

Nitrifikacija i denitrifikacija u procesu obrade otpadnih voda

Ljaljić, Klara

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:724534>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-08**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO – GEOLOŠKO – NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij geološkog inženjerstva

**NITRIFIKACIJA I DENITRIFIKACIJA U PROCESU OBRADNE OTPADNIH
VODA**

Diplomski rad

Klara Ljaljić

GI 2117

Zagreb, rujan 2023.



KLASA: 602-01/23-01/60
URBROJ: 251-70-15-23-2
U Zagrebu, 11. 9. 2023.

Klara Ljaljić, studentica

RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-01/23-01/60, URBROJ: 251-70-15-23-1 od 22. 5. 2023. priopćujemo vam temu diplomskog rada koja glasi:

NITRIFIKACIJA I DENITRIFIKACIJA U PROCESU OBRADJE OTPADNIH VODA

Za mentoricu ovog diplomskog rada imenuje se u smislu Pravilnika o izradi i obrani diplomskog rada izv. prof. dr. sc. Gordana Bilić nastavnik Rudarsko-geološko-naftnog-fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Mentorica:



(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Gordana Bilić

(titula, ime i prezime)

Predsjednik povjerenstva za
završne i diplomske ispite:



(potpis)

Doc. dr. sc. Zoran Kovač

(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu i studente:



(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Borivoje
Pašić

(titula, ime i prezime)

NITRIFIKACIJA I DENITRIFIKACIJA U PROCESU OBRADNE OTPADNIH VODA

Klara Ljaljić

Završni rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za geologiju i geološko inženjerstvo
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Sažetak

Osnovni cilj diplomskog rada je istraživanje bioloških metoda pročišćavanja otpadnih voda, nastalih prilikom prodora oborinskih voda ili tijekom procesa biorazgradnje otpada sa odlagališta Jakuševac. U svrhu ispitivanja kakvoće otpadnih voda, provedene su analize i mjerenja nekoliko ključnih parametara: biološka potrošnja kisika (BPK), kemijska potrošnja kisika (KPK), masene koncentracije nitrata, nitrita i amonijevog kationa te pH vrijednost otpadnih voda. Poseban naglasak dan je na procese nitrifikacije i denitrifikacije, odnosno proučavanje utjecaja koncentracije aktivnog mulja na brzinu nitrifikacije te određivanje optimalnog volumena etanola koji je potreban za potpunu denitrifikaciju. Zaključuje se da je smanjenjem količine aktivnog mulja, smanjena i brzina nitrifikacije, a porastom temperature, povećava se i brzina denitrifikacije. Proces denitrifikacije postiže potpuno uklanjanje nitrata i nitrita iz sustava uz upotrebu dodatka suviška etanola, što rezultira koncentracijama nitrata i nitrita koje su u skladu sa zakonskom regulativom.

Ključne riječi: otpadne vode, pročišćavanje, nitrifikacija, denitrifikacija, KPK, nitrati, nitriti, amonijev kation

Završni rad sadrži: 55 stranica, 27 slika, 10 tablica i 44 reference

Jezik izvornika: hrvatski

Završni rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta, Pierottijeva 6, Zagreb

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Gordana Bilić

Ocjenjivači: Izv. prof. dr. sc. Gordana Bilić

Prof. dr. sc. Frankica Kapor

Doc. dr. sc. Zoran Kovač

Datum obrane: 18. rujna 2023., Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu

**NITRIFICATION AND DENITRIFICATION IN THE WASTEWATER TREATMENT
PROCESS**

Klara Ljaljić

Thesis completed in: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Department of Geology and Geological Engineering
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Abstract

The main objective of this graduate thesis is to investigate biological methods for purifying wastewater generated during the infiltration of rainwater or the waste biodegradation process at the Jakuševac landfill. In order to assess the quality of wastewater, analyses and measurements of several key parameters were conducted: biological oxygen demand (BOD), chemical oxygen demand (COD), mass concentrations of nitrates, nitrites, and ammonium ions, as well as the pH value of the wastewater. Special emphasis was placed on the processes of nitrification and denitrification, including studying the influence of activated sludge concentration on nitrification rate and determining the optimal volume of ethanol required for complete denitrification. It is concluded that reducing the amount of activated sludge reduces the nitrification rate, while increasing temperature also increases the denitrification rate. The denitrification process achieves the complete removal of nitrates and nitrites from the system with the addition of an excess of ethanol, resulting in nitrate and nitrite concentrations that comply with legal regulations.

Keywords: wastewater, purification, nitrification, denitrification, COD, nitrates, nitrites, ammonia

Thesis contains: 55 pages, 27 figures, 10 tables and 44 references

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, Pierottijeva 6, Zagreb

Supervisor: Associate Professor Gordana Bilić, PhD

Reviewers: Associate Professor Gordana Bilić, PhD
Full Professor Frankica Kapor, PhD
Assistant Professor Zoran Kovač, PhD

Date of defense: September 18, 2023., Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, University of Zagreb

S velikim poštovanjem, htjela bih izraziti svoju veliku zahvalnost mentorici, izv. prof. dr. sc. Gordani Bilić, koja mi je dala priliku da pišem rad na ovu temu i tako поблиže upoznam ovo područje istraživanja, koje mi je oduvijek bilo od velikog interesa. Mentorice hvala Vam na Vašem strpljenju, svakom brzom odgovorenom mailu i neizmjernoj podršci. Također, veliko hvala i mag. ing. chem. Karolini Tolo, koja me je svakodnevno, s jednakim žarom, dočekivala na pročistaču te kroz svaku zajedničku kavu ili zajednički rad u labosu uspjela doprinijeti širem razumijevanju i proširiti perspektivu shvaćanja, za mene tada, vrlo kompleksnih pojmova.

Tijekom ovog putovanja, podršku i motivaciju našla sam u svojoj obitelji. Mama, hvala što si vjerovala u mene i onda kada ja sama nisam. Tvoja ljubav i ohrabrenja su me motivirala da uspješno izguram sve izazove koji su mi stajali na putu. Ništa ovo ne bi bilo ostvareno ni bez mog brata Marka, tete Vlatke, sestrične Mare i tate, čija je prisutnost i podrška obogatila cijelo moje studiranje. Za mene je tu bila i moja druga obitelj, moji prijatelji i dečko Marin, koji su bili uz mene dan-noć. Hvala što ste sve ove godine mog studiranja i učenja pretvorili u najdragocjenije sjećanje.

Na kraju, ovaj diplomski rad, s ponosom, posvećujem najdražim osobama, baki Seki i didi Čiletu, koji nisu više sa mnom, ali dok su bili, proživljavali su svaki moj uspjeh i neuspjeh, nikad ne sumnjajući u mene. Znam da bi oni sada bili najponosniji stoga bako, Čile, ovo je za VAS.

Klara

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
2. OPĆENITO O ODLAGALIŠTU	3
3. OTPADNE VODE	7
3.1. Podjela i kemijski sastav	7
3.2. Onečišćenje otpadnih voda	10
3.3. Indikatori onečišćenja	11
4. METODE OBRADNE PROCJEDNIH VODA	15
4.1. Fizikalno-kemijske metode obrade procjednih voda	15
4.2. Biološke metode obrade procjednih voda	16
4.3. Napredne metode obrade procjednih voda	18
5. BIOLOŠKO UKLANJANJE DUŠIKA	20
5.1. Nitrifikacija	20
5.2. Denitrifikacija	21
5.3. Uklanjanje dušika nitrifikacijom i denitrifikacijom	22
6. SBR REAKTOR	24
6.1. Konfiguracija SBR reaktora	24
6.2. Faze rada SBR reaktora	25
7. EKSPERIMENTALNI DIO	28
7.1. Metode i uvjeti ispitivanja	28
7.1.1. KERN MLB 50-3	28
7.1.2. Hach HQ40D uređaj	29
7.1.3. Hach DR1900 spektrofotometar	30
7.1.4. Kivetni testovi	311
7.1.5. Određivanje BPK vrijednosti	32
7.1.6. HT200S termostat za visoke temperature	33
7.1.7. KERN analitičke vage	34

7.2. Utjecaj koncentracije mulja na brzinu nitrifikacije	36
7.3. Određivanje suviška etanola za denitrifikaciju	41
8. ZAKLJUČAK	50
9. LITERATURA	52
9.1. Objavljeni radovi	52
9.2. Mrežne stranice	54
9.3. Zakonski propisi	55

POPIS SLIKA:

Slika 2-1. Prostorni smještaj odlagališta otpada Jakuševac-Prudinec (Vasiljević, 2012).....	4
Slika 2-2. Prostorni smještaj odlagališta otpada Jakuševac-Prudinec u odnosu na vodocrpilišta Kosnica i Velika Gorica (Vasiljević, 2012).....	5
Slika 3-1. Prikaz otpadnih voda iz kućanstva (Štrkalj, 2014).....	8
Slika 3-2. Prikaz industrijske otpadne vode.....	9
Slika 3-3. Promjena koncentracije kisika tijekom procesa aerobne biološke razgradnje organske tvari (Perić et al., 2012)	12
Slika 3-4. Hachov reaktor za određivanje KPK.....	14
Slika 4-1. Mikrofotografija grudica aktivnog mulja (Vuković Dumanovac, 2021).....	17
Slika 4-2. Proces obrade otpadne vode aktivnim muljem (Vuković Dumanovac, 2021) .	188
Slika 5-1. Prikaz četiri mikrobne reduktaze u procesu denitrifikacije (Grgas et al., 2021)	22
Slika 6-1. Prikaz faza rada SBR reaktora (Tchobanoglous et al., 2003).....	255
Slika 7-1. Dijelovi KERN uređaja	28
Slika 7-2. KERN MLB 50-3	29
Slika 7-3. Hach HQ40D uređaj sa sondama za mjerenje pH vrijednosti i koncentracije otopljenog kisika	30
Slika 7-4. Hach DR1900 spektrofotometar	31
Slika 7-5. Primjer kivetnog testa za nitrite.....	32
Slika 7-6. Određivanje BPK.....	33
Slika 7-7. HT200S termostat.....	34
Slika 7-8. Aluminijska zdjelica.....	35
Slika 7-9. Određivanje MLSS-a pomoću KERN analitičke vaga.....	35
Slika 7-10. Prikaz uzoraka iz SBR reaktora s različitim koncentracijama aktivnog mulja (uzorak 1 sa 100% aktivnog mulja, uzorak 2 s 50% aktivnog mulja i uzorak 3 s 25% aktivnog mulja)	36
Slika 7-11. Laboratorijski simuliran proces nitrifikacije.....	38
Slika 7-12. Grafički prikaz promjene masene koncentracije amonijevog kationa s vremenom za uzorke s različitim udjelima aktivnog mulja.....	40
Slika 7-13. Grafički prikaz ovisnosti brzine kemijske reakcije o masenoj koncentraciji aktivnog mulja.....	41
Slika 7-14. Grafički prikaz promjene masenih koncentracija NO_3^- -N i NO_2^- -N s vremenom trajanja denitrifikacije	47

Slika 7-15. Grafički prikaz promjene pH vrijednosti i temperature s vremenom trajanja denitrifikacije uz stehiometrijski dodatak etanola.....	47
Slika 7-16. Grafički prikaz promjene masenih koncentracija NO_3^- -N i NO_2^- -N u ovisnosti o vremenu	48
Slika 7-17. Grafički prikaz promjene pH vrijednosti i temperature u ovisnosti o vremenu sa 7% suviškom etanola	48

POPIS TABLICA:

Tablica 3-1. Granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama (Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, NN 26/2020).....	13
Tablica 7-1. Dobiveni podaci za masenu koncentraciju amonijevog kationa i MLSS-a....	37
Tablica 7-2. Rezultati ispitivanja 1. uzorka sa 100 % aktivnog mulja.....	39
Tablica 7-3. Rezultati ispitivanja 2. uzorka s 50 % aktivnog mulja	39
Tablica 7-4. Rezultati ispitivanja 3. uzorka s 25 % aktivnog mulja	39
Tablica 7-5. Rezultati dobivenih brzina kemijskih reakcija	39
Tablica 7-6. Prikaz podataka potrebnih za izračun volumena vodene otopine etanola	42
Tablica 7-7. Promjena masenih koncentracija nitrata i nitrita, temperature i pH vrijednosti u procesu denitrifikacije bez suviška etanola	46
Tablica 7-8. Promjena masenih koncentracija nitrata i nitrita, temperature i pH vrijednosti u procesu denitrifikacije uz dodatak etanola u 7 %-tnom suvišku	46
Tablica 7-9. Usporedba KPK vrijednosti u različitim ciklusima procesa denitrifikacije bez suviška etanola	49
Tablica 7-10. Usporedba KPK vrijednosti u različitim ciklusima procesa denitrifikacije uz 7 %-tni suvišak etanola	49

POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I JEDINICA

Oznaka	Jedinica	Opis
Δc	mg dm^{-3}	promjena koncentracije
<i>MLSS</i>	g/dm^3	masena koncentracija biomase u reaktoru
<i>t</i>	s	vrijeme
<i>V_{početna}</i>	m/s	početna brzina nitrifikacije (100%-tni sadržaj mulja)
<i>V_{kasna}</i>	m/s	brzina pri manjem sadržaju mulja
<i>V_{nitrifikacije}</i>	$\text{mg dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$	brzina nitrifikacije
γ	g/L	masena koncentracija
V	L	volumen
m	g	masa
n	mol	množina
ρ	kg/m^3	gustoća
w	%	maseni udio
M	g/mol	molarna masa
c	mol/L	množinska koncentracija

1. UVOD

Odlaganje otpada, koji nastaje kao nusproizvod različitih ljudskih aktivnosti, predstavlja jedan od većih problema u sklopu zaštite okoliša budući da rezultira onečišćenjem voda, tla i zraka. Voda je jedan od ključnih prirodnih resursa za održavanje života na Zemlji te je zaštita vode od onečišćenja i očuvanje kvalitete svih vodenih ekosustava izuzetno važno za očuvanje ljudskog zdravlja (Barčić i Ivančić, 2010). Tijekom procesa obrade odloženog otpada tj. raspadanjem organskog dijela otpada, stvaraju se odlagališni plinovi i otpadne vode koje moraju biti zadržane unutar tijela odlagališta kako bi se spriječilo onečišćenje tla i podzemnih voda. Zadržavanje je omogućeno postavljanjem brtvenih slojeva s gornje i donje strane, koji predstavljaju barijeru između otpada i okoliša. Izgrađeni su od bentonitne gline, materijala niske propusnosti i velike sposobnosti zaustavljanja onečišćivača i štetnih tvari (Ivaniček, 2015).

Odlagalište otpada Jakuševac-Prudinec glavno je odlagalište otpada grada Zagreba, izgrađeno u skladu sa svim relevantnim propisima i zakonskom regulativom. Prvo odlaganje otpada na tom odlagalištu započelo je 1965. godine (Barčić i Ivančić, 2010). Smješteno je u istočnom dijelu grada Zagreba, na vodonosniku, koji je ključan za vodoopskrbu cijeloga područja (Ivaniček, 2015).

Otpadne vode, koloidne otopine tamne boje, formiraju se prodorom oborinskih voda kroz tijelo odlagališta ili nastaju biokemijskim procesima prilikom razgradnje otpada. Jedna od jednostavnijih metoda obrade otpadnih voda jest biološka metoda pročišćavanja, koja se koristi kako bi se smanjio sadržaj organske tvari i dušika. Postoji anaerobna i aerobna obrada, u kojima se javljaju procesi nitrifikacije i denitrifikacije amonijevog kationa. Osim biološke metode obrade otpadnih voda, koja se svrstava u konvencionalni pristup obrađivanja, postoje još i fizikalno-kemijske te napredne metode. Svako odlagalište otpada zahtijeva prilagođeni sustav za pročišćavanje otpadnih voda kako bi se postigli standardi za ispuštanje vode u sustav javne odvodnje ili u površinske vode (Buzdovačić, 2018).

Onečišćenje otpadnih voda može potjecati od različitih izvora i biti uzrokovano kemijskim, biološkim, fizikalnim i radiološkim čimbenicima (Hogan, 2014). U svrhu ispitivanja kakvoće otpadnih voda, provode se analize i mjerenja nekoliko ključnih parametara: biološka potrošnja kisika (BPK), kemijska potrošnja kisika (KPK), ukupni organski ugljik (TOC), nitrati, nitriti, amonijev kation, sulfati, fosfati te pH vrijednost. Ova mjerenja omogućuju praćenje kvalitete otpadnih voda, identifikaciju potencijalnih problema

i donošenje odluka o adekvatnim postupcima pročišćavanja kako bi se osigurala zaštita okoliša i zdravlja ljudi. Jedan od takvih postupaka jest SBR (engl. Sequence Batch Reactor) postupak obrade proćjedne vode koji je vrlo učinkovit za procese nitrifikacije i denitrifikacije budući da odstranjuje organske spojeve, amonijak i nitrata (Oreščanin, 2014).

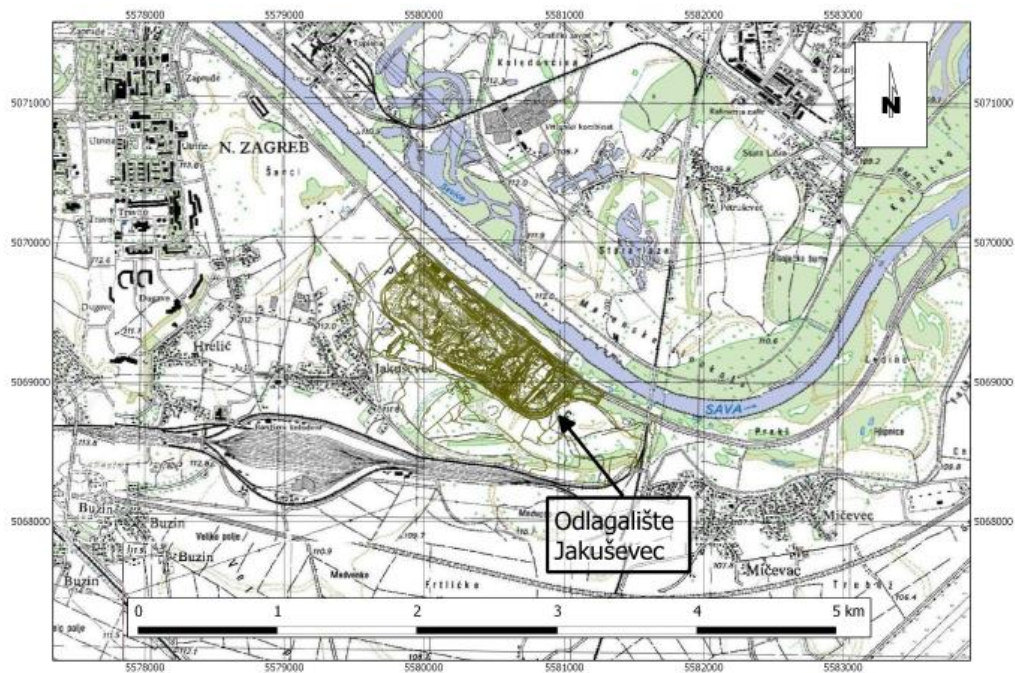
Cilj ovoga diplomskog rada je opisati utjecaj koncentracije mulja na brzinu nitrifikacije te odrediti volumen etanola koji treba dodati, u određenom suvišku, kako bi se postigla potpuna denitrifikacija, a tako i omogućilo uklanjanje amonijeovog kationa, nitrata i nitrita u otpadnim vodama, čime bi se smanjio negativan utjecaj na okoliš.

2. OPĆENITO O ODLAGALIŠTU

Odlagalište otpada, područje je trajnog skladištenje otpada na kojemu se, postupno i potpuno neutralizira, razgrađuje i mineralizira otpad pri čemu dolazi do manje ili više intenzivnih kemijskih, fizikalnih i mikrobioloških procesa razgradnje. Ti procesi rezultiraju oslobađanjem vodene pare, različitih plinova i topline. Intenzitet ovih procesa ovisi o različitim faktorima kao što su (Barčić i Ivančić, 2010):

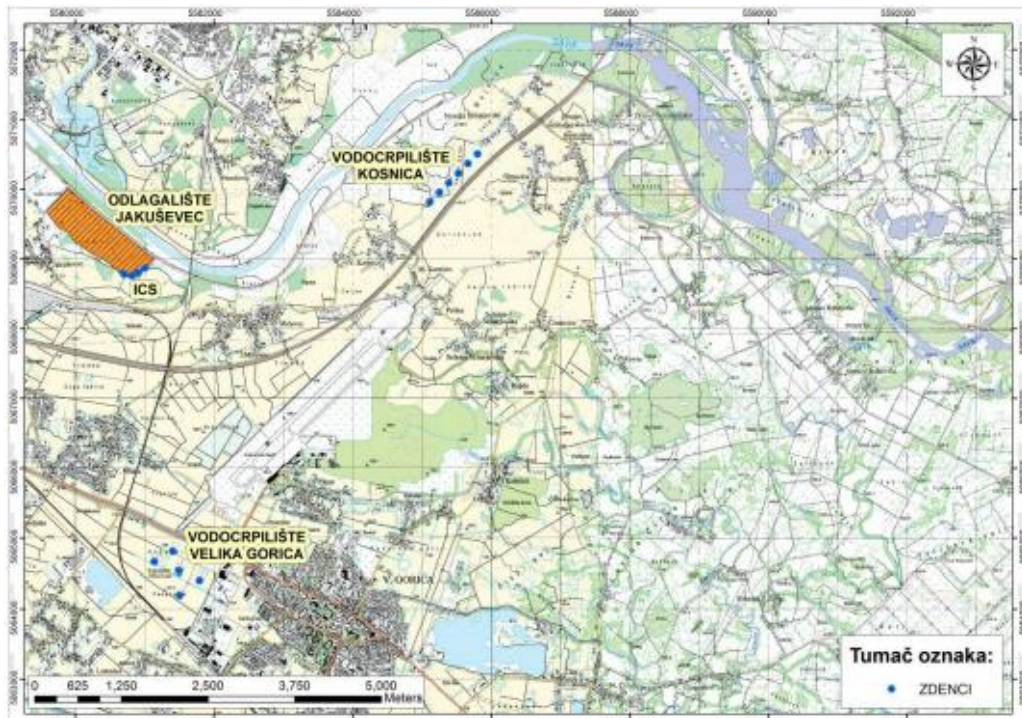
- sastav otpada,
- sadržaj vlage,
- udio i vrsta organskih tvari,
- način odlaganja otpada,
- konstrukcija odlagališta i
- meteorološki čimbenici.

Na odlagalištu Jakuševac-Prudinec (slika 2-1.) odlaže se komunalni, neopasni i industrijski otpad grada Zagreba i okolnih područja. Udaljenost od istoimenog naselja Jakuševac iznosi 400 metara, a od središta Zagreba je 5 kilometara zračne linije. Proteže se u smjeru sjeverozapad-jugoistok duž nasipa rijeke Save na dominantno ravničarskom terenu kojeg je, svojim tokom, formirala. Sa zapadne strane, područje je ograničeno naseljima Jakuševac i Dugave. Jugoistočna strana proteže se prema Turopolju i prekrivena je poljoprivrednim kulturama, livadama i pašnjacima, dok su šume i močvare prisutne na određenim dijelovima. Cjelokupni teren izgrađen je od kvartarnih naslaga rijeke Save.



Slika 2-1. Prostorni smještaj odlagališta otpada Jakuševac-Prudinec (Vasiljević, 2012)

Odlagalište otpada Jakuševac-Prudinec smješteno je na zagrebačkom vodonosniku koji predstavlja osnovu za vodoopskrbu grada Zagreba. U smjeru nizvodno od Jakuševca nalazi se crpilište Velika Gorica, koje je ključno za vodoopskrbu Grada Zagreba i Zagrebačke županije, te planirano crpilište Kosnica (slika 2-2.). U području Zagreba, glavni vodonosnik se sastoji od slojeva šljunka, pijeska, praha i glina. Hidrogeološki gledano, vodonosnik je kvalitetan, a hidraulička veza s rijekom Savom vrlo dobra. Prevladavaju umjereno kontinentalni klimatski uvjeti s gotovo ravnomjernom raspodjelom oborina tijekom svih godišnjih doba (Vasiljević, 2012).



Slika 2-2. Prostorni smještaj odlagališta otpada Jakuševac-Prudinec u odnosu na vodocrpilišta Kosnica i Velika Gorica (Vasiljević, 2012)

Odlagalište otpada Jakuševac-Prudinec zauzima površinu od 54 hektara koja je pravokutnog oblika, duljine 1365 metara i širine 390 metara. Opremljeno je nadzornim i zaštitnim sustavima, koje su ključne komponente svakog odlagališta otpada jer omogućuju neometano obavljanje osnovnih funkcija, a to su sanacija postojećeg otpada i odlaganje novog otpada bez negativnih utjecaja na okoliš i zdravlje ljudi. Nadzorni i zaštitni sustavi obuhvaćaju sljedeće komponente: temeljni brtveni sustav, postupak predobrade otpada, recikliranje građevinskog otpada, prikupljanje i obradu procjednih voda (ICS - Interventni crpni sustav) i oborinskih voda, sustav za upravljanje plinom te nadzor nepropusnosti temeljnog brtvenog sloja (Ivaniček 2015).

Na području grada Zagreba, odlagalište Jakuševac-Prudinec predstavljalo je jedan od najznačajnijih i najizazovnijih ekoloških problema. Prije nešto manje od 60 godina, na odlagalištu je započelo nekontrolirano odlaganje otpada zbog kojega postaje najveće neuređeno odlagalište otpada u jugoistočnoj Europi. Krajem 2003. godine završena je sanacija neuređenog odlagališta otpada i transformacija u uređeno sanitarno odlagalište kako bi se spriječilo daljnje onečišćenje podzemnih voda, zraka i tla na lokaciji (Barčić i Ivančić, 2010).

Pravilno projektiranje i izgradnja odlagališta ključni su za osiguranje najveće moguće sigurnosti u pogledu negativnog utjecaja na okoliš, pod uvjetom da su provedene sve

potrebne mjere u vezi s planiranjem, izvođenjem, eksploatacijom i uređenjem. Budući da su odlagališta otvoreni objekti, izložena su atmosferskim utjecajima te se prilikom njihove izgradnje nastoji minimalno narušiti prirodna ravnoteža u okolišu. Zato je važno poduzeti niz preventivnih mjera koje su povezane s vodnim problemima, kako za zaštitu od negativnih utjecaja, tako i za zaštitu voda od onečišćenja (Barčić i Ivančić, 2010).

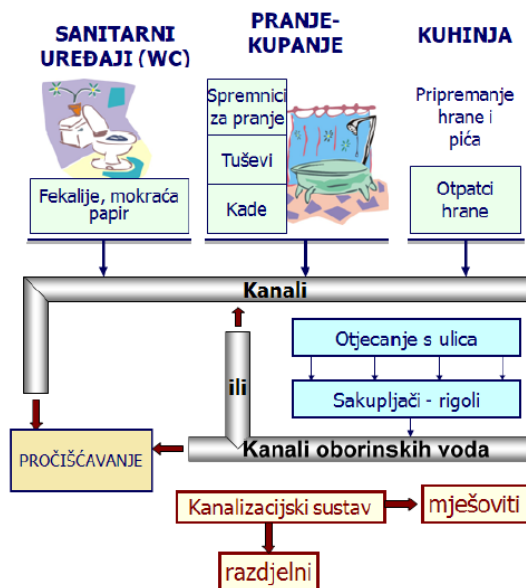
3. OTPADNE VODE

3.1. Podjela i kemijski sastav

Otpadne vode predstavljaju sve potencijalno onečišćene tehnološke, kućanske, oborinske i druge vode. One nastaju kao rezultat korištenja vode iz različitih vodoopskrbnih sustava u različite svrhe, što dovodi do promjene njihovih izvornih svojstava: fizikalnih, kemijskih i mikrobioloških. Otpadne vode također sudjeluju u hidrološkom ciklusu. Voda koja se koristi za opskrbu stanovništva prikuplja se putem vodoopskrbnog sustava, nakon čega se, preko kanalizacijskog sustava, šalje na pročišćavanje i vraća u prirodno okruženje (Perušina, 2010). Otpadne vode se, prema mjestu nastanka, dijele na (Štrkalj, 2014):

- kućanske,
- industrijske i
- oborinske.

Otpadne vode koje potječu iz kućanstava, ugostiteljskih objekata, škola, zdravstvenih ustanova, uslužnih i drugih neproizvodnih djelatnosti nazivaju se kućanskim otpadnim vodama (slika 3-1.). Ove vode se također nazivaju i „komunalne“, „fekalne“ ili „gradske“ vode. Njihovu kakvoću određuje način življenja, sustav opskrbe i odvodnje, kao i klimatski uvjeti. Glavna karakteristika kućanskih otpadnih voda je prisutnost biološki razgradivih tvari. S obzirom na stupanj biološke razgradnje, razlikuju se: svježa otpadna voda, odstajala voda i septička voda. Kod svježih otpadnih voda, biološka razgradnja nije se dogodila, za razliku od septičkih voda u kojima se biološka razgradivost odvija anaerobno. Kisik je odsutan u odstajalim vodama jer je potrošen tijekom biološke razgradnje otpadnih tvari. U septičkom sustavu, bakterije koje djeluju anaerobno razgrađuju organske tvari u otpadnim vodama. Ovaj proces proizvodi metan i druge plinove, te ostavlja talog u septičkom spremniku (Tomić, 2019).



Slika 3-1. Prikaz otpadnih voda iz kućanstva (Štrkalj, 2014)

Otpadna voda iz kućanstva je, zbog pojave otpadnih tvari u koloidnom i otopljenom obliku, često mutna. Što se tiče kemijskog sastava, većina tvari koje su otopljene u kućanskim otpadnim vodama su organske, uključujući bjelančevine (40-60%) i ugljikohidrate (25-50%) (Tedeschi, 1997). Također, sadrže više koncentracije mikroorganizama, posebno bakterija i virusa, kao i drugih patogenih mikroorganizama. Međutim, samo mali broj mikroorganizama u određenim uvjetima može izazvati bolesti (Tomić, 2019). U područjima gdje nisu adekvatno razvijeni kanalizacijski sustavi, dolazi do problema prilikom prikupljanja kućanskih otpadnih voda u septičke jame. U slučaju preusmjeravanja kućanskih otpadnih voda iz septičkih jama u uređaj za pročišćavanje otpadnih voda, važno je osigurati da njihov udio u kanalizacijskim vodama ne prelazi 1% kako bi se izbjegle visoke koncentracije otpadnih tvari (Tedeschi, 1997).

Industrijske otpadne vode (slika 3-2.) predstavljaju jedan od glavnih izvora onečišćenja voda jer mogu sadržavati sastojke poput teških metala, kiselina, lužina, nafte, masti i mineralnih ulja. Rezultat su upotrebe vode u tehnološkim procesima i proizvodnji energije. Postoje dvije temeljne grupe: biološke razgradive i biološki nerazgradive. Za vrijeme obrade, biološke razgradive industrijske otpadne vode mogu se miješati s kućanskim otpadnim vodama tj. moguća je odvodnja zajedničkom kanalizacijom. Sadrže organski otpad koji potječe iz kemijske industrije koja često koristi organske tvari za različite kemijske reakcije, što rezultira nastankom ovih otpadnih voda. Biološki nerazgradive industrijske otpadne vode mogu se miješati s kućanskim otpadnim vodama samo ako je tomu prethodila obrada. Potječu iz industrije čelika i ugljena te industrijskih pogona za površinsku obradu

metala. U takvim je vodama, prisutan značajan udio suspendiranih tvari koje se uklanjaju postupkom taloženja u kombinaciji s kemijskom flokuacijom, procesom koji potiče čestice na grupiranje, kako bi stvorile veće i teže čestice, koje se lakše mogu ukloniti iz vode. Rashladne vode su, također, dio industrijskih otpadnih voda te se koriste u brojnim industrijskim i energetskim procesima za reguliranje temperature određenih dijelova sustava (Tomić, 2019). Ukoliko se primijeti povećana koncentracija dušika u otpadnoj vodi, može se pretpostaviti da je to rezultat industrijskog utjecaja. Veća količina dušika obično ukazuje na prisutnost industrijskih aktivnosti koje koriste dušična gnojiva, kemikalije ili slične procese koji generiraju dušične spojeve (Perušina, 2010).



Slika 3-2. Prikaz industrijske otpadne vode

Prolaskom kroz atmosferu, oborinske vode otapaju plinove i apsorbiraju različite nečistoće, što ih čini značajnim izvorom onečišćenja vode u prirodi. U proteklih 60 godina, primijećen je porast učestalosti oborina sa smanjenom pH-vrijednošću, što se naziva "kiselim kišama". Na tlu se, kisela kiša, obično neutralizira s prisutnošću kationa poput kalcija, aluminija i magnezija. Međutim, u slivovima gdje nema dovoljno mogućnosti za neutralizaciju, može se javiti pojava zakiseljavanja prirodnih voda (Tedeschi, 1997). Oborinske vode uključuju i otpadne vode koje proizlaze iz navodnjavanja. Višak vode koji se generira tijekom oborina ili korištenja sustava za navodnjavanje na poljoprivrednom zemljištu, prodire u dubinu i infiltrira u podzemne vode ili otječe prema obližnjim površinskim vodama. Oborinske vode, koje ispiru poljoprivredne površine, mogu sadržavati neprozračene pesticide (insekticide, herbicide i fungicide), hranjive soli i značajne količine raspršenih tvari zbog sve veće uporabe mineralnih gnojiva i pesticida. U urbanim sredinama, oborinska otpadna voda najviše ovisi o faktorima poput intenziteta i vrste prometa, industriji, sušnim razdobljima, trajanju i količini kiše te drugim sličnim čimbenicima (Tomić, 2019).

Problematika gospodarenja otpadom vezana je i za pojavu procjednih voda. Procjedne vode se definiraju kao otpadne vode koje su onečišćene uslijed biokemijskih procesa i sadržaja otpada, kao i infiltracije oborina kroz odlaganje otpada tj. nastaju kada unutarnji sadržaj vlage u otpadu premaši kapacitet vezanja vlage i izlazi izvan tijela odlagališta otpada. Predstavljaju kombinaciju visoko koncentriranih organskih i anorganskih tvari, huminskih i fulvinskih kiselina, teških metala, anorganskih soli i raznih drugih štetnih tvari koje mogu imati izrazito toksičan učinak (Tolić et al., 2016).

Različita odlagališta mogu imati značajno različite količine procjednih voda, a ta varijacija ovisi o sljedećim čimbenicima:

- svojstvima otpada (posebno primarni sadržaj vlage),
- klimatskim osobinama lokacije odlagališta,
- hidrološkim i hidrogeološkim karakteristikama terena,
- razini uređenosti odlagališta i
- načinu zbrinjavanja otpada.

Procjedne vode imaju neugodan miris i visoku vodljivost, koja može ukazivati na prisutnost soli ili iona iz industrijskog otpada ili prirodne geološke formacije. Osim toga, sadrže i visok udio organskih tvari. Također, karakterizira ih visoka koncentracija amonijevog kationa zbog razgradnje proteina u tijelu odlagališta otpada, kao i povišene razine teških metala. S obzirom na složenost njihovog sastava, procjedne vode su izazovne za obradu, a za postizanje propisane kakvoće izlaznog efluenta, potrebno je primijeniti kombinaciju metoda obrade (Buzdovačić, 2018).

3.2. Onečišćenje otpadnih voda

Onečišćenje voda može biti uzrokovano kemijskim, biološkim, fizikalnim i radiološkim faktorima. Ova onečišćenja imaju ozbiljne posljedice na ekosustav: izumiranje vrsta, smanjenje biološke raznolikosti te gubitak djelotvornosti ekosustava. Smatra se da se onečišćenje voda može dogoditi i zbog prirodnih uzroka poput erozije potaknute obilnim oborinama, vulkanskih erupcija i cvjetanja algi. Međutim, mikroorganizmi, koji uzrokuju bolesti, predstavljaju jedan od glavnih izvora onečišćenja vode budući da su posljedica ljudskog utjecaja na okoliš (Hogan, 2014).

Do kemijskog onečišćenja procjednih voda dolazi radi pojave određenih iona, atoma ili molekula kojih ili ima u malim koncentracijama u prirodnim vodama ili izostaju potpuno. S obzirom na podrijetlo, dijeli se na:

- anorgansko onečišćenje koje proizlazi iz miješanja s industrijskim, rudničkim ili drugim otpadnim vodama koje u svom sastavu imaju razne kiseline, lužine, otopine soli, pesticide, gnojiva te kemijske elemente poput arsena, kroma, bakra, žive i sl;
- i organsko onečišćenje uzrokovano otpadom koji potječe iz domaćinstva ili industrije: ugljikohidrati, masti, sapuni, proteini, amidi, aminokiseline i naftni derivati (Jurac, 2009).

Pojava virusa, patogenih bakterija, kvasaca i sličnih mikroorganizama, koji mogu imati negativan učinak na zdravlje ljudi, predstavlja biološko onečišćenje otpadnih voda. Ono ima tendenciju akumuliranja u površinskim vodama, za razliku od podzemnih voda gdje se, zbog filtracije kroz porozne stijene, smanjuje prisutnost mikroorganizama. Mikroorganizmi su obično zadržani ili uklonjeni tijekom tog filtracijskog procesa, što čini podzemne vode manje osjetljivima na biološko onečišćenje u usporedbi s površinskim vodama (Mayer, 2004).

Fizikalno onečišćenje otpadnih voda rezultira nepoželjnim promjenama u njihovim fizikalnim svojstvima. Ono se manifestira kao povećana količina raspršenih tvari, pojava mutnoće, promjena boje, okusa, mirisa i povećanje temperature vode. Veća koncentracija dispergiranih ili suspendiranih tvari te mjehurića plina u vodi upućuje na prisutnost otpadnih voda iz urbanih područja, poljoprivrede, industrije i ostalih ljudskih djelatnosti te pridonosi zamućenju i tako ju čine neprikladnom za vodoopskrbu ili druge svrhe za koje se koristi čista voda. Na promjenu mirisa i okusa utječe razgradnja organskih tvari, prisutnost fenola i naftnih proizvoda, otopljenih soli poput klorida i sulfata te otopljenih plinova kao što je sumporovodik. U slučaju da ispuštanju značajnijih količina rashladnih voda iz industrijskih postrojenja nije prethodio proces hlađenja, dolazi do povećavanja temperature prirodnih voda (Tedeschi, 1997).

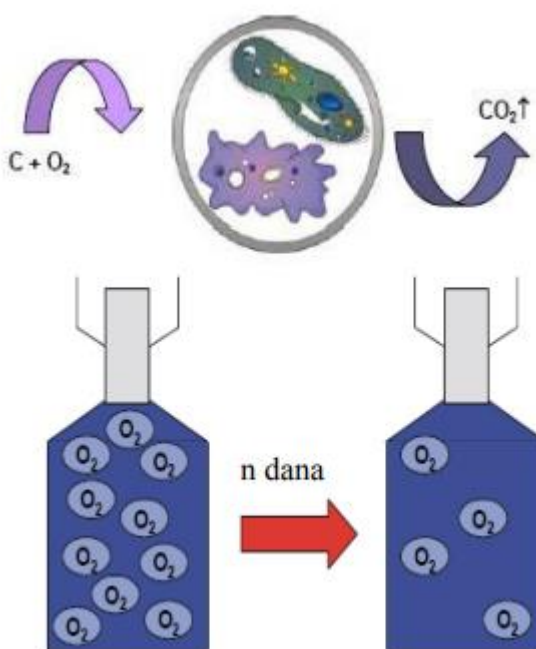
Prilikom dodira podzemnih voda s prirodnim ili umjetnim radioaktivnim elementima javlja se radiološko onečišćenje otpadnih voda. U prirodne izvore radiološkog onečišćenja ubrajaju se svi radioaktivni elementi koji su prisutni u litosferi te kozmičko zračenje. U umjetne se najčešće svrstavaju otpadne vode iz nuklearnih elektrana i svih sličnih postrojenja koja koriste radioaktivne tvari (Mayer, 2004).

3.3. Indikatori onečišćenja

U svrhu ispitivanja kakvoće i izražavanja ukupnog onečišćenja otpadnih voda mjere se slijedeće vrijednosti: biološka potrošnja kisika (BPK), kemijska potrošnja kisika

(KPK), ukupni organski ugljik (TOC), nitrati, nitriti, amonijev kation, sulfati, fosfati te pH vrijednost (Perušina, 2010).

Biokemijska potrošnja kisika (BPK) (slika 3-3.) predstavlja ukupnu količinu kisika koja je potrebna kako bi se, organska tvar, potpuno razgradila (Glancer-Šoljan et al., 2002). Za određivanje se koristi kivetni test koji je ovisan o dvije veličine: temperaturi i vremenu. U prirodi se razgradnja vrši brže što je temperatura veća, no kod mikrobiološkog rada postoji optimalna temperatura, a ona iznosi 20-40°C. Uglavnom se, ovaj test, određuje kod stalne temperature 20°C u trajanju od 5 dana pa se zbog toga, kivetni test označava kao BPK₅-20 (Balzer, 1957). Test se provodi u hermetički zatvorenoj posudi, kao što je Winklerova boca, u kojoj je odsutan zrak. Osim upotrebom Winklerove boce, vrijednost BPK-a se može odrediti i pomoću kisikove elektrode ili manometarske metode. Uzeti uzorak otpadne vode mora se razrijediti destiliranom vodom obogaćenom otopljenim kisikom s ciljem smanjenja koncentracije mikroorganizama. U suprotnom, test ne bi bio mjerodavan jer bi veliki broj mikroorganizama uzrokovao brzu potrošnju kisika. Dobivena koncentracija izražava se u miligramima kisika po litri otpadne vode (mg O₂/L) (Glancer-Šoljan et al., 2002).



Slika 3-3. Promjena koncentracije kisika tijekom procesa aerobne biološke razgradnje organske tvari (Perić et al., 2012)

Prema važećem *Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda* (NN 26/2020), na izlazu iz postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda, koncentracija BPK₅

ne smije prelaziti vrijednost od 250 mg O₂/L (tablica 3-1.). Osim BPK₅ vrijednosti, u tablici su prikazane i dopuštene koncentracije za: nitrati, nitrite, KPK i ukupni organski ugljik (TOC). Granične vrijednosti za nitrati u otpadnim vodama variraju ovisno o zakonodavstvu, regulativama i lokalnim uvjetima.

Tablica 3-1. Granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u otpadnim vodama (Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, NN 26/2020)

Parametri	Jedinica	Granična vrijednost
BPK ₅	mg O ₂ /L	250
Nitrati	mg/L	/
Nitriti	mg/L	10
KPK	mg O ₂ /L	700
TOC	mg/L	50

Kemijska potrošnja kisika (KPK) predstavlja masenu koncentraciju kisika koja je potrebna za oksidaciju tvari koje su otopljene i suspendirane u jednoj litri vode u određenim uvjetima (mg O₂ / L). Metoda se temelji na kvantifikaciji količine kisika koja će biti potrošena za oksidaciju određenih tvari u vodi (Tušar, 2009). U slučaju otpadnih voda, koje su teško biorazgradive, KPK vrijednost je obično pouzdaniji pokazatelj onečišćenja u usporedbi s BPK₅ vrijednošću te je obično oko 2,5 puta veća od BPK₅ vrijednosti (Glancer-Šoljan et al., 2002). Za analizu KPK potrebno je provesti test čiji se rezultati dobiju za dva sata. Reagens koji se sastoji od kalijevog dikromata, živinog (II) sulfata i srebrovog sulfata pripremljen je u odgovarajućim kivetama koje su zatvorene. Uz to, uzorak otpadne vode također je odmjeren i stavlja se u kivete. Kivete se zatim smještaju u KPK-reaktor (Hachov reaktor) (slika 3-4.) te se provodi proces kuhanja pri temperaturi od 150 °C tijekom 2 sata (Ptiček Siročić et al., 2015). Biološka razgradivost sastojaka otpadne vode može se prikazati omjerom između BPK i KPK vrijednosti (Glancer-Šoljan et al., 2002).



Slika 3-4. Hachov reaktor za određivanje KPK

Ukupni organski ugljik (engl. *Total Organic Carbon*) označava prisutnost organskih sastojaka u otpadnoj vodi. Predstavlja razliku između ukupnog organskog ugljika, koji dolazi iz živih organizama zajedno s vodikom, kisikom, dušikom i sumporom kako bi formirao organske spojeve, i anorganskog ugljika koji se odnosi na neorganske spojeve koji sadrže ugljik, ali nisu povezani s biološkim sustavima. Koristan je za niskoonečišćene otpadne vode u kojima nije moguće precizno izmjeriti vrijednost kemijske potrošnje kisika (KPK). Da bi se odredila koncentracija organskih tvari u uzorku otpadne vode, provodi se proces zagrijavanja određene količine uzorka u pećima na temperaturi od 900 °C. Tijekom ovog procesa, organski ugljik, prisutan u uzorku, katalitički se oksidira i pretvara u CO₂. Koncentracija CO₂ u uzorku može se mjeriti pomoću infracrvenog spektrofotometra. Neke organske tvari u uzorku ne prolaze kroz potpunu oksidaciju, što rezultira nižim dobivenim vrijednostima koncentracije organskih tvari u usporedbi s njihovom stvarnom koncentracijom u uzorku (Glancer-Šoljan et al., 2002).

4. METODE OBRADNE PROCJEDNIH VODA

Glavni cilj procesa obrade otpadnih voda, općenito, je smanjiti onečišćenje do te razine da ispuštanje pročišćene otpadne vode u prijemnike ne predstavlja prijetnju za zdravlje ljudi niti dovodi do negativnih promjena u ekosustavu. Kroz proces, vrši se separacija čvrstih tvari od tekućine, razdvajanje kapljevina od vode i uklanjanje plinova iz vode. Osim toga, otopljeni ili raspršeni materijali prelaze u oblik kapljevina ili plinova, a broj mikroorganizama koji mogu uzrokovati bolesti se smanjuje. Određivanje potrebnog stupnja pročišćavanja otpadnih voda ovisi o karakteristikama samih otpadnih voda i prijemnika, namjeni prijemnika te sposobnosti vode za samopročišćavanje. To se odvija kroz procese difuzije kada se neka onečišćenja mogu prirodno razrijediti, filtracije prilikom koje mnoge čestice ostaju zarobljene u tlu ili sedimentima čime se smanjuje njihova prisutnost u vodi, fotokemije gdje se uz pomoć sunčeve svjetlosti može potaknuti razgradnja organskih tvari te kroz proces mikrobiološke aktivnosti. Također, samopročišćavanje vode ovisi o vrsti onečišćenja, koncentraciji onečišćivača, temperaturi, pH vrijednosti vode i prisutnosti prirodnih mikroorganizama. Za utvrđivanje potrebnog stupnja pročišćavanja otpadnih voda analiziraju se faktori kao što su količina suspendiranih tvari, prihvatljive razine biokemijske potrošnje kisika (BPK), bakteriološko stanje, temperatura vode i prisutnost drugih štetnih tvari (Tomić, 2019).

Procesi obrade procjednih voda, s odlagališta otpada, mogu se klasificirati u dvije kategorije: konvencionalne metode i napredne metode. Konvencionalne metode obuhvaćaju biološku obradu, fizikalno-kemijsku obradu, adsorpciju i stripiranje, a napredne metode, s druge strane, obuhvaćaju kemijsku oksidaciju, sadržavajući napredne oksidacijske procese, membranske tehnologije i elektrokemijsku obradu (Buzdovačić, 2018).

4.1. Fizikalno-kemijske metode obrade procjednih voda

Primjenom fizikalno-kemijske metode obrade, eliminiraju se različite štetne tvari prisutne u procjednim vodama. Metoda obuhvaća upotrebu prikladnih kemijskih sredstava koja potiču taloženje ili omogućuju odvajanje onečišćivača putem flotacije, flokulacije ili adsorpcije. Flotacija je proces separacije hidrofobnih čvrstih tvari od hidrofilnih pomoću zračnih mjehurića. Kroz suspenziju, u kojoj se nalaze sredstva za olakšano stvaranje pjenaste mase, provodi se zrak, stvarajući mjehuriće koji se vežu za hidrofobne tvari i izdižu ih na površinu (Buzdovačić, 2018). Procesi koji se zasnivaju na

električnim svojstvima koloidnih suspenzija su koagulacija i flokulacija. Ovi procesi rezultiraju poremećajem dvostrukog sloja i zeta potencijala između površine flokule i okolne tekuće faze. Cilj koagulacije je, destabilizirati naboje koloidnih čestica, dok je flokulacija proces u kojem se čestice međusobno privlače slabim silama ili se povezuju u flokule putem adsorbiranih molekula flokulanta koje su makromolekularne prirode (Mikić, 2012). Adsorpcija se odnosi na sposobnost određene čvrste tvari (adsorbensa) da na svojoj površini veže (adsorbira) molekule plinova ili otopljene tvari iz otopina (adsorbata), stvarajući sloj adsorbata. Primjena adsorpcije u procesu obrade vode omogućuje odstranjivanje različitih organskih onečišćivača, posebno onih koji su perzistentni, toksični i biološki nerazgradivi, kao i neželjenih tvari s mirisom i bojom (Oreščanin, 2014). Još jedan postupak koji se redovito koristi je kemijsko taloženje kojim se, iz procjednih voda, uklanjaju bionerazgradivi organski spojevi i teški metali. Za vrijeme tog procesa, u otopini dolazi do prijelaza otopljenih iona u čvrstu fazu preko kemijske reakcije (Buzdovačić, 2018).

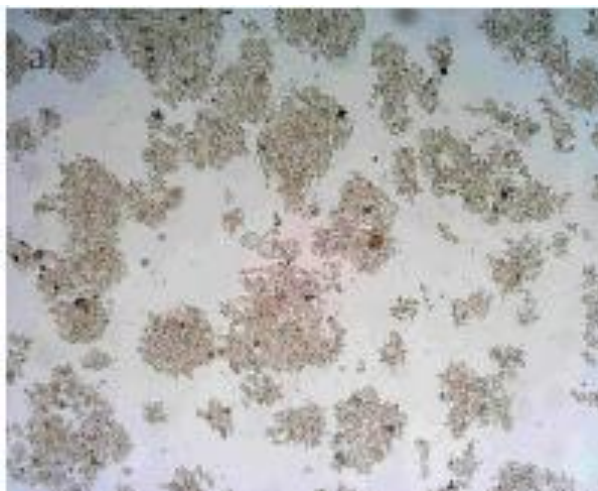
4.2. Biološke metode obrade procjednih voda

Biološka obrada se primjenjuje s ciljem smanjenja koncentracije organskih tvari i dušika u procjednoj vodi. Oslanja se na mikroorganizme koji razlažu nepoželjne tvari i spojeve u biomasu i plin. Riječ je o vrlo jednostavnoj metodi koja se uglavnom koristi za tretiranje procjednih voda s visokim BPK indeksom (Oreščanin, 2014). Općenito, kako bi se uklonile organske tvari iz procjedne vode putem ove metode, podrazumijevaju se tri reakcije: oksidacija, formiranje mikrobne biomase i unutarnje disanje koje se odvija unutar stanica organizma (Chuehtai i Ahmed, 1991) pa se cjelokupna reakcija može izraziti na slijedeći način (Mušić, 2012):

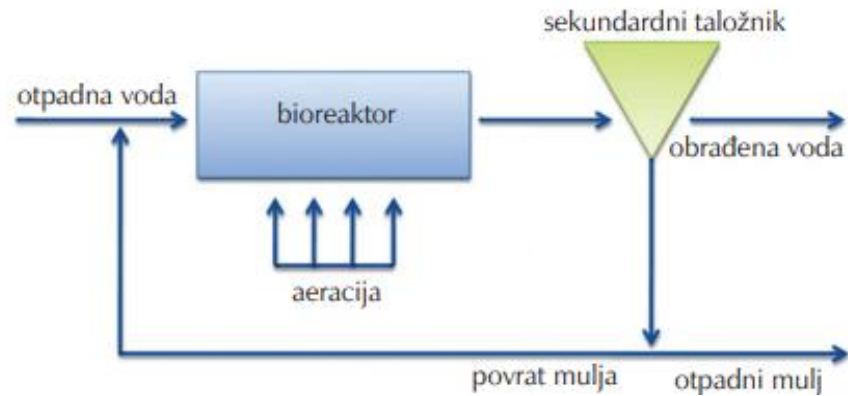
organske tvari + O₂ + mikroorganizmi → produkti + CO₂ + H₂O + mikrobna biomasa.

Biološka obrada dijeli se na metode koje zahtijevaju prisutnost kisika (aerobne) i metode koje se provode u odsustvu kisika (anaerobne). Procesom aerobne obrade procjednih voda dolazi do smanjenja biorazgradivih organskih tvari i nitrifikacije amonijevog kationa. Nitrifikacija je proces pretvorbe amonijevog kationa u nitrite, a zatim u nitrate, uz djelovanje dušičnih bakterija. Amonijev kation u procjednim vodama, posljedica je hidrolize otopljenih bjelančevina i aminokiselina. Nakon nitrifikacije javlja se denitrifikacija, proces koji reducira nitratni dušik do plinovitog oblika dušika koji se ispušta u atmosferu (Oreščanin, 2014).

Proces obrade aktivnim muljem pripada skupini bioloških metoda pročišćavanja otpadnih voda koje se izvode u oksidativnim uvjetima i predstavlja najčešće korišten postupak obrade otpadnih voda. Proces uklanjanja organskih tvari odvija se aerobnim mikroorganizama koji se nalaze unutar grudice (agregata mikroorganizama i suspendiranih tvari koji se formira kao rezultat njihovog međusobnog povezivanja u veće ili manje strukture unutar sustava aktivnog mulja) ili na površini aktivnog mulja (slika 4-1.). Princip djelovanja je takav da mikroorganizmi, uglavnom bakterije, u prisutnosti kisika koriste svoj metabolizam i enzimske procese kako bi razgradili otopljene komponente u otpadnoj vodi, koje im služe kao izvor energije i nutrijenata. Procesom aeracije suspenzije aktivnog mulja i otpadne vode u bioreaktoru (slika 4-2.) omogućava se razmjena supstrata i produkata metabolizma i osigurava potrebna količina kisika za održavanje životne aktivnosti mikroorganizama. U sekundarnom taložniku provodi se razdvajanje čvrste faze (aktivnog mulja) od pročišćenog izlaznog toka. Dio aktivnog mulja se ponovno vraća u proces gdje djeluje kao aktivator biološkog procesa, dok se drugi dio otpadnog mulja dalje obrađuje posebnim postupcima. U aeracijskom bazenu nužno je osigurati optimalne životne uvjete, kako abiotičke tako i biotičke s ciljem rasta i razvoja aktivnog mulja. Na aktivnost mikroorganizama utječu: sastav otpadnih voda, temperatura, vrsta organskih tvari, koncentracija otopljenog kisika i toksičnih tvari u otpadnim vodama te pH vrijednost (Vuković Dumanovac, 2021).



Slika 4-1. Mikrofotografija grudica aktivnog mulja (Vuković Dumanovac, 2021)



Slika 4-2. Proces obrade otpadne vode aktivnim muljem (Vuković Dumanovac, 2021)

4.3. Napredne metode obrade procjednih voda

S porastom zahtjeva za visokom kvalitetom obrađene vode prije ispuštanja u prirodne prijemnike, konvencionalne metode obrade više nisu dovoljne kako bi se postigla potrebna razina pročišćavanja (posebno kod procjednih voda starijih odlagališta koje se teže razgrađuju) pa su zbog toga razvijene napredne metode obrade procjednih voda. Tu se ubrajaju:

- membranske metode (mikro-, nano-, ultrafiltracija i reverzna osmoza),
- elektrokemijske metode (elektrokoagulacija, elektroflotacija, elektrooksidacija i elektroredukcija) te
- permeabilna reaktivna barijera (PRB).

Mikrofiltracija (MF) se koristi za predobradu procjedne vode u svrhu izdvajanja suspendirane tvari i koloidnih čestica prije završne obrade nekom drugom membranskom metodom ili kombinirano s kemijskom obradom. Ultrafiltracija (UF) ima visoku učinkovitost u eliminaciji makromolekula, a njezina uspješnost ovisi o vrsti upotrijebljenog membranskog materijala. Budući da se metodom uklanjaju i molekule veće molekulske mase, često se primjenjuje kao prefiltracija prije provođenja reverzne osmoze. Nanofiltracija (NF) omogućuje postizanje visoke razine uklanjanja organskih, anorganskih i mikrobioloških onečišćenja. No, od svih membranskih metoda, najdjelotvornija je reverzna osmoza koja odstranjuje anorganske tvari i ostale nečistoće iz procjednih voda. Unatoč tome, primarni nedostatak membranskih tehnologija leži u potrebi za predtretmanom, mogućim začepljenjima i velikim utrošcima energije radi visokih tlakova, što dodatno povećava troškove obrade (Oreščanin, 2014).

Elektrokemijske metode, kojima se uklanja anorgansko, organsko i mikrobiološko onečišćenje zastupljeno u vodi, obuhvaćaju korištenje električnog polja koje se stvara korištenjem jednog ili više setova elektroda, sa ili bez polupropusnih membrana ili dodatnih elektrolita. Primjenom elektrokoagulacije i elektroflotacije uklanjaju se huminske kiseline i čestice u suspenziji, čime se smanjuje mutnoća procjedne vode. Osim toga, moguće je ukloniti i teške metale, fosfate i fluoridae. Elektrooksidacija se koristi za oksidaciju teško razgradivih organskih tvari male molekulske mase (npr. fulvinske kiseline), kao i za oksidaciju amonijevog kationa. S druge strane, elektoredukcija se primjenjuje za uklanjanje nitrata, nitrita i, ako je potrebno, prisutnog iona Cr^{6+} (Oreščanin, 2014).

Permeabilna reaktivna barijera (PRB) predstavlja vodopropusnu barijeru, koja je postavljena ispod površine tla tako da je okomita na smjer kretanja procjedne vode kako bi uklonila onečišćujuće tvari iz procjedne vode. Materijal unutar barijere ili zadržava onečišćujuće kemijske tvari ili ih aktivno transformira i razgrađuje u sigurne i manje štetne tvari. Ono što ovoj metodi daje veću prednost, u odnosu na membranske i elektrokemijske metode, jest niska potrošnja energije i mogućnost obrade različitih prisutnih tvari. Međutim, veliki problem PRB je dugo trajanje samog procesa s obzirom na ostale metode, kao i potreba za obnovom materijala unutar barijere nakon što prikupi značajnu količinu onečišćujućih tvari (Krešić et al., 2006).

5. BIOLOŠKO UKLANJANJE DUŠIKA

U posljednjim desetljećima, bilježi se povećana kontaminacija vodnih tijela dušikom, a istovremeno raste globalna svijest o problemu onečišćenja, što je rezultiralo pooštavanjem zakonskih propisa u vezi s ovom problematikom (Grgas et al., 2021). Dušik se u otpadnim vodama pojavljuje u obliku amonijevog kationa, nitrata i nitrita. Biološki procesi uklanjanja dušika uključuju nitrifikaciju, tj. oksidaciju amonijevog kationa do nitrita, te denitrifikaciju, koja reducira nitrite do plinovitog dušika (Tomić, 2019).

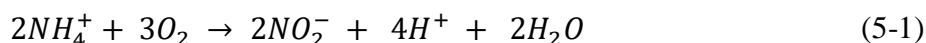
5.1. Nitrifikacija

Nitrifikacija je aerobni dvostupanjski postupak obrade, tijekom kojeg se vrši oksidacija amonijevog kationa u nitrat preko nitrita. U otpadnoj vodi, ugljikov dioksid i amonijev kation nastaju putem hidrolize složenih organskih sastojaka, poput bjelancevina ili aminokiselina otopljenih u vodi. Također, amonijev kation može nastati kao rezultat endogene respiracije stanične biomase. Zbog velikog utjecaja amonijevog kationa na koncentracije otopljenog kisika, razinu hranjivih tvari, koja može imati ozbiljne posljedice na ekosustave vodotoka zbog čega proizlazi potreba za njegovim uklanjanjem iz otpadnih voda. Ovaj ciklus doprinosi održavanju ravnoteže dušika u okolišu i osigurava da taj, vitalni element, bude dostupan svim organizmima u ekosustavima (Mušić, 2012).

Nitrifikaciju provode mikroorganizmi (najčešće bakterije) na autotrofan, heterotrofan ili miksotrofan način. Glavna razlika je u načinu dobivanja energije koju mikroorganizmi upotrebljavaju za rast i razmnožavanje. Postoje dvije vrste bakterija:

- nitrificirajuće bakterije *Nitrosomonas*, koje preko oksidacije amonijevog kationa do nitrita dobivaju energiju potrebnu za rast i razmnožavanje (amonijak oksidirajuće bakterije) i
- *Nitrobacter* koje energiju ostvaruju procesom oksidacije nitrita do nitrata (nitrit oksidirajuće bakterije).

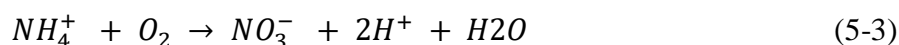
Njihovo djelovanje može se prikazati kemijskim reakcijama. U prvom dijelu nitrifikacije dolazi do oksidacije amonijevog kationa u nitrit i taj proces izvode prethodno spomenute *Nitrosomonas* bakterije:



Dok druga reakcija prikazuje oksidaciju nitrita do nitrata uz pomoć *Nitrobacteria*:



Stoga, ukupna kemijska reakcija koja predstavlja nitrifikaciju tj. oksidaciju amonijevog kationa do nitrata, oblika dušika koje biljke mogu koristiti za rast je:



Čimbenici poput kakvoće otpadne vode, temperature (između 25-30°C), pH vrijednosti okoliša (optimalan iznos vrijednosti oko 7,2), koncentracije otopljenog kisika (3-7 mg O₂/l) te vrste mikroorganizama, mogu značajno utjecati na brzinu i učinkovitost nitrifikacije u okolišu te zato igraju ključnu ulogu u održavanju ravnoteže ciklusa dušika. Nitrifikacija nije pretjerano osjetljiva na visoke koncentracije otopljenog kisika, ali niske koncentracije otopljenog kisika (ispod 3 mg) značajno smanjuju stopu nitrifikacije (Mušić, 2012).

5.2. Denitrifikacija

Denitrifikacija je biološki proces koji reducira jedan ili oba iona dušikovih oksida (NO₃⁻ ili NO₂⁻) do plinovitih oksida (NO ili N₂O), a potom do plinovitog dušika (N₂). Izvodi se u anaerobnim ili anoksičnim uvjetima, uz prisutnost nitrata, pomoću bakterija iz raznih rodova: *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Moraxella*, *Thiobacillus* i *Klebsiella*.

U toj miješanoj bakterijskoj populaciji, prisutna su dva različita bakterijska fenotipa koja mogu utjecati na ravnotežu nitrata i nitrita:

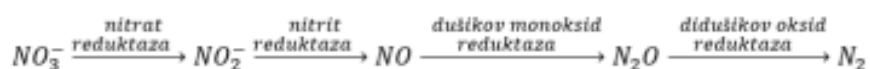
- nitrat-respirirajuće bakterije koje mogu reducirati nitrat, ali ne mogu reducirati nitrit i
- prave denitrificirajuće bakterije koje su sposobne reducirati kako nitrat, tako i nitrit do plinovitog dušika (Szekeres et al., 2002; Glass i Silversten, 1998).

Glavna svrha denitrifikacije je biološko uklanjanje nitrata. Da bi se to postiglo, ključno je osigurati dovoljno izvora ugljika koji će služiti kao elektronski donator u reakciji uklanjanja nitrata, a ti izvori su sljedeći:

- tvari organskog podrijetla otopljene u otpadnoj vodi,
- organski spojevi koji se formiraju kao nusprodukti razgradnje unutar samih mikroorganizama i
- spojevi koji se svjesno dodaju u vodni sustav ili otpadnu vodu s određenim ciljem ili svrhom, npr. acetat (Mušić, 2012).

Osim toga, nitrati se učinkovito uklanjaju dodavanjem egzogenog izvora ugljika, kao što su metanol, etanol, octena kiselina i drugi slični spojevi. Ako nema dovoljno raspoloživog ugljika, protok elektrona ne može osigurati dovoljno energije za stanični rast, čime se narušava proces denitrifikacije (Grgas et al., 2021).

Denitrifikacija se provodi u četiri koraka (slika 5-1.) Nitrat (NO_3^-) reducira se preko nitrita (NO_2^-), dušikovog monoksida (NO) i didušikovog oksida (N_2O) do molekularnog dušika (N_2). U ovom procesu, organski ugljik djeluje kao donor elektrona koji se oksidira kako bi se omogućila redukcija dušikovih spojeva (Metcalf et al., 2003; Gerardi, 2002).



Slika 5-1. Prikaz četiri mikrobne reduktaze u procesu denitrifikacije (Grgas et al., 2021)

Brzina denitrifikacije ovisi o nekoliko čimbenika: koncentraciji, vrsti i aktivnosti mikroorganizama, koncentraciji nitrata te dostupnosti topivog organskog ugljika (Lu et al., 2014; Cherchi et al., 2009).

5.3. Uklanjanje dušika nitrifikacijom i denitrifikacijom

Nitrifikacija i denitrifikacija su dva različita biološka procesa u kojima se, obradom otpadnih voda, upravlja s koncentracijom nitrata i nitrita. Nitrifikacija zahtijeva prisutnost kisika jer u tom procesu bakterije oksidiraju amonijev kation u nitrat. S druge strane, denitrifikacija ne zahtijeva kisik jer bakterije reduciraju nitrate i nitrite u plinoviti dušik. Budući da su ova dva procesa različiti u svojim potrebama za kisikom, jasno je da bi trebali biti odvojeni prostorno ili vremenski radi veće učinkovitosti. Stoga se nitrifikacija i denitrifikacija provode na različite načine, odvojeno, kako bi se postigla željena obrada otpadnih voda. Postoji nekoliko načina kako se može postići odvajanje nitrifikacije i denitrifikacije u obradi otpadnih voda (Mušić, 2012):

- naizmjeničnim uključivanjem i isključivanjem aeracije u istom reaktoru kako bi se stvorili aerobni i anaerobni uvjeti,
- upotrebom dva odvojena reaktora, pri čemu je jedan reaktor aeriran, a drugi nije, što omogućuje razdvajanje nitrifikacije i denitrifikacije u različitim spremnicima te
- korištenjem reaktora tipa Carousel za stvaranje aerobnih i anaerobnih uvjeta u istom reaktoru. Carousel reaktor ima čepoliki tok, gdje se aeracija

primjenjuje samo u jednom dijelu reaktora, što omogućuje stvaranje odvojenih uvjeta za nitrifikaciju i denitrifikaciju u istom spremniku.

6. SBR REAKTOR

Iz sabirnog bazena s odlagališta otpada, otpadne vode se preusmjeravaju u postrojenje za pročišćavanje, gdje se provodi SBR (engl. Sequence Batch Reactor) postupak čišćenja. SBR je diskontinuirani postupak obrade, koji se odvija u jednom bioreaktoru, a pojedini stupnjevi obrade se izvode zasebno. Idealan je za procese nitrifikacije i denitrifikacije jer pruža operacijski režim koji omogućuje istodobnu oksidaciju organskog ugljika i nitrifikaciju. Ovaj pristup pruža učinkovitu i sveobuhvatnu obradu otpadnih voda, pri čemu se uklanjaju organske tvari i dušični spojevi, poput amonijevog kationa i nitrata, što rezultira pročišćenom izlaznom vodom (Oreščanin, 2014).

Iako se otpadna voda prikuplja tijekom određenog vremenskog razdoblja i pohranjuje u spremnike ili reaktore, kontinuirani dotok otpadne vode zahtijeva upotrebu više SBR-uređaja kako bi se omogućile različite faze obrade (Poltak, 2005). Kroz paralelno postavljanje više SBR-uređaja, omogućuje se modularno izgrađivanje postrojenja za obradu otpadne vode, što osigurava prilagodbu na promjenjive uvjete opterećenja. Zahvaljujući tome, postiže se učinkovito rješavanje izmjeničnih i naknadnih opterećenja (Mušić, 2014).

6.1. Konfiguracija SBR reaktora

Konfiguracija SBR reaktora odnosi se na diskontinuirani postupak obrade otpadnih voda u jednom biološkom reaktoru. Ovaj reaktor omogućuje provođenje različitih stupnjeva obrade u pojedinačnim ciklusima, što ga čini pogodnim za nitrifikaciju i denitrifikaciju otpadnih voda te obuhvaća sljedeće elemente:

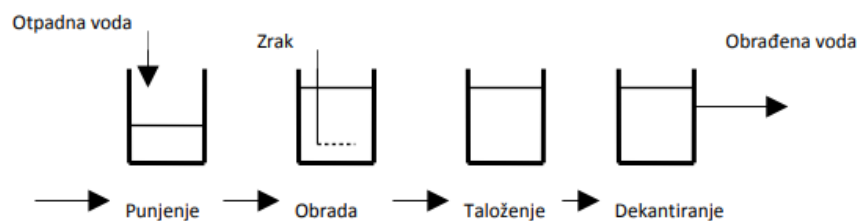
- biološki reaktor,
- upravljački sustav,
- ciklički način rada,
- aeraciju i anoksiju te
- formiranje taloga.

Osnovni dio reaktora je spremnik (bioreaktor) koji sadrži otpadne vode koje se pročišćavaju. Reaktor je izrađen od čelika, betona ili drugih materijala otpornih na koroziju i omogućuje optimalno miješanje i kontakt između otpadnih voda i bakterija. Reaktorom se upravlja pomoću automatskog upravljačkog sustava koji kontrolira različite faze ciklusa obrade. U njih se ubrajaju faze punjenja, taloženja, izlučivanja pročišćene vode i ponovno punjenje. U fazi punjenja otpadne vode se pumpaju u reaktor i ispunjavaju ga do željene

razine. Za vrijeme procesa nitrifikacije, reaktor se opskrbljuje kisikom kako bi se potaknulo djelovanje aerobnih bakterija koje oksidiraju organske tvari i pretvaraju amonijev kation u nitrate tj. dovođenjem kisika započet je postupak aeracije. U fazama denitrifikacije, aeracija se prekida kako bi se stvorili anaerobni uvjeti potrebni za denitrifikaciju, tj. redukciju nitrata i nitrita u plinoviti dušik. Tijekom faze taloženja, suspendirani čestice i biološki talog, koji su se formirali tijekom reakcije i obrade, talože se na dno reaktora. Nakon izlučivanja pročišćene vode, reaktor se ponovno puni novom količinom otpadnih voda kako bi započeo sljedeći ciklus obrade. Svaki ciklus može trajati nekoliko sati do nekoliko dana, ovisno o potrebama obrade. Kroz ove etape i kontrolirane uvjete, SBR reaktor pruža učinkovitu obradu otpadnih voda s mogućnošću postizanja nitrifikacije i denitrifikacije u jednom reaktoru, čime se smanjuju troškovi i potrebni prostor postrojenja za pročišćavanje (Metcalf et al., 2003).

6.2. Faze rada SBR reaktora

Faze rada omogućuju diskontinuiranu obradu otpadnih voda u jednom biološkom reaktoru, pružajući fleksibilnost i učinkovitost u postupku pročišćavanja. Te faze obuhvaćaju: punjenje, obradu, taloženje, dekantiranje i mirovanje (slika 6-1.) (Mušić, 2012).



Slika 6-1. Prikaz faza rada SBR reaktora (Tchobanoglous et al., 2003)

Faza punjenja podrazumijeva dovođenje sirove otpadne vode u reaktor. Ona sadrži različite organske tvari koje služe kao hrana za mikroorganizme koji se nalaze u aktivnom mulju, koji je unaprijed prisutan u reaktoru. Aktivni mulj predstavlja mješavinu mikroorganizama, uključujući različite bakterije i ostale organizme, koji su odgovorni za razgradnju organskih tvari u otpadnoj vodi. Kada se influent dovodi u reaktor tijekom faze punjenja, mikroorganizmi u aktivnom mulju počinju koristiti organske tvari kao izvor hrane. Taj proces preobražava složene organske spojeve u jednostavnije spojeve, uključujući amonijev kation, nitrat i druge tvari. Uz prisustvo organskih tvari i mikroorganizama, faza punjenja stvara povoljne uvjete za odvijanje bioloških reakcija u narednim fazama obrade, uključujući nitrifikaciju i denitrifikaciju (Tchobanoglous et al., 2003).

U fazi obrade dolazi do izmjenjivanja aerobne i anaerobne faze obrade kako bi mikroorganizmi razgradili organske tvari iz influenta i reducirali parametre otpadne vode. Miješanje omogućuje homogenizaciju otpadne vode i aktivnog mulja, što potiče bolji kontakt mikroorganizama s organskim tvarima. Dakle, ova je faza obilježena intenzivnom mikrobiološkom aktivnošću, koja se postiže djelovanjem različitih mikroorganizama prisutnih u aktivnom mulju. U prisustvu kisika stvara se aerobna faza, što potiče rast i djelovanje aerobnih bakterija. Nakon završetka aerobne faze, dovod kisika se zaustavlja pa se stvaraju anaerobni uvjeti. U ovim uvjetima djeluju anaerobne bakterije koje koriste druge tvari kao elektrone, poput nitrata, kako bi proveli proces denitrifikacije. Ovaj ciklus izmjenjivanja aerobnih i anaerobnih faza omogućuje razgradnju organskih tvari i denitrifikaciju, što rezultira pročišćenom vodom (Mao et al., 2020).

Taloženje je obilježeno u uvjetima mirovanja, drugim riječima, nema dotoka influenta, nema aeracije niti miješanja. U ovoj fazi, aktivni mulj koji se nalazi u reaktoru taloži se na dnu uređaja, a iznad mulja nastaje sloj čiste vode. Ako se mulj ne taloži dovoljno brzo, može se izmiješati s vodom te izaći zajedno s efluentom (obrađenom otpadnom vodom) u slijedećoj fazi. To može dovesti do smanjenja kvalitete efluenta jer će se u njemu nalaziti nepoželjne čestice mulja. Stvaranje sloja čiste vode iznad taloženog mulja omogućuje razdvajanje obrađene vode od preostalog mulja, što doprinosi poboljšanju kvalitete pročišćene vode koja će biti ispuštena u okoliš ili dalje podvrgnuta obradi (Tchobanoglous et al., 2003).

Do razdvajanja tekuće faze (pročišćena voda) od čvrste faze (aktivni mulj) dolazi u fazi dekantiranja u SBR reaktoru. Aktivni mulj koji se taložio na dnu uređaja se odvaja od pročišćene vode pomoću crpki ili drugih mehanizama za odvajanje. Proces dekantiranja omogućuje odvajanje obrađene vode koja je prošla kroz sve prethodne faze obrade od preostalog mulja. Čista voda se odvodi prema izlazu uređaja i može biti ispuštena u okoliš kao krajnji proizvod pročišćavanja. S druge strane, odvojeni aktivni mulj može se koristiti u daljnjim procesima obrade ili zbrinjavanja (Tchobanoglous et al., 2003).

U fazi mirovanja u SBR reaktoru, naglasak je na uklanjanju viška mulja kako bi se održala SRT (engl. Sludge Retention Time) vrijednost koja ima značajan utjecaj na obradu otpadne vode. SRT predstavlja prosječno vrijeme zadržavanja aktivnog mulja u uređaju te je važno održavati tu vrijednost unutar određenih granica kako bi mikroorganizmi u mulju imali dovoljno vremena za razgradnju organskih tvari i ostale biološke reakcije. Održavanje optimalne SRT vrijednosti ključno je za postizanje visoke učinkovitosti obrade otpadne vode, jer osigurava adekvatnu biološku aktivnost u reaktoru te poboljšava kvalitetu

pročišćene vode koja će biti ispuštena u okoliš ili dalje obrađena (Tchobanoglous et al., 2003).

SBR reaktor pruža niz prednosti u obradi otpadnih voda (Fux et al., 2002):

- učinkovitost – SBR postupak omogućuje visoku učinkovitost uklanjanja organskih tvari, dušikovih spojeva i ostalih onečišćenja iz otpadnih voda;
- fleksibilnost – SBR reaktori su fleksibilni i mogu se prilagoditi različitim uvjetima obrade i promjenjivim opterećenjima otpadnih voda;
- poboljšanu kvalitetu efluenta – zahvaljujući diskontinuiranom postupku obrade, SBR-uređaji pružaju bolju kontrolu kvalitete pročišćene vode;
- manji prostorni zahtjevi – SBR sustavi omogućuju kompaktnu konstrukciju, što rezultira manjim potrebama za prostorom u odnosu na druge tehnologije pročišćavanja;
- lakše upravljanje – SBR postupak ima jednostavnu kontrolu i upravljanje čime je olakšan rad i održavanje uređaja;
- mogućnost niskih troškova – SBR reaktori pružaju ekonomično rješenje za obradu otpadnih voda.

7. EKSPERIMENTALNI DIO

7.1. Metode i uvjeti ispitivanja

7.1.1. KERN MLB 50-3

U svim slučajevima, gdje se vlaga dodaje ili uklanja iz proizvoda, brzo utvrđivanje sadržaja vlage ima ogromnu važnost. Kako bi se to omogućilo, koristi se KERN uređaj, dizajniran za brzo i pouzdano određivanje vlage u tekućim, poroznim i čvrstim materijalima primjenom metode termogravimetrije. Prema ovoj metodi, uzorak se važe prije i poslije zagrijavanja, a sadržaj vlage određuje se na temelju razlika u masi. KERN često zamjenjuje različite metode sušenja (kao što je sušenje u sušilici) zbog lakšeg rukovanja i kraćih vremena mjerenja. Uređaj se sastoji od poklopcu za grijanje, prozirnog panela, infracrvene lampe, posude za uzorak, zaštite od vjetra, pomagala za uklanjanje, zaslona, tipkovnice i podesivih noga (slika 7-1.).



Slika 7-1. Dijelovi KERN uređaja

Za dobivanje uspješnih rezultata, potrebno je ravnomjerno rasporediti uzorak na posudu kako ne bi došlo do nehomogene raspodjele topline u uzorku koji se suši jer to dovodi do nepotpunog sušenja i dužeg trajanja mjerenja. Na vrijeme sušenja, kao i na postignutu

točnost, utječe raspodjela uzorka. U tom procesu nastaju dva suprotstavljena zahtjeva: manjom početnom težinom uzorka, postiže se kraće vrijeme sušenja, dok većom početnom težinom, rezultat će biti precizniji. Na temperaturu sušenja utječu:

- površina uzorka (uspoređujući s praškastim ili zrnastim uzorcima, tekući i topljivi uzorci imaju manju površinu za prijenos toplinske energije);
- boja uzorka (svijetli uzorci reflektiraju više toplinske radijacije od tamnih i stoga zahtijevaju višu temperaturu sušenja);
- prisutnost isparljivih tvari (bržim uklanjanjem vode ili drugih isparljivih tvari, omogućeno je sušenje na nižoj temperaturi).

U ovom eksperimentalnom radu korišten je KERN MLB 50-3 (slika 7-2.) koji je namijenjen za određivanje masene koncentracije mulja u SBR reaktorima. Maksimalni kapacitet uzorka za sušenje je 50 g, a minimalni 0,02 g. Raspon temperature iznosi od 50 do 160 °C.

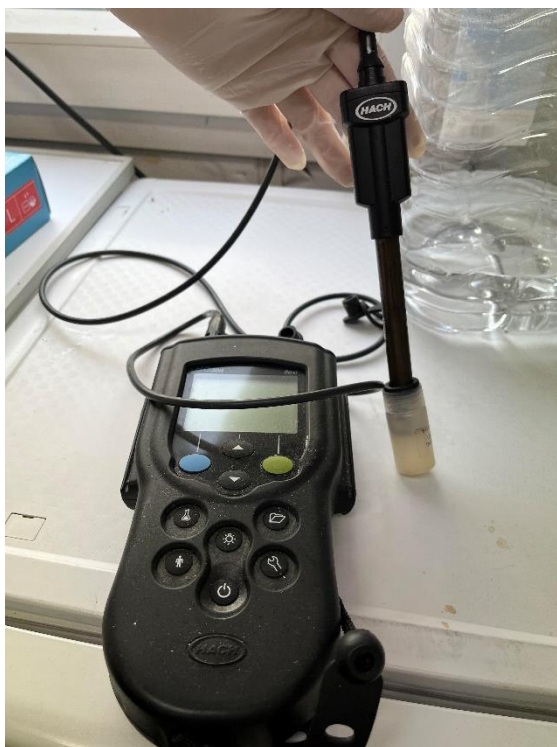


Slika 7-2. KERN MLB 50-3

7.1.2. Hach HQ40D uređaj

Osim KERN uređaja, u eksperimentalnom radu korišten je i Hach HQ40D uređaj sa sondama za mjerenje pH vrijednosti i masene koncentracije otopljenog kisika (slika 7-3.).

Kada je opremljen sondom za pH, uređaj koristi elektrodni senzor kako bi izmjerio koncentraciju vodikovih iona u tekućini. Senzor reagira na pH vrijednost uzorka i generira odgovarajući električni signal. HQ40D pretvara taj signal u mjerljivu pH vrijednost koja se prikazuje na zaslonu uređaja. Sondom za mjerenje otopljenog kisika mjeri se količina kisika otopljenog u vodi i izražava u miligramima po litri (mg / L).



Slika 7-3. Hach HQ40D uređaj sa sondama za mjerenje pH vrijednosti i koncentracije otopljenog kisika

7.1.3. Hach DR1900 spektrofotometar

Za analizu različitih svojstava otpadne vode rabi se spektrofotometar (slika 7-4.). To je instrument koji se koristi za mjerenje apsorpcije svjetlosti u uzorcima tekućina ili čvrstih tvari. Spektrofotometar ima dva osnovna dijela: svjetlosni izvor (obično halogenska ili žarulja s filterom, pomoću kojeg se mijenja boja svjetla za postizanje određenog efekta) i detektor svjetlosti (fotodioda, fotomultiplikator i slično). Uzorak se stavlja između izvora svjetlosti i detektora, a spektrofotometar mjeri koliko svjetlosti apsorbira uzorak na različitim valnim duljinama (Skoog et al., 2007). Primjena ovog uređaja u obradi otpadnih voda uključuje: mjerenje kemijske potrošnje kisika (KPK), biološke potrošnje kisika (BPK) te mjerenje koncentracije različitih spojeva poput nitrata i nitrita.



Slika 7-4. Hach DR1900 spektrofotometar

7.1.4. Kivetni testovi

Mnogi se parametri obrađuju pomoću analitičkih kivetnih testova. Neki od uobičajenih parametara koji se analiziraju kivetnim testovima su: KPK (mjeri količinu organske tvari koja se može oksidirati u otpadnoj vodi), koncentracija amonijevih iona, nitrata i nitrita (slika 7-5.) Svaki od spomenutih parametara ima svoj specifični kivetni test sa odgovarajućim mjernim rasponom. Svaki kivetni test ima svoju recepturu, koji diktira način pripreme uzorka za analizu, te vrijeme potrebno za provedbu analize. Nakon toga kivetni testovi se stavljaju u spektrofotometar, na kojem se odabire program za analizu pojedinog analita. Rezultat je izražen u mg/L.



Slika 7-5. Primjer kivetnog testa za nitrite

7.1.5. Određivanje BPK vrijednosti

Prilikom određivanja vrijednosti BPK, potrebna je tamna boca u koju se stavlja uzorak, zajedno s 2-3 kapi indikatora. Volumen uzorka koji se ulijeva u bocu ovisi o tome da li se radi o uzorku iz SBR reaktora ili o uzorku iz sabirnih bazena (procjedna voda). Nakon toga na bocu se postavlja gumeni prstić u kojem je nekoliko kristalića NaOH, koji je katalizator (služi za ubrzavanje reakcije). Nakon toga, na bocu se stavlja digitalni čep pomoću kojeg se, nakon 5 dana, može očitati BPK. Boca se mora smjestiti u hladnjak, na temperaturu od 20 °C (slika 7-6.).



Slika 7-6. Određivanje BPK

7.1.6. HT200S termostat za visoke temperature

Za iznimno brzu razgradnju uzoraka koristi se uređaj koji posjeduje grijaći blok s HSD tehnologijom (engl. High Speed Digestion - razgradnja velikom brzinom) (slika 7-7.). Posebna konstrukcija visokotemperaturnog termostata dozvoljava brzo grijanje i hlađenje za do ukupno dvanaest kiveta reakcijskih spremnika.

Prednosti ovog uređaja su:

- ušteda vremena prilikom analize KPK, ukupnog dušika i teških metala,
- automatsko brzo hlađenje,
- promjenjivo vrijeme i temperatura razgradnje te
- dobivanje KPK rezultata u vrlo kratkom roku (do 35 min).



Slika 7-7. HT200S termostat

7.1.7. KERN analitičke vage

Važan korak u praćenju i upravljanju procesom pročišćavanja otpadnih voda jest uzorkovanje i analiza MLSS-a (engl. Mixed Liquor Suspended Solids). Masena koncentracija biomase u reaktoru izražava se u g/dm^3 . Postupak se sastoji u mjerenjem koncentracije suspendiranih čestica u aktivnom mulju (uključujući mikroorganizme i organske tvari) tako da se iz postrojenja za obradu uzme uzorak mulja, stavi u aluminijsku zdjelicu (slika 7-8.) te odloži u analitičku vagu. Time započinje sušenje uzorka na temperaturi 103-105 °C kako bi se uklonila voda (slika 7-9.). Uzorak je potrebno vagati prije i nakon sušenja radi određivanja mase suspendiranih čestica. Koncentracija MLSS-a izračunava se pomoću formule:

$$MLSS = (\text{masa suspendiranih čestica} / \text{volumen uzorka}) \cdot 1000 \quad (7-1)$$



Slika 7-8. Aluminijska zdjelica



Slika 7-9. Određivanje MLSS-a pomoću KERN analitičke vaga

Količina mulja znatno utječe na obradu otpadnih voda. Veća količina mulja obično rezultira većim brojem mikroorganizama, prisutnih u aktivnom mulju. To povećava brzinu biološke razgradnje organskih tvari i samim time poboljšana je učinkovitost procesa

pročišćavanja jer više bakterija ima veći kapacitet za pretvaranje amonijevog kationa u nitrite i nitrate. S druge strane, prevelika količina mulja može uzrokovati niz problema poput smanjenja aktivnosti nitrificirajućih bakterija ili do pojave otežavanja aeracije (MetCalf et al., 2014).

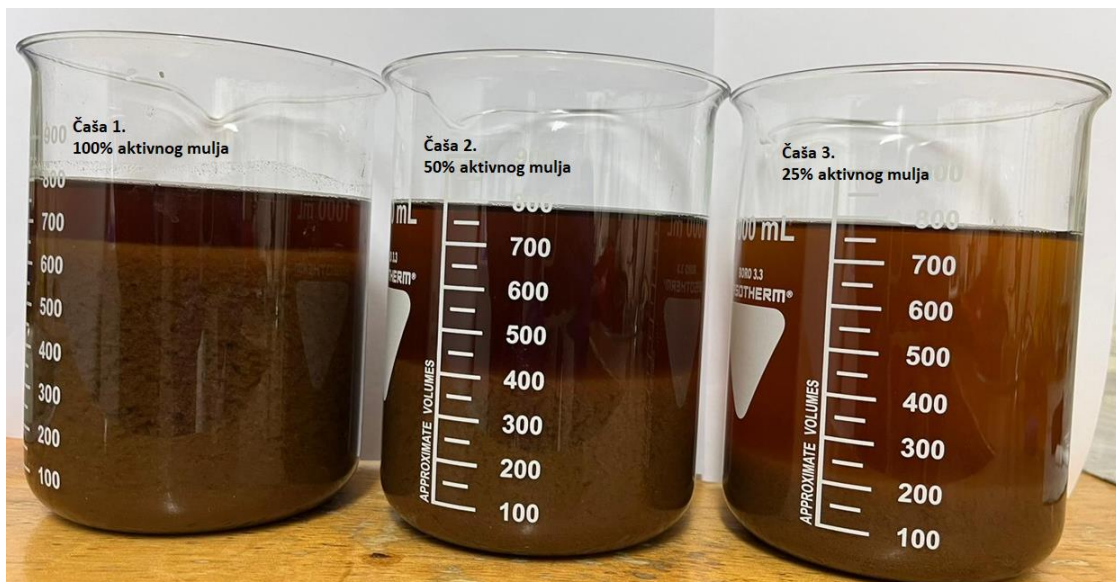
Eksperimentalni dio ovog rada uključuje dva ispitivanja:

- utjecaj koncentracije mulja na brzinu nitrifikacije i
- određivanje suviška etanola za proces denitrifikacije.

7.2. Utjecaj koncentracije mulja na brzinu nitrifikacije

Ispitivanje se provodilo na tri uzorka (slika 7-10.):

1. na uzorku zahvaćenom iz SBR reaktora (u procesu nitrifikacije) volumena 800 mL (voda + mulj), uz dodatak procjedne vode volumena 200 ml - uzorak sadrži 100 % aktivnog mulja.
2. na uzorku zahvaćenom iz SBR reaktora (u procesu nitrifikacije) volumena 600 mL (voda + mulj), uz dodatak 200 ml vodovodne vode, te dodatak procjedne vode volumena 200 ml – uzorak sadrži 50% aktivnog mulja.
3. na uzorku zahvaćenom iz SBR reaktora (u procesu nitrifikacije) volumena 400 mL (voda + mulj), uz dodatak 400 mL vodovodne vode, te 200 mL procjedne vode – uzorak sadrži 25% aktivnog mulja.



Slika 7-10. Prikaz uzoraka iz SBR reaktora s različitim koncentracijama aktivnog mulja (uzorak 1 sa 100% aktivnog mulja, uzorak 2 s 50% aktivnog mulja i uzorak 3 s 25% aktivnog mulja)

Kako bi ispitali učinkovitost nitrifikacije s obzirom na količinu mulja, potrebno je svakom pripremljenom uzorku izmjeriti MLSS odnosno količinu suspendiranih tvari u smjesi tekućine. MLSS i ispravna starost mulja temeljni su parametri za učinkovitu obradu procjedne vode i potpunu nitrifikaciju. MLSS je određen pomoću KERN analitičke vage. Uzorcima je najprije određena je početna masena koncentracija amonijevog kationa te MLSS.

Masena koncentracija amonijevog kationa određena je pomoću standardnih kivetnih testova Hach-Lange za amonijak u mjernom rasponu 47-130 mg/L $\text{NH}_4\text{-N}$, LCK 302. Budući da su koncentracije amonijevog kationa u procjednoj vodi veće od mjernog raspona na kivetnom testu, prije početka određivanja masene koncentracije amonijevog kationa, uzorak je potrebno razrijediti. Tako pripremljen uzorak, ulijeva se u kivetni test i nakon 15 minuta stavlja se u spektrofotometar, na kojem se odabire program za analizu pojedinog analita (u ovom slučaju amonijevog kationa). Rezultat je izražen u mg/L. Pošto je uzorak razrijeđen, nakon očitano rezultata na spektrofotometru, primjenjujući formulu razrjeđenja, dobiva se stvarna koncentracija amonijevog kationa u uzorku.

Za određivanje MLSS-a korištena je KERN analitička vaga. Uzorci s različitim udjelom aktivnog mulja, u izmiješanom stanju, odmjereni su pomoću automatske pipete, kao i uzorci tekućeg dijela iznad mulja (nakon što se mulj slegne). Da bi se odredio MLSS potrebno je najprije odrediti masenu koncentraciju amonijevog kationa u smjesi vode i mulja. Pomoću automatske pipete odmjeri se 5 ml smjese vode i mulja te stavi na aluminijsku posudicu. Nakon sušenja, na isti način određuje se i masena koncentracija tekućeg dijela iznad mulja. Prije početka svakog mjerenja, aluminijsku posudicu, na koju se stavlja uzorak, potrebno je tarirati. MLSS se dobiva kao razlika masene koncentracije amonijevog kationa u smjesi mulja i vode i masene koncentracije amonijevog kationa tekućeg dijela iznad mulja.

U tablici 7-1. navedene su dobivene masene koncentracije amonijevog kationa i MLSS. Vidljiva je korelacija između masene koncentracije amonijevog kationa i MLSS-a budući da visoka koncentracija amonijevog kationa može ukazivati na povećani unos organskih tvari u sustav za pročišćavanje, što potiče rast mikroorganizama. Dakle rastom broja mikroorganizama, povećava se i MLSS.

Tablica 7-1. Dobiveni podaci za masenu koncentraciju amonijevog kationa i MLSS-a

Uzorak	$\gamma(\text{NH}_4^+)\text{mg/L}$	MLSS / mg/L
1.	260,55	8,155
2.	254,33	4,094
3.	250,66	2,020

U sva tri ispitivana uzorka određeni su:

- početna masena koncentracija amonijevog kationa,
- početna pH vrijednost,
- temperatura i
- MLSS.

Postupak ispitivanja prikazuje slika 7-11. U čašu s uzorkom stavlja se magneti, uranja se sonda za mjerenje masene koncentracije kisika te crijevo malog aeratora za dovod kisika. Tako pripremljen uzorak stavlja se na magnetnu miješalicu. Prije samog početka procesa nitrifikacije bilježi se početno vrijeme (zbog određivanja brzine nitrifikacije).



Slika 7-11. Laboratorijski simuliran proces nitrifikacije

Pored masene koncentracije amonijevog kationa, praćena je promjena koncentracije kisika u vremenskim intervalima od 30 min i promjena učinkovitost nitrifikacije u vremenskom intervalu od 180 min. Ispitivani uzorci razlikuju se po količinama aktivnog mulja, a samim time i po hranjivosti.

U tablicama 7-2., 7-3. i 7-4. prikazani su rezultati ispitivanja tri uzorka u različitim vremenskim periodima.

Tablica 7-2. Rezultati ispitivanja 1. uzorka sa 100 % aktivnog mulja

Vrijeme (min)	$\gamma(\text{O}_2)$ (mg/L)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	$\gamma(\text{NH}_4^+)$ (mg/L)	pH
0	2,87	20,8	260,55	8,25
60	3,12	21,2	206,03	8,05
120	2,99	21,5	167,47	7,78
180	3,35	21,8	113,94	7,31

Tablica 7-3. Rezultati ispitivanja 2. uzorka s 50 % aktivnog mulja

Vrijeme (min)	$\gamma(\text{O}_2)$ (mg/L)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	$\gamma(\text{NH}_4^+)$ (mg/L)	pH
0	3,11	21,1	254,33	7,78
60	3,01	21,7	231,88	7,66
120	3,36	22,4	209,44	7,52
180	3,16	22,5	180,66	7,41

Tablica 7-4. Rezultati ispitivanja 3. uzorka s 25 % aktivnog mulja

Vrijeme (min)	$\gamma(\text{O}_2)$ (mg/L)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	$\gamma(\text{NH}_4^+)$ (mg/L)	pH
0	3,22	21,1	250,66	7,78
60	3,25	21,3	239,44	7,66
120	3,25	21,6	228,14	7,52
180	3,3	21,9	214,44	7,41

U tablici 7-5. prikazane su brzine nitrifikacije za sva tri ispitana uzorka. Najbrža nitrifikacija događa se u 1. uzorku sa 100 % aktivnog mulja, a najsporija u 3. uzorku s 25 % aktivnog mulja.

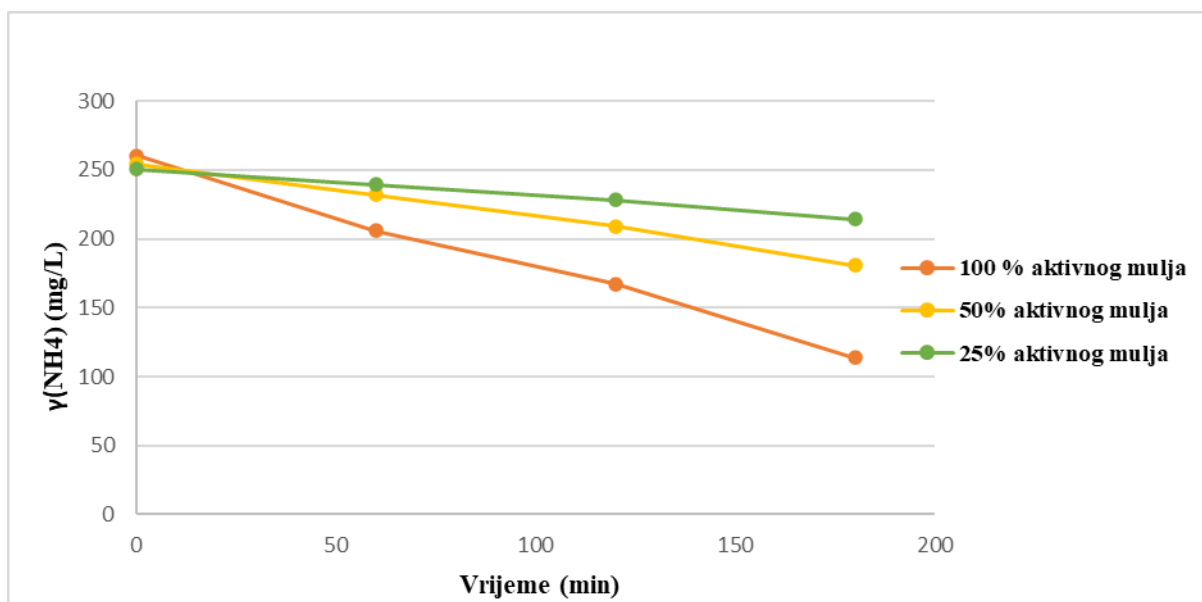
Tablica 7-5. Rezultati dobivenih brzina kemijskih reakcija

Uzorak	Brzina kemijske reakcije nitrifikacije ($\text{mg dm}^{-3} \text{min}^{-1}$)
1	0,815
2	0,409
3	0,201

Poznato je da se smanjenjem koncentracije mulja, smanjuje i brzina nitrifikacije. Na temelju grafičkog prikaza (slika 7-12.) vidljivo je da se brzina nitrifikacije, smanjenjem hranjivosti, dosta usporila.

Uzorak vode iz SBR reaktora, u procesu nitrifikacije, važan je zbog prisutnosti aktivnog mulja. Provedbom šaržnih aeracijskih ispitivanja primijećena je nemogućnost pročišćavanja

otpadnih voda samo aeriranjem, te ih je potrebno provoditi zajedno s aktivnim muljem i živim organizmima koji se u njemu nalaze.



Slika 7-12. Grafički prikaz promjene masene koncentracije amonijevog kationa s vremenom za uzorke s različitim udjelima aktivnog mulja

Za sva tri ispitana uzorka uočeno je linearno smanjivanje koncentracije amonijevog kationa u jednakim vremenskim intervalima što upućuje na reakciju nultog reda. Brzina kemijske reakcije nitrifikacije izračunava se prema jednadžbi:

$$v_{nitrifikacija} = \frac{\Delta c(NH_4^+)}{t} \quad (7-2)$$

gdje su:

$v_{nitrifikacija}$ – brzina nitrifikacije, $mg\ dm^{-3}\ min^{-1}$,

$\Delta c(NH_4^+)$ – promjena koncentracije amonijevog kationa, $mg\ dm^{-3}$ i

t – vrijeme trajanja ispitivanja, 180 min.

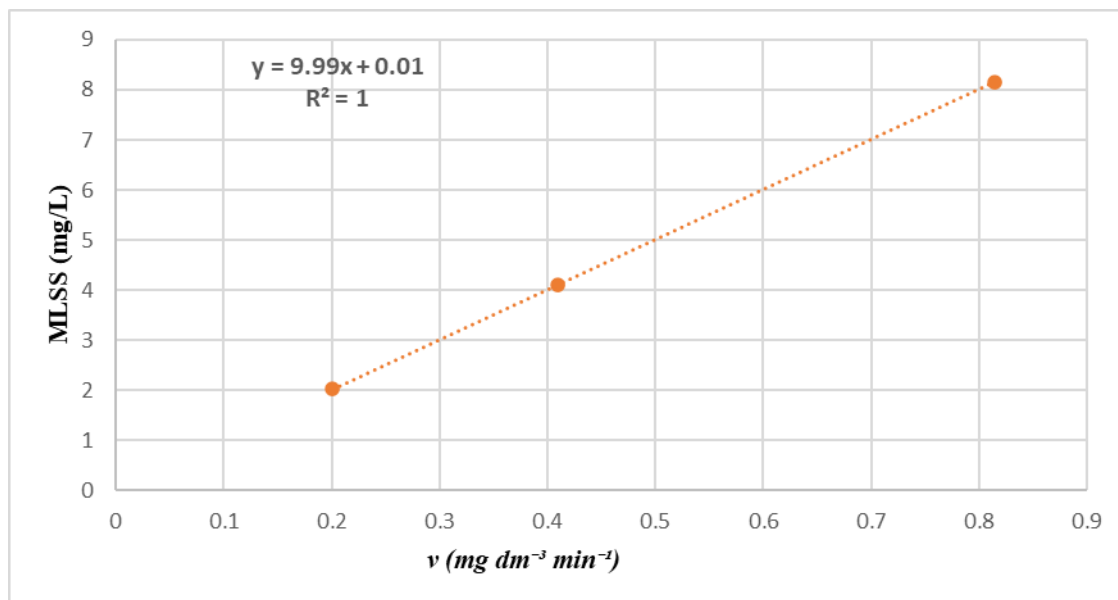
Na temelju dobivenih podataka, vidljivo je da smanjenjem hranjivosti usporava se brzina nitrifikacije. Odnosno, ispitivanjem uzorka s 50% manje mulja, brzina nitrifikacije je sporija za 49,8%, a ispitivanjem uzorka s 25% manje mulja sporija je za 75,3% (slika 7-13.). Ove vrijednosti određene su uspoređivanjem početne brzine nitrifikacije, gdje je prisutno 100% mulja, s brzinama nitrifikacije s manjim sadržajem mulja prema izrazu:

$$\text{Udio smanjenja brzine nitrifikacije} = (v_{početna} - v_{kasna}) / v_{početna} \quad (7-3)$$

gdje su:

$V_{početna}$ – početna brzina nitrifikacije sa 100%-tnim sadržajem mulja, m/s i

V_{kasna} – brzina nitrifikacije s manjim sadržajem mulja, m/s



Slika 7-13. Grafički prikaz ovisnosti brzine kemijske reakcije o masenoj koncentraciji aktivnog mulja

Također, primijećeno je da se brzina uklanjanja amonijevog kationa povećava povećanjem temperature reakcijske smjese. Dakle, brzina nitrifikacije u ljetnim vremenskim uvjetima, bit će znatno brža u odnosu na zimski period jer je temperatura jedan od glavnih čimbenika ubrzanja kemijskih reakcija.

Razlike u brzini nitrifikacije između stvarnog SBR reaktora i modelnog reaktora mogu postojati zbog različite konfiguracije reaktora, različite snage i konfiguracije aeratora, različite veličine mjehurića zraka koji nastaju i sl. Važno je i napomenuti da se, brzine nitrifikacije, mogu razlikovati u različitim vremenskim periodima zbog drugačijih bioloških uvjeta primjerice broja aktivnih bakterija, starost mulja te radi različitih kemijskih pokazatelja npr. prisutnost kemijskih spojeva koji uzrokuju inhibiciju bakterija.

7.3. Određivanje suviška etanola za denitrifikaciju

Kao izvor ugljika i elektrona za poticanje biološkog procesa denitrifikacije, koristi se etanol. Pri samom procesu, nitrificirajuće bakterije koriste nitrate kao elektron akceptore radi razgradnje organske tvari i proizvodnje energije. Dodavanjem etanola, nitrificirajuće bakterije mogu brže metabolizirati organsku tvar, stvarajući energiju potrebnu za

denitrifikaciju. Osim toga, pomaže pri održavanju odgovarajuće ravnoteže između dušika i ugljika (Kang i Gu, 2013).

Prije početka ispitivanja, određuje se pH vrijednost i po potrebi podešava na optimalnu vrijednost, između 7,0 – 7,5, i to dodavanjem sumporne kiseline (H_2SO_4) ili natrijeve lužine (NaOH). Ispitivani uzorak je potrebno razrijediti kako bi se prilagodio odgovarajućem mjernom rasponu. Masena koncentracija nitrata i nitrita određena je spektrofotometrijski pomoću standardnih kivetnih testova. Za određivanje nitrata korišten je kivetni test u mjernom rasponu od 5-35 mg/L NO_3 -N, LCK 340, a za nitrite raspon kivetnog testa od 0,6-6,0 mg/L NO_2 -N, LCK 342.

Vrijeme trajanja reakcije za nitrite je 15 min, dok je za nitrata 10 min. Mjerenje je provedeno svakih 30 min, u vremenskom intervalu 0-150 min. Rezultat je izražen u mg/L.

Volumen etanola koji se dodaje u smjesu računski se određuje na temelju poznate masene koncentracije nitrata i nitrita. Uzorak u koji se dodaje etanol ima volumen 5 l i čine ga 3 litre smjese vode i mulja, te 2 litre procjednih voda iz sabirnih bazena. Kako bi se osigurali ujednačeni rezultati analize, potrebno je osigurati ravnomjerno miješanje uzorka, a to se postiglo miješanjem na magnetnoj miješalici.

Cilj ispitivanja je podešavanje masenih koncentracija nitrata i nitrita na vrijednosti koje zadovoljavaju zakonsku regulativu. Postupak se sastoji u dodavanju vodene otopine etanola sa svrhom denitrifikacije i to u stehiometrijski dobivenom volumenu i 7 %-tnom suvišku. U radu je korišten etanol masenog udjela 75%.

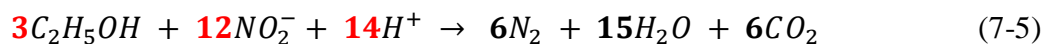
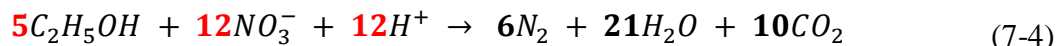
U tablici 7-6. prikazane su vrijednosti spektrofotometrijski dobivenih koncentracija nitrata i nitrita, podaci o etanolu i molarne mase nitrata i nitrita.

Tablica 7-6. Prikaz podataka potrebnih za izračun volumena vodene otopine etanola

Dostupni podatci za izračun	
γ (NO_3 ⁻ -N)	368,5 mg/L
γ (NO_2 ⁻ -N)	256,17 mg/L
w (C_2H_5OH)	75%
ρ (C_2H_5OH)	0,8 g/cm ³
Suvišak (C_2H_5OH)	7%
M (NO_3 ⁻)	62 g/mol

M (C ₂ H ₅ OH)	46 g/mol
M (NO ₂ ⁻)	46 g/mol

Kemijske reakcije etanola i nitrata/nitrita prikazuju jednadžbe:



Izračun volumena etanola, kada se dodaje u 7 % -tnom suvišku:

a) Za reakciju s nitratima

Kemijska reakcija etanola i nitrata: $5C_2H_5OH + 12NO_3^- + 12H^+ \rightarrow 6N_2 + 21H_2O + 10CO_2$

w (C₂H₅OH) = 75 %

V (otpadne vode) = 3 L

$\gamma (NO_3^- - N) = 368,5 \text{ mg/L} = 0,3685 \text{ g/L}$

Suvišak = 7 %

V (etanola 75%) = ?

$$c(N) = \frac{\gamma (NO_3^- - N)}{M(N)} = \frac{0,3685 \text{ g/L}}{14 \text{ g/mol}} = 0,0263 \text{ mol/L} \quad c(NO_3^- - N) / c(NO_3^-) = 1/1$$

$$n(NO_3^-) = c(NO_3^-) \cdot V(\text{otpadne vode}) = 0,0263 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 3\text{L} = 0,0789 \text{ mol}$$

$$\frac{n(C_2H_5OH)}{n(NO_3^-)} = \frac{5}{12} \quad n(C_2H_5OH) = \frac{5}{12} \cdot n(NO_3^-) = \frac{5}{12} \cdot 0,0789 = 0,0329 \text{ mol}$$

$$m(C_2H_5OH) = n(C_2H_5OH) \cdot M(C_2H_5OH) = 0,03296 \text{ mol} \cdot 46 \text{ g/mol} = 1,5134 \text{ g}$$

$$m(C_2H_5OH)_{\text{suvišak}} = m(C_2H_5OH) \cdot 1,07 = 1,6193 \text{ g}$$

$$w(C_2H_5OH) = \frac{m(C_2H_5OH)}{m(\text{otopine})}$$

$$m(\text{otopine}) = \frac{m(C_2H_5OH)}{w(C_2H_5OH)} = \frac{1,6193 \text{ g}}{0,75} = 2,1591 \text{ g}$$

$$V(\text{otopine}) = \frac{m(\text{otopine})}{\rho(\text{otopine})} = \frac{2,1591 \text{ g}}{0,8 \text{ g/ml}} = \mathbf{2,70 \text{ ml}}$$

b) Za reakciju s nitritima

Kemijska reakcija etanola i nitrita: $3C_2H_5OH + 12NO_2^- + 14H^+ \rightarrow 6N_2 + 15H_2O + 6CO_2$

w (C₂H₅OH) = 75 %

V (otpadne vode) = 3 L

$$\gamma(\text{NO}_2^- - \text{N}) = 256,17 \text{ mg/L} = 0,2562 \text{ g/L}$$

$$\text{Suvišak} = 7 \%$$

$$V(\text{etanola } 75\%) = ?$$

$$c(\text{N}) = \frac{\gamma(\text{NO}_2^- - \text{N})}{M(\text{N})} = \frac{0,2562 \text{ g/L}}{14 \text{ g/mol}} = 0,0183 \text{ mol/L N} \quad c(\text{NO}_2^- - \text{N}) / c(\text{NO}_2^-) = \mathbf{1 / 1}$$

$$n(\text{NO}_2^-) = c(\text{NO}_2^-) \cdot V(\text{otpadne vode}) = 0,0183 \text{ mol/L} \cdot 3 \text{ L} = 0,0549 \text{ mol}$$

$$\frac{n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{n(\text{NO}_2^-)} = \frac{3}{12} \quad n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{3}{12} \cdot n(\text{NO}_2^-) = \frac{0,0549 \text{ mol}}{4} = 0,0137 \text{ mol}$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,0137 \text{ mol} \cdot 46 \text{ g/mol} = 0,6302 \text{ g}$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{\text{suvišak}} = m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot 1,07 = 0,6743 \text{ g}$$

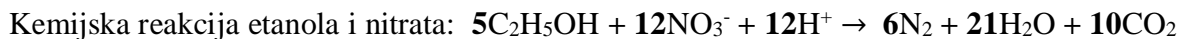
$$w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{m(\text{otopine})}$$

$$m(\text{otopine}) = \frac{m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} = \frac{0,6743 \text{ g}}{0,75} = 0,8991 \text{ g}$$

$$V(\text{otopine}) = \frac{m(\text{otopine})}{\rho(\text{otopine})} = \frac{0,8991 \text{ g}}{0,8 \text{ g/ml}} = \mathbf{1,12 \text{ ml}}$$

Izračun volumena etanola kada se dodaje prema stehiometrijskom odnosu:

a) Za reakciju s nitratima



$$w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 75 \%$$

$$V(\text{otpadne vode}) = 3 \text{ L}$$

$$\gamma(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 368,5 \text{ mg/L} = 0,3685 \text{ g/L}$$

$$V(\text{etanola } 75\%) = ?$$

$$c(\text{N}) = \frac{\gamma(\text{NO}_3^- - \text{N})}{M(\text{N})} = \frac{0,3685 \text{ g/L}}{14 \text{ g/mol}} = 0,0263 \text{ mol/L N} \quad c(\text{NO}_3^- - \text{N}) / c(\text{NO}_3^-) = \mathbf{1 / 1}$$

$$n(\text{NO}_3^-) = c(\text{NO}_3^-) \cdot V(\text{otpadne vode}) = 0,0263 \text{ mol/L} \cdot 3 \text{ L} = 0,0789 \text{ mol}$$

$$\frac{n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{n(\text{NO}_3^-)} = \frac{5}{12} \quad n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{5}{12} \cdot n(\text{NO}_3^-) = \frac{5 \cdot 0,0789 \text{ mol}}{12} = 0,0329 \text{ mol}$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,0329 \text{ mol} \cdot 46 \text{ g/mol} = 1,5134 \text{ g}$$

$$w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{m(\text{otopine})}$$

$$m(\text{otopine}) = \frac{m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} = \frac{1,5134 \text{ g}}{0,75} = 2,0179 \text{ g}$$

$$V (\text{otopine}) = \frac{m (\text{otopine})}{\rho (\text{otopine})} = \frac{2,0179 \text{ g}}{0,8 \text{ g/ml}} = \mathbf{2,52 \text{ ml}}$$

b) Za reakciju s nitritima

Kemijska reakcija etanola i nitrita: $3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 12\text{NO}_2^- + 14\text{H}^+ \rightarrow 6\text{N}_2 + 15\text{H}_2\text{O} + 6\text{CO}_2$

w (C₂H₅OH) = 75 %

V (otpadne vode) = 3 L

$\gamma (\text{NO}_2^- - \text{N}) = 256,17 \text{ mg/L} = 0,2562 \text{ g/L}$

V (etanola 75%) = ?

$$c (\text{N}) = \frac{\gamma (\text{NO}_2^- - \text{N})}{M(\text{N})} = \frac{0,2562 \text{ g/L}}{14 \text{ g/mol}} = 0,0183 \text{ mol/L N} \quad c (\text{NO}_2^- - \text{N}) / c (\text{NO}_2^-) = \mathbf{1 / 1}$$

$$n (\text{NO}_2^-) = c (\text{NO}_2^-) \cdot V (\text{otpadne vode}) = 0,0183 \text{ mol/L} \cdot 3\text{L} = 0,0549 \text{ mol}$$

$$\frac{n (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{n (\text{NO}_2^-)} = \frac{3}{12} \quad n (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{3}{12} \cdot n (\text{NO}_2^-) = \frac{0,0549 \text{ mol}}{4} = 0,0137 \text{ mol}$$

$$m (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = n (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot M (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,0137 \text{ mol} \cdot 46 \text{ g/mol} = 0,6302 \text{ g}$$

$$w (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{m (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{m (\text{otopine})}$$

$$m (\text{otopine}) = \frac{m (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{w (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} = \frac{0,6302 \text{ g}}{0,75} = 0,8403 \text{ g}$$

$$V (\text{otopine}) = \frac{m (\text{otopine})}{\rho (\text{otopine})} = \frac{0,8403 \text{ g}}{0,8 \text{ g/ml}} = \mathbf{1,05 \text{ ml}}$$

Nakon što su kemijskim računom određeni volumeni etanola koji bi trebali biti dovoljni za potpunu denitrifikaciju, etanol se dodaje u smjesu volumena 5 L. Za proces denitrifikacije, koji se provodio bez suviška etanola (prema stehiometrijskom odnosu), volumen etanola koji se dodaje iznosi 3,57 ml, dok za proces denitrifikacije sa 7 %-tnim suviškom volumen iznosi 3,82 ml. Tijekom procesa denitrifikacije prate se promjena pH vrijednosti i temperature jer su to ključni indikatori završetka procesa denitrifikacije. Kada dođe do stabilizacije pH vrijednosti i temperature, ispitivanje se smatra završenim. Pored navedenog, potrebno je izmjeriti i KPK, i to na početku ispitivanja, nakon dodatka etanola te na kraju, nakon čega slijedi uspoređivanje njihovih vrijednosti kako bi se dobio uvid o kemijskoj potrošnji kisika kao pokazatelju potrošnje etanola tijekom procesa denitrifikacije. U tablicama 7-7. i 7-8. prikazane su vrijednosti masenih koncentracija nitrata i nitrita,

temperatura i pH vrijednosti u procesu denitrifikacije bez suviška i sa 7 %-tnim suviškom etanola.

Tablica 7-7. Promjena masenih koncentracija nitrata i nitrita, temperature i pH vrijednosti u procesu denitrifikacije bez suviška etanola

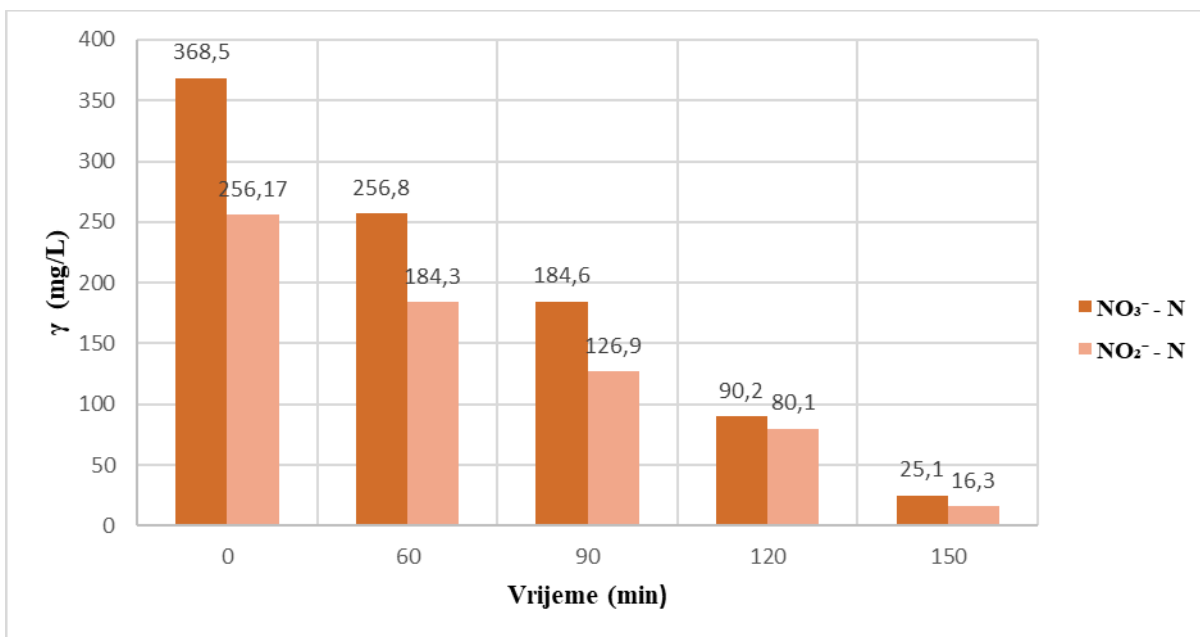
t (min)	NO ₃ -N (mg L ⁻¹)	NO ₂ -N (mg L ⁻¹)	T (°C)	pH
0	368,5	256,17	19,9	7,11
60	256,8	184,3	21,3	7,21
90	184,6	126,9	21,9	7,31
120	90,2	80,1	22,5	7,54
150	25,1	16,3	22,5	7,55

Tablica 7-8. Promjena masenih koncentracija nitrata i nitrita, temperature i pH vrijednosti u procesu denitrifikacije uz dodatak etanola u 7 %-tnom suvišku

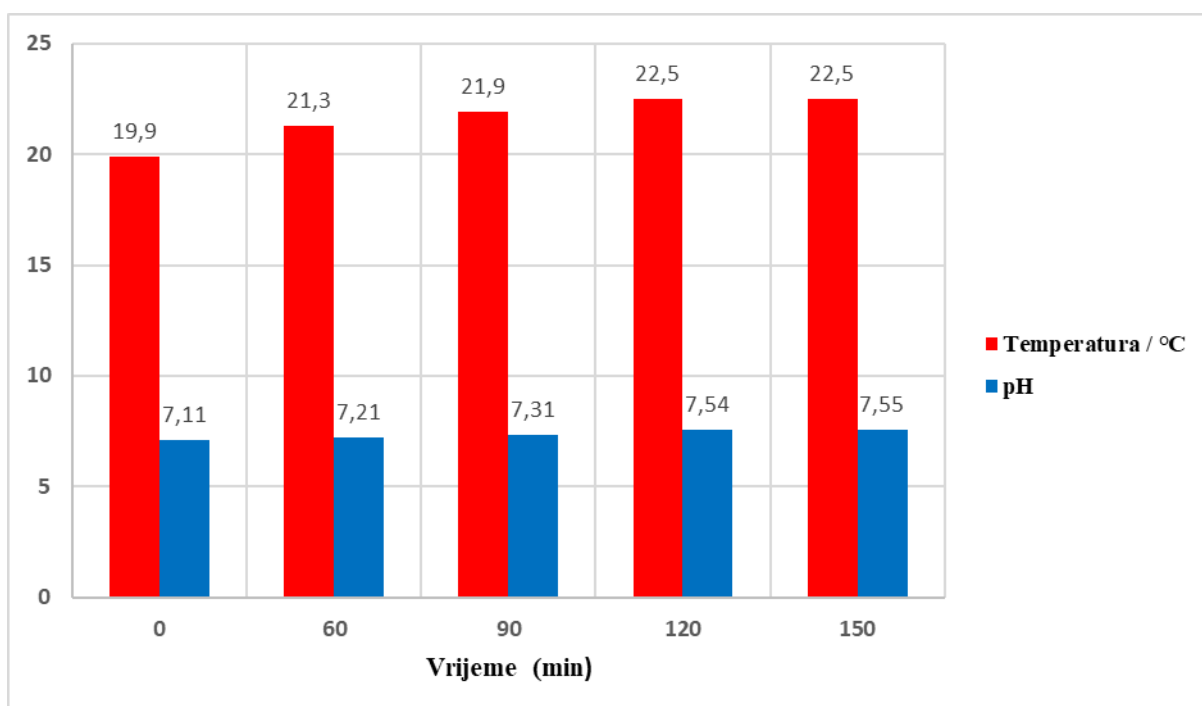
t (min)	NO ₃ -N (mg L ⁻¹)	NO ₂ -N (mg L ⁻¹)	T (°C)	pH
0	368,5	256,17	20,4	7,24
60	244,8	148,9	21,5	7,33
90	149,8	93,4	22,3	7,54
120	44,8	36,4	22,6	7,59
150	6,33	3,95	22,7	7,59

Prema podacima prikazanim u tablici 7-8. može se zaