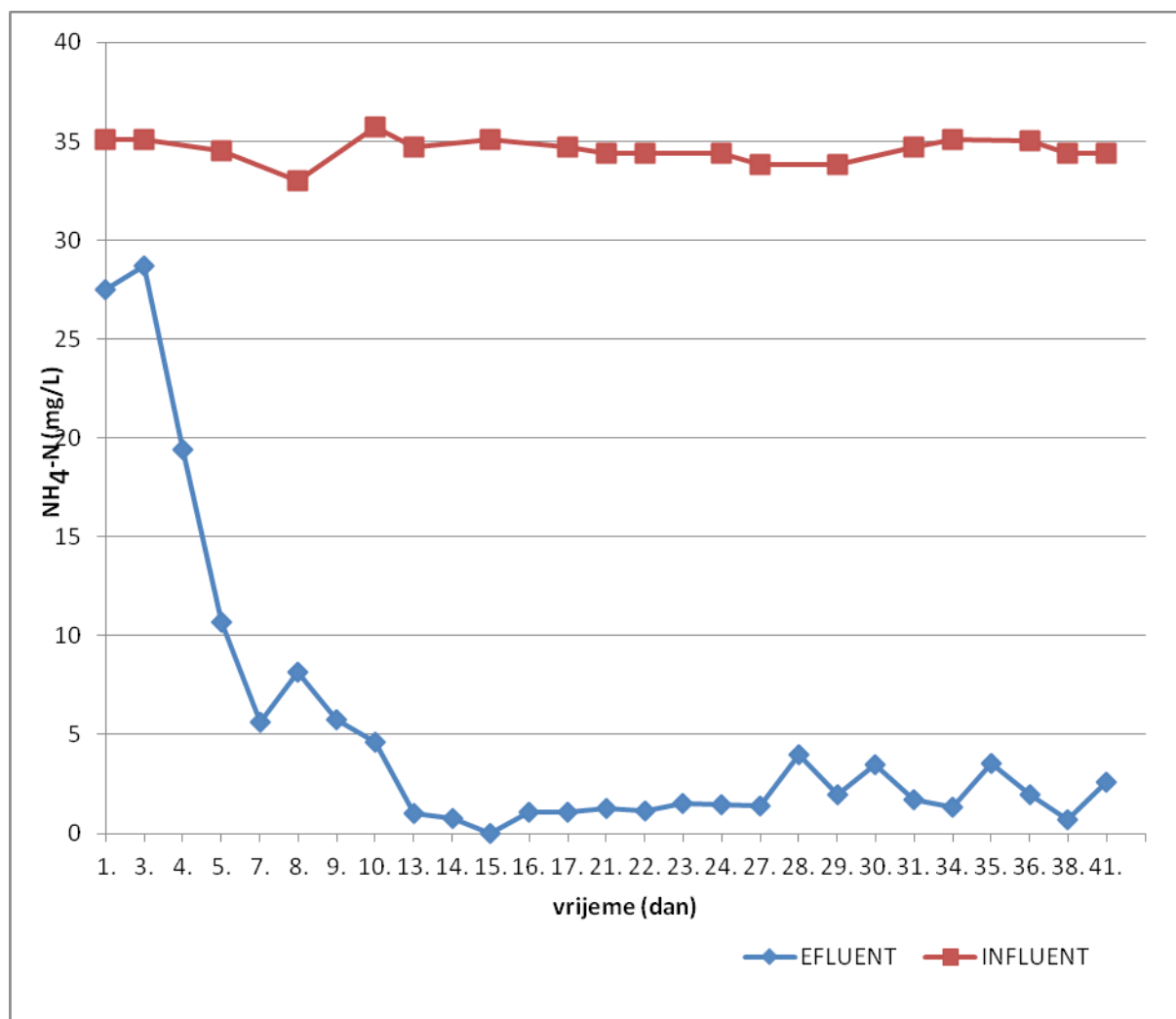
Slika 12. Koncentracija amonijaka ($\text{NH}_4 - \text{N}$) i nitrata ($\text{NO}_3 - \text{N}$) u fazi punjenja i obrade, tretmanu aeriranja (40 minuta) i bez aeriranja (80 minuta) 22. dana eksperimenta



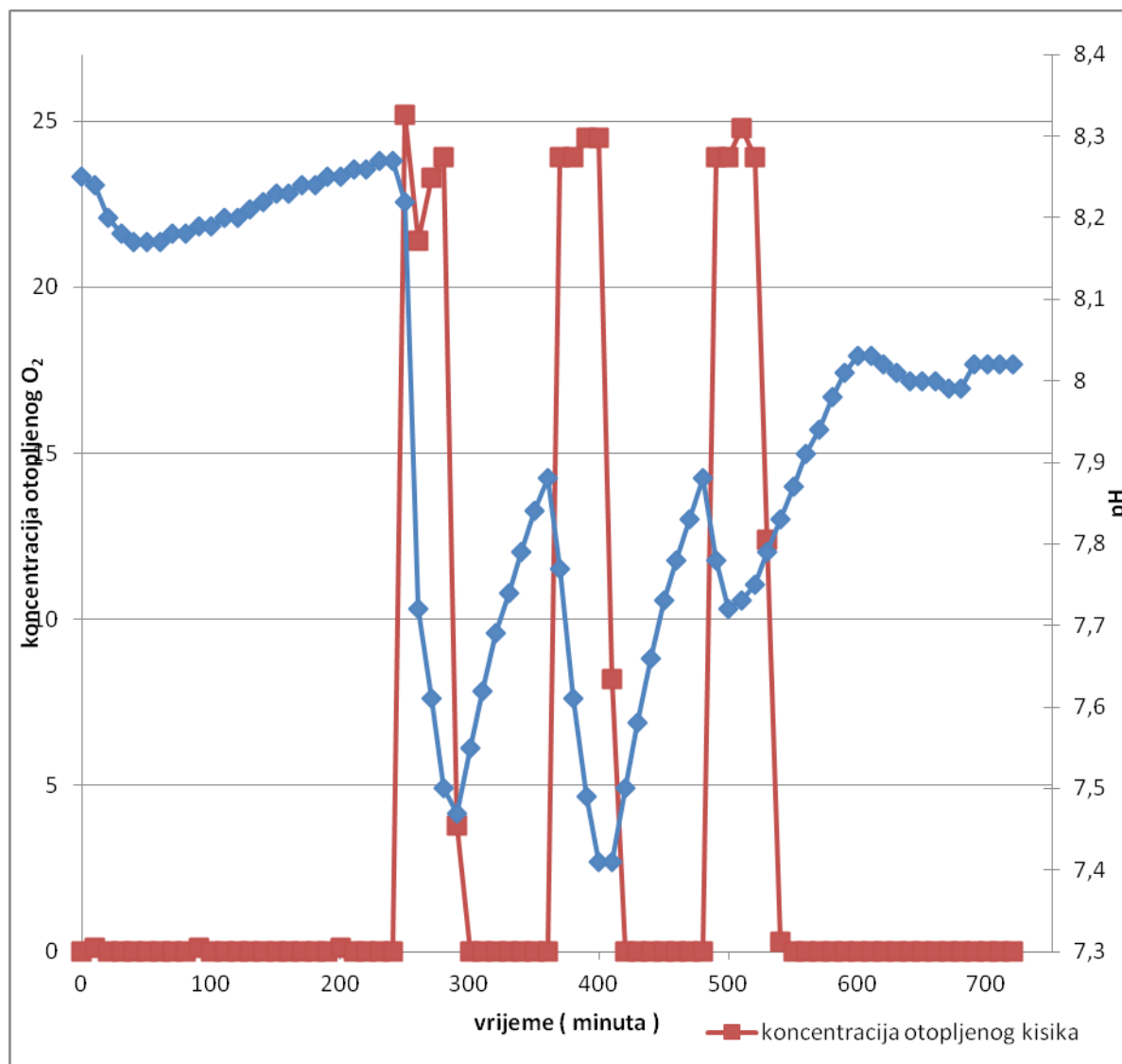
Slika 13. Koncentracija amonijaka ($\text{NH}_4 - \text{N}$) i nitrata ($\text{NO}_3 - \text{N}$) u fazi punjenja i obrade, te tretmanu aeriranja (35 minuta) i bez aeriranja (85 minuta) 30. dana eksperimenta



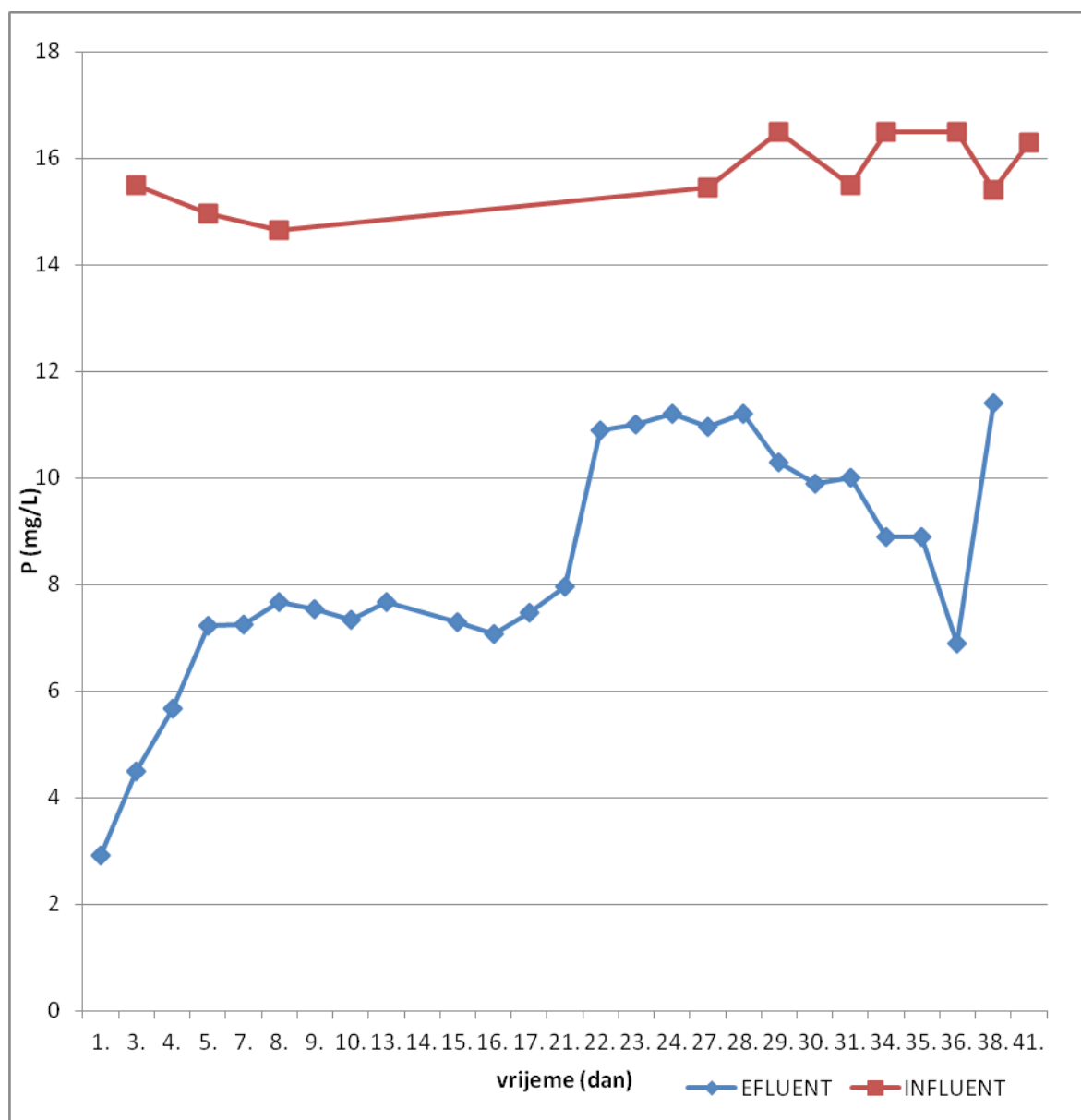
Slika 14. Koncentracija nitrata ($\text{NO}_3\text{-N}$) u influentu i efluentu



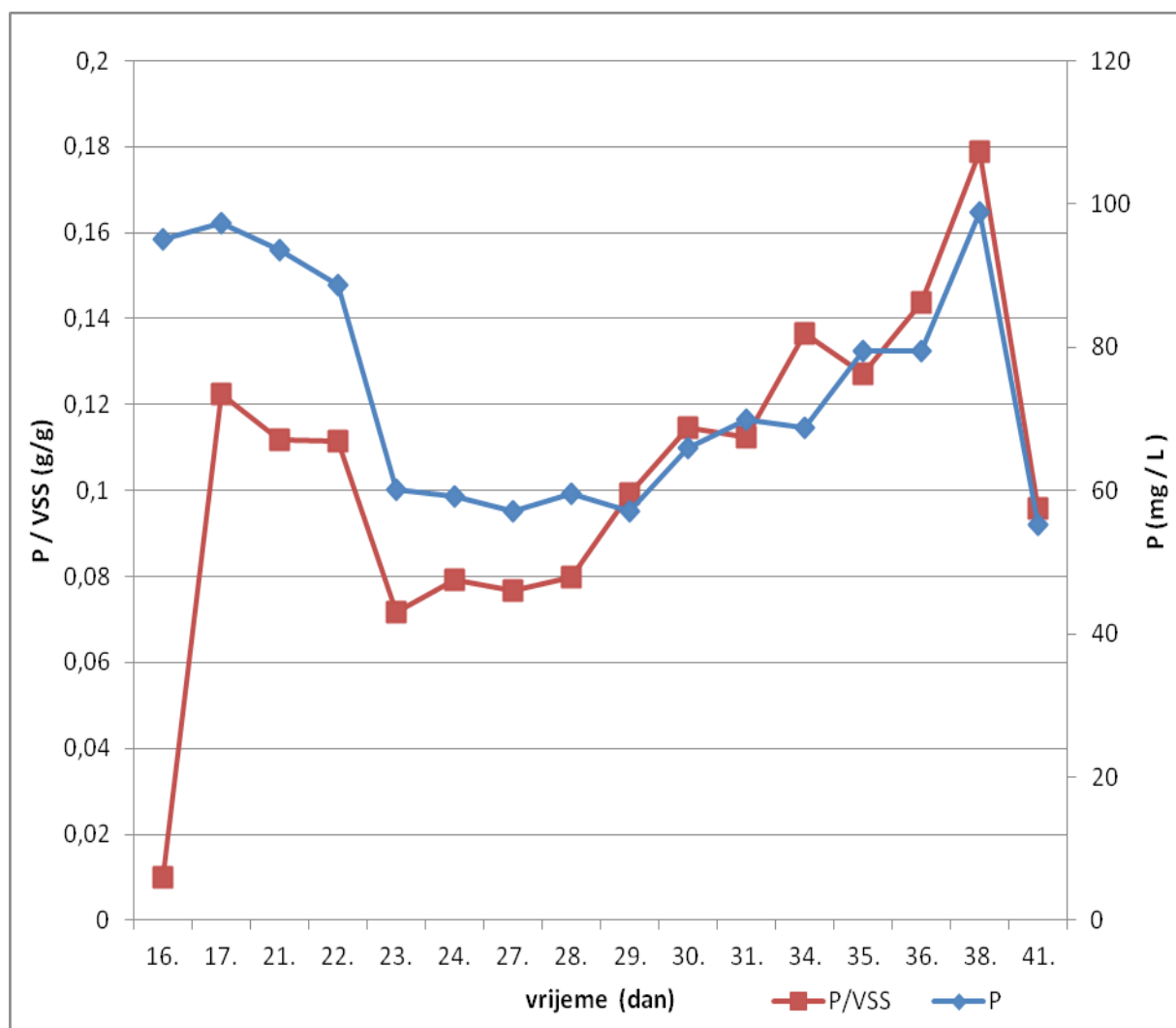
Slika 15. Koncentracija amonijaka ($\text{NH}_4\text{-N}$) u efluentu i influentu



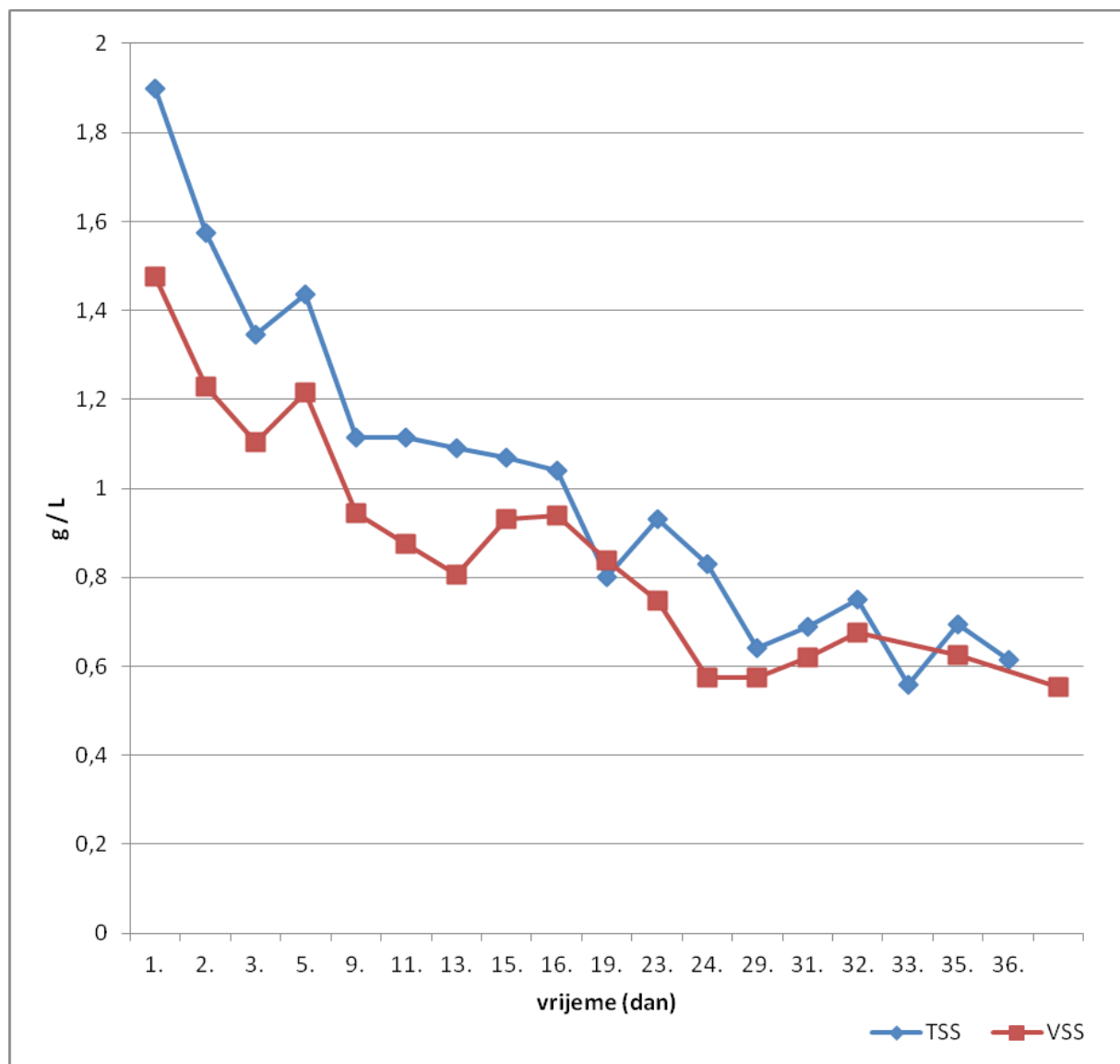
Slika 16. Koncentracija otopljenog kisika izražena kao % od saturacijske koncentracije i pH vrijednost u jednom ciklusu obrade s trajanjem perioda aeracije 40 minuta i perioda bez aeracije 80 minuta 22. dana pokusa



Slika 17. Koncentracija fosfora u influentu i efluentu



Slika 18. Koncentracija fosfora (P) u mulju te udio fosfora (P) u ukupnoj organskoj suspendiranoj tvari (VSS)



Slika 19. Koncentracije ukupne suspendirane tvari (TSS) i ukupne organske suspendirane tvari (VSS) u mulju

Tablica 9. Prikaz predviđene i izmjerene koncentracije TSS i VSS u miješanoj suspenziji aktivnog mulja

	Predviđeno	Izmjereno
TSS (g/L)	0,612	0,695
VSS (g/L)	0,567	0,623

5. Rasprava

Cilj ovog rada bilo je istraživanje karakteristika obrade sintetske otpadne vode uz uklanjanje dušika nitrifikacijom i denitrifikacijom, te biološkim uklanjanjem fosfora uz naizmjeničnu aeraciju. U radu se koristio aktivni mulj dopremljen iz uređaja za obradu otpadnih voda grada Koprivnice.

Pri radu SBR – uređaja praćeni su parametri :

- Koncentracija kisika u SBR – uređaju
- pH u SBR – uređaju

- koncentracija amonijaka i nitrata u influentu i efluentu
- koncentracija fosfora u influentu i efluentu
- TSS, VSS

Obrada vode u SBR- uređaju provedena je kroz 41 dan. Za to vrijeme kroz uvjete obrade sintetske otpadne vode, pokušano je što bolje ukloniti dušik i fosfor, što je praćeno kroz mjerenje koncentracije amonijaka, nitrata i fosfora u influentu i efluentu. Da bi se postigla što bolja obrada sintetske otpadne vode u SBR – uređaju, faze obrade su postavljene kako je opisano u metodama obrade sintetske otpadne vode. Faze su postavljene tako da se tijekom punjenja SBR – uređaja uspostave anaerobni uvjeti koji bi omogućili fosfor akumulirajućim mikroorganizmima da asimiliraju acetat koji se nalazi u sastavu sintetske otpadne vode te da se razmnože u SBR – uređaju i omoguće biološko uklanjanje fosfora koje bi se provelo asimilacijom fosfora u aerobnoj i anoksičnoj fazi obrade. Naizmjeničnim postavljanjem faza aeracije pri obradi, željeli smo omogućiti naizmjenično odvijanje nitrifikacije i denitrifikacije što omogućuje biološko uklanjanje dušika.

Tijekom eksperimenta je prilagođavano trajanje faza aeracije. Prije samog eksperimenta, koristili smo simulacijski program BioWin koji služi za modeliranje bioloških procesa obrade otpadne vode. Dužina faza, sastav otpadne vode, volumen bioreaktora i volumen otpadne vode su uneseni u program, te je dobiveno predviđanje na temelju kojeg je zaključeno da je takvim načinom obrade moguće dobiti željeni stupanj obrade vode.

S obzirom da je korišten aktivni mulj dopremljen iz uređaja za obradu otpadnih voda grada Koprivnice, potrebno je napomenuti da sam sastavom influenta pokušala napraviti kopiju prave otpadne vode grada Koprivnica prema udjelu suspendirane i otopljene KPK vrijednosti, koncentraciji amonijaka, fosfora, ukupnog dušika i alkaliteta vode.

U SBR – uređaju dušik se nalazio u dva oblika, organskom, porijeklom iz peptona i mlijeka u prahu i anorganskom dodanom kao NH_4Cl . Želja je bila napraviti sintetsku otpadnu vodu što sličniju otpadnoj vodi grada Koprivnice pa je kopiran njen sastav i po udjelu dušika. Oba oblika, organski i anorganski dušik čine ukupni dušik koji je u influentu iznosio 55 mg/L. Ukupni dušik u procesu obrade otpadne vode može se:

- Nitrificirati do nitrata uz pomoć nitrifikanta

- Denitrificirati iz nitrata u anoksičnim uvjetima heterotrofnim mikroorganizmima u elementarni dušik koji izlazi iz reaktora kao plin
- Ugraditi u aktivni mulj pri rastu heterotrofnih mikroorganizma pri čemu izlazi iz uređaja zajedno sa viškom mulja
- bez obrade ispustiti s efluentom

Početne karakteristike sintetske otpadne vode po pitanju dušika, prikazane su na Slici 11. Pomoću ion selektivnih elektroda, izmjerene su početne koncentracije $\text{NH}_4\text{-N}$ i $\text{NO}_3\text{-N}$. Koncentracija $\text{NH}_4^+\text{-N}$ u influentu je iznosila oko 35 mg/L, dok je koncentracija $\text{NO}_3\text{-N}$ bila zanemariva u iznosu od nekoliko mg/L.

Za vođenje procesa nitrifikacije i denitrifikacije bitna je koncentracija otopljenog kisika koji omogućava uspješnu obradu otpadne vode, jer nitrifikacija je aeroban proces, a denitrifikacija anoksičan. U eksperimentu, koncentracija kisika je u aerobnim fazama bila održavana automatski, pomoću upravljačkog uređaja te je iznosila oko 25% od saturacijske koncentracije što je dovoljno za nitrifikaciju. Pri temperaturi u reaktoru koja je iznosila 22 -25°C, 25% saturacija kisikom značila je koncentraciju od 2 mg/L.

Proces denitrifikacije se provodi u anoksičnim uvjetima za razliku od procesa nitrifikacije. Nastali nitrati se koriste kao akceptori elektrona, za razliku od aerobnog procesa gdje se kao akceptor elektrona koristi kisik. Da bi se denitrifikacija uspješno odvijala potrebno je u reaktoru održavati anaerobne uvjete, jer koncentracije otopljenog kisika od 0,2 mg/L uzrokuju inhibiciju procesa denitrifikacije.

Tijekom eksperimenta, mijenjano je trajanje faza aeracije. Od 1.-21. dana, faza aeriranja je trajala 30 minuta uz fazu bez aeracije od 90 minuta, od 22.-29. dana faza aeriranja je trajala 40 minuta, a od 30.-41. dana aeracija je trajala 35 minuta, što je prikazano na Slikama 12 i 13. Dužina trajanja faza obrade podešavana je prema koncentraciji nitrata i amonijaka u efluentu da bi se postiglo maksimalno uklanjanje dušika. Pri tome je pokušano ostvariti što nižu koncentraciju nitrata u efluentu da bi se tijekom punjenja ostvarili što duži anaerobni uvjeti bez prisutnosti nitrata i da bi se spriječio rast denitrifikacijskih heterotrofa

tijekom punjenja koji bi potrošili acetat i na taj način smanjili mogućnost razmnožavanja fosfor akumulirajućih mikroorganizama potrebnih za uklanjanje fosfora.

Slike 14 i 15 prikazuju razlike u koncentracijama $\text{NH}_4\text{-N}$ i $\text{NO}_3\text{-N}$ u influentu i efluentu. Kroz cijeli eksperiment, $\text{NH}_4\text{-N}$ se nalazio u koncentraciji od svega nekoliko miligrama u efluentu, što znači da se nije uspio potpuno nitrificirati. Osim koncentracije

kisika, za uspješnu nitrifikaciju potrebno je imati dovoljno dugo hidrauličko vrijeme zadržavanja koje je u našem eksperimentu iznosilo 12 sati. S obzirom da su koncentracija kisika i pH su bili optimalni za provođenje nitrifikacije, možemo zaključiti da su nitrifikanti imali premalo vremena za potpuni proces nitrifikacije. Proces se vodio pri stalnoj starosti mulja od 19 dana, pa je koncentracija nitrifikanta u mulju bila direktna posljedica dinamike odvođenja viška mulja iz sustava. Pri navedenim zadanim uvjetima obrade (starost mulja 19 dana i trajanje ciklusa obrade 12 h) uspješno je uklanjan dušik iz sintetske otpadne vode samo optimiranjem trajanja faza aeracije. Povećanu koncentraciju $\text{NH}_4\text{-N}$ u prvim danima eksperimenta, možemo pripisati neustaljenom stanju. Prilagodbom na sustav, uklanjanjem viška mulja, te metabolizmom mikroorganizama aktivnog mulja, postiglo se ustaljeno stanje te je koncentracija $\text{NH}_4\text{-N}$ u efluentu bila u rasponu od 1-3 mg/L.

Međutim, prema Pravilniku Ministarstva regionalnog razvoja, šumarstva i vodnog gospodarstva (Pravilnik, 2010) koncentracija ukupnog dušika u vodi koja se ispušta u prirodni recipijent nakon biološke obrade, za uređaje do 100 000 ekvivalent stanovnika smije iznositi do 15 mg/L.

U eksperimentu, nakon obrade sintetske otpadne vode, koncentracija $\text{NH}_4\text{-N}$ je iznosila 1 – 3 mg/L. Mjerenjem koncentracije $\text{NO}_3\text{-N}$ kroz eksperiment, primijećeno je da se denitrifikacija odvijala bolje pri vremenu bez aeriranja u trajanju od 85 minuta nego pri trajanju od 80 minuta. To možemo pripisati duljem vremenu trajanja procesa denitrifikacije. Slika 14 prikazuje koncentracije $\text{NO}_3\text{-N}$ u influentu i efluentu. Koncentracija $\text{NO}_3\text{-N}$ u efluentu je iznosila ispod 2 mg/L. Iz eksperimenta je vidljivo da je koncentracija ukupnog dušika, zbroj koncentracija $\text{NH}_4\text{-N}$ i $\text{NO}_3\text{-N}$ iznosila oko 5 mg/L, što je u skladu sa pravilnikom, te se takva obrađena voda može ispustiti u prirodni recipijent.

Tijekom pokusa nije se utjecalo na pH vrijednost u suspenziji, nego je pH bio pod utjecajem procesa obrade vode kao što je to slučaj pri obradi u uređajima za obradu otpadne vode u praksi. pH vrijednost u suspenziji aktivnog mulja prikazana je na Slici 17 zajedno s koncentracijom otopljenog kisika kroz različite faze obrade. Primijećeno je kako pH vrijednost u SBR-uređaju tijekom nitrifikacije pada u skladu sa stehiometrijom reakcije nitrifikacije, jer tijekom nitrifikacije nastaju H^+ ioni, dok kod procesa denitrifikacije pH vrijednost raste sukladno stehiometriji reakcije denitrifikacije, jer se kod procesa denitrifikacije otpuštaju OH^- ioni.

Na Slikama 12 i 13 prikazane su faze obrade 22. i 30. dana pokusa. U oba slučaja mjerene su koncentracije amonijaka i nitrata da bi se bolje proučilo proces obrade kroz sve

njegove faze. Vidljiv je porast $\text{NH}_4\text{-N}$ u fazi punjenja koji ulazi u reaktor s influentom te pad koncentracije $\text{NO}_3\text{-N}$ koji se denitrificira. Budući da pri punjenju nije bilo aeracije, uspostavljeni su anoksični uvjeti, a po nestaknu nitrata anaerobni uvjeti. Na slikama je prikazana samo faza punjenja i obrade, bez faze taloženja i dekantiranja.

Istraživanje (Spagni i Marsili-Libelli, 2008) provedeno u laboratorijskom SBR-uređaju kroz 300 dana s SRT-om od 20 do 25 dana za influent čija je koncentracija ukupnog dušika varirala između 1000 i 1600 mgN/L uz KPK od 1759 mg/L, pokazalo je izuzetno dobro uklanjanje dušika, ali uz dodavanje vanjskog izvora ugljika u obliku acetata na početku denitrifikacijske faze obrade. Uspješnost uklanjanja kretala se od 95 do 98 % odnosno analiza je pokazala koncentraciju nitrata u efluentu ispod 1,0 mgN/L. U ovom eksperimentu proces nitrifikacije i denitrifikacije je dobro proveden što je zaključeno iz analiza ulazne i izlazne vode, uspješnost uklanjanja dušika se kretala oko 80% te navedeno istraživanje i ovaj eksperiment ukazuju da se pomoću SBR-uređaja može uspješno uklanjati dušik, ako je prisutno dovoljna koncentracija izvora ugljika.

Zajedno sa procesom biološkog uklanjanja dušika procesom nitrifikacije i denitrifikacije, želja je bila provesti i biološko uklanjanje fosfora. Ova dva procesa zajedno nije lako voditi jer je acetat potreban za asimilaciju od strane fosfat akumulirajućih mikroorganizama u anaerobnim uvjetima, ali i za uspješno odvijanje procesa denitrifikacije u anoksičnim uvjetima. S obzirom na ta dva zahtjeva, treba osigurati dovoljno acetata za redukciju nitrata do dušika, ali i za bolji rast fosfor akumulirajućih mikroorganizama. Za provedbu ovog slučaja koristili smo računalni program BioWin. Ovaj program je koristio brzinu rasta heterotrofa u procesu denitrifikacije kako navodi literatura. Predviđanje programa bilo je da je količina organskog ugljika iz otpadne sintetske vode dovoljna za uspješno provođenje denitrifikacije u anoksičnim fazama obrade i asimilacije acetata od strane fosfor akumulirajućih mikroorganizama u anaerobnim uvjetima punjenja SBR-uređaja.

Koncentracija fosfora u influentu iznosila je 14,5 – 16,5 mg/L, a u efluentu 8 mg/L do 21. dana eksperimenta, a zatim 11 mg/L do zadnjeg dana eksperimenta kao što je prikazano na Slici 17. Niže početne vrijednosti fosfora možemo pripisati prisutnosti aluminija u aktivnom mulju koji je služio za taloženje fosfora. U uređaju za obradu otpadnih voda grada Koprivnica, fosfor se uklanja kemijskim putem, a ne biološkim. Uklanjanje se vrši taloženjem uz pomoć aluminijevog poliklorida.

Što je više prisutno fosfor akumulirajućih mikroorganizama u aktivnom mulju, to je veći dio fosfora u VSS-u aktivnog mulja. Zbog održavanja konstantne SRT vrijednosti bilo je

potrebno odvoditi višak mulja iz SBR-uređaja. Posljedica uklanjanja viška mulja bila je i uklanjanje fosfor akumulirajućih mikroorganizama. Zajedno sa uklanjanjem fosfor akumulirajućih mikroorganizama uklanjao se i fosfor. Vode grada Koprivnica slijevaju se u Crnomorski sliv. Europska unija proglasila je Crnomorski sliv osjetljivim područjem zbog uznapredovale eutrofikacije Crnog mora. To znači da je potrebno iz otpadnih voda uklanjati, osim suspendiranih i organskih tvari, još i dušik i fosfor koji mogu uzrokovati eutrofikaciju. Posljedica eutrofikacije vodotokova je ometanje ravnoteže ekosustava što može biti uzrok ugibanja riba u vodenom sustavu.

Slika 18 prikazuje koncentraciju fosfora u aktivnom mulju i udio fosfora u VSS aktivnog mulja. U početku eksperimenta zamijećen je pad koncentracije fosfora do 22. dana eksperimenta zajedno sa smanjivanjem koncentracije nerazgradivih tvari koje su došle zajedno sa aktivnim muljem. Ovaj pad koncentracije fosfora u aktivnom mulju upućuje na to da u aktivnom mulju na početku eksperimenta nije bilo dovoljno fosfor akumulirajućih mikroorganizama. Iz porasta koncentracije fosfora u aktivnom mulju možemo zaključiti da su se fosfor akumulirajući mikroorganizmi razmnožili te provodili djelomično uklanjanje fosfora. Eksperiment je trajao 41 dan, pa se može pretpostaviti da je to bio prekratak period za dovoljno razmnožavanje fosfor akumulirajućih mikroorganizama, jer iako je zamijećen pad koncentracije fosfora s 15 mg/L na 8 mg/L, to nije dovoljno za ispuštanje u prirodni recipijent prema Pravilniku (2010). Da je eksperiment trajao duže, vjerojatno bi se smanjila više smanjila koncentracija fosfora u efluentu.

Koncentracija fosfora u mulju izračunata je pomoću masene bilance koja uzima u obzir koncentraciju fosfora u influentu, volumen influenta, koncentraciju fosfora u efluentu, volumen efluenta i volumen uklonjenog viška mulja. Iz ovih vrijednosti dobivena je koncentracija fosfora u aktivnom mulju. Za koncentraciju fosfora u influentu koristili smo srednju vrijednost tijekom cijelog eksperimenta u trajanju od 41 dan, a ona iznosi 15,725 mg/L. Koncentracija fosfora u efluentu koju smo koristili u izračunu uzeta je od 16. pa do zadnjeg dana eksperimenta kada je primjećeno da je uglavnom uspostavljeno ustaljeno stanje.

$$F_{(inf)P} = F_{(effluent)P} + F_{(WAS)P}$$

$F_{(inf)P}$ – maseni protok fosfora u influentu

$F_{(effluent)P}$ – maseni protok fosfora u efluentu

$F_{(WAS)P}$ – maseni protok fosfora u višku mulja

Comeau i sur. (1986) proveli su istraživanje na laboratorijskom SBR-u koristeći influent u kojem je koncentracija fosfora bila 60 mgP/L. Ciklus obrade trajao je 12 sati kroz period od 193 dana. Uspješnost uklanjanja bila je 88% odnosno u efluentu je postignuta koncentracija fosfora od 7,2 mg/L.

U mom eksperimentu do 21. dana uspješnost uklanjanja fosfora je iznosila 48%, a od 22. dana do kraja eksperimenta je iznosila 30%. Biološko uklanjanje fosfora je manje pouzdano, te je veća varijabilnost uklanjanja u odnosu na kemijsko odstranjivanje (Ekama i Wentzel, 2008). Zbog toga je za uspješno provođenje biološkog uklanjanja fosfora, potrebno dobro optimirati i voditi proces.

Prema Pravilniku Ministarstva regionalnog razvoja, šumarstva i vodnog gospodarstva (Pravilnik, 2010) koncentracija fosfora u vodi koja se vraća natrag u prirodni recipijent, za uređaje do 100 000 ekvivalent stanovnika smije iznositi do 2 mg/L.

U početku procesa primijećena je visoka koncentracija anorganskih suspendiranih tvari u aktivnom mulju što možemo povezati da na uređaj za obradu otpadne vode grada Koprivnica s otpadnom vodom dolazi određena koncentracija anorganskih suspendiranih tvari koje postaju dio mulja. Pripremljena sintetska otpadna voda nije sadržavala suspendiranu anorgansku tvar pa je tijekom eksperimenta dobiven aktivni mulj s većim udjelom organske suspendirane tvari. Osim toga, svakodnevno je uklanjao dio mulja radi održavanja konstantne SRT vrijednosti. Zajedno s viškom mulja, uklonjena je i anorganska suspendirana tvar koja je u mulju bila prisutna prilikom inokulacije laboratorijskog SBR-a. Do 16-tog dana eksperimenta udio organske suspendirane tvari u ukupnoj suspendiranoj tvari iznosio je oko 80%. Nakon 16-tog dana eksperimenta udio organske suspendirane tvari u ukupnoj

suspendiranoj tvari mulja iznosi oko 90% (Slika 19). To možemo pripisati tome da sintetska otpadna voda nije imala anorganskih suspendiranih tvari, pa je sva anorganska suspendirana tvar bila prisutna kao sastavni dio živih bakterijskih stanica. Pad ukupne suspendirane tvari i ukupne organske suspendirane tvari ukazuje na smanjenje anorganskih suspendiranih tvari i nerazgradivih organskih suspendiranih tvari te da u mulju prevladava živa biomasa bakterijskih stanica.

VSS se ne sastoji samo od žive biomase bakterijskih stanica, nego i od ostataka mrtvih stanica koji zaostaju u procesu obrade te biološki nerazgradive suspendirane tvari koja influentom dolazi u SBR – uređaj. Ostaci stanica su biološki nerazgradivi dijelovi stanica koje se sastoje najviše od stanične stijenke te čine oko 10 - 15 % od ukupne mase stanica koje su odumrle. Sintetska otpadna voda korištena u eksperimentu nije sadržavala nerazgradive suspendirane organske tvari pa se može pretpostaviti da su u aktivnom mulju prevladavale žive stanice i ostaci odumrlih stanica. Za predviđanje koncentracije biomase koristio se literaturni matematički model naveden u poglavlju 3.2.10. Model pretpostavlja da će se sve biorazgradive tvari influenta u procesu obrade vode razgraditi. Osim VSS, pomoću

matematičkog modela pokušano je predvidjeti koncentraciju ukupne suspendirane tvari (TSS) tako da je pretpostavljen udio anorganske tvari u živim stanicama od 87% (Henze, 2008).

U tablici 9 prikazane su vrijednosti koncentracija VSS i TSS aktivnog mulja u ustaljenom stanju izračunate matematičkim modelom i izmjerene u pokusu. Vidljivo je da je model dobro predvidio stvarne koncentracije VSS i TSS jer je odstupanje od predviđenih vrijednosti minimalno.

6. Zaključak

Na osnovi dobivenih rezultata nakon obrade sintetske otpadne vode aktivnim muljem u SBR-uređaju doneseni su sljedeći zaključci:

1. Obradom sintetske otpadne vode u SBR-uređaju s ciklusom obrade od 12 sati uz naizmjeničnu aeraciju u trajanju od tri puta po 30, 35 i 40 minuta moguće je smanjiti koncentraciju dušika s 55 mg/L i KPK s 550 mgO₂/L na vrijednosti manje od zakonski propisanih.

2. Uz postavljene uvjete obrade primijećen je porast udjela fosfora u suspendiranoj tvari aktivnog mulja što upućuje na povećanje udjela fosfor akumulirajućih mikroorganizama uz smanjenje koncentracije fosfora s 15 mg/L u otpadnoj vodi na 8 mg/L u efluentu što nije dovoljno za ispuštanje u prirodni recipijent u osjetljivim područjima gdje je potrebno dobiti koncentraciju fosfora u efluentu ispod 2 mg/L.
3. Uklanjanje dušika procesima nitrifikacije i denitrifikacije, i biološko uklanjanje fosfora nije lako voditi u istom uređaju jer je izvor ugljika potreban i za asimilaciju od strane fosfat akumulirajućih mikroorganizama u anaerobnim uvjetima i za uspješno odvijanje procesa denitrifikacije u anoksičnim uvjetima pa je važno imati dovoljno organskih tvari uspješno odvijanje oba procesa.
4. Koncentracija biomase na kraju pokusa u ustaljenom stanju bila je 0,695 g/L uz udio organske tvari od 90%, što je slično predviđanju dobivenom matematičkim modelom (0,612 g/L i 93%).

7. Literatura

Blum, D. J. W. i Speece, R. E. (1991) A database of chemical toxicity to environmental bacteria and its use in interspecies comparison and correlations, *Res. J. WPCF* **63**, 198-207

Chuehtai, M. I. D., Ahmed, K., (1991). Biological treatment of Liquid effluents, *Biological Degradation of Wastes*, Martin, A. M., Elsevier Applied Science, London, 47-84

Comeau, Y., Hall, K.J., Hancock, R.E.W., Oldham, W.K. (1986) Biochemical model for biological enhanced phosphorus removal. *Wat. Res.* **20**, 1511-1521

Glancer-Šoljan, M., Landeka Dragičević, T., Šoljan, V., Ban, S. (2001) Biološka obrada otpadnih voda – interna skripta, Kugler d.o.o., Zagreb.

Henze, M., van Loosdrecht, M., Ekama, G., Brdanovic, D., (2008) Biological wastewater treatment: principles, modelling and design, IWA Publishing, London

Johanides, V., Divjak, S., Duvnjak, Z., Grba, S., Marić, V. Matošić, S. (1984) *Industrijska mikrobiologija*, Interna skripta PBF, Zagreb

Martin, H.G., Ivanova, N., Kunin, V., Warnecke, F., Barry, K.W., McHardy, A.C., Yeates, C., He, S.M., Salamov, A.A., Szeto, E., Dalin, E., Putnam, N.H., Shapiro, H.J., Pangilinan, J.L., Rigoutsos, I., Kyrpides, N.C., Blackall, L.L., McMahon, K.D., Hugenholtz, P. (2006) Metagenomic analysis of two enhanced biological phosphorus removal (EBPR) sludge communities. *Nature. Biotech.* **24**(10), 1263-1269

Matošić, M. (2011) *Membranski bioreaktori u zaštiti okoliša*, Interna skripta PBF, Zagreb

Mino, T., van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J. (1998) Microbiology and biochemistry of the enhanced biological phosphate removal process. *Wat. Res.* **32**(11), 3193-3207

Oehmen, A., Lemos, P.C., Carvalho, G., Yuan, Z., Keller, J., Blackall, L.L., Reis, M.A.M. (2007) Advances in enhanced biological phosphorus removal: From micro to macro scale. *Wat. Res.* **41**(11), 2271-2778

Poltak, R.F. (2005) *Sequencing Batch Reactor Design and Operational Considerations*, NEIWPCC, Massachusetts.

Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (2010) *Narodne novine* **87**, Zagreb

Saunders, A.M., Mabbett, A.N., McEwan, A.G., Blackall, L.L. (2007) Proton motive force generation for the uptake of acetate under anaerobic conditions. *FEMS Microbiol. Lett.* **274**(2), 245-251

Smolders, G.J.F., van der Meij, J., van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J. (1994) Model of the anaerobic metabolism of the biological phosphorous removal process: Stoichiometry and pH influence. *Biotech. Bioeng.* **43**, 461-470

Smolders, G.J.F., Vandermeij, J., van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J. (1994) Stoichiometric model of the aerobic metabolism of the biological phosphorus removal process. *Biotechnol. Bioeng.* **44** (7), 837-848

Spagni, A. i Marsili-Libelli, S. (2009) Nitrogen removal via nitrite in a sequencing batch reactor treating sanitary landfill leachate. *Biores. Tech.* **100**, 609-614

Tchobanoglous, G., Burton, F. L., Stensel, H. D. (2003) Wastewater engineering : treatment and reuse, Metcalf & Eddy, Inc. 4th ed

Wentzel, M.C., Lotter, L.H., Loewenthal, R.E., Marais, G.v.R. (1986) Metabolic behaviour of *Acinetobacter* spp. in enhanced biological phosphorus removal – A biochemical model. *Water SA.* **12**, 209-224.

Wentzel, M.C., Comeau, Y., Ekama, G., van Loosdrecht, C.M., Brdjanovic, D., (2008) Enhanced Biological Phosphorus Removal. U: *Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design*. IWA Publishing, London, str. 155-220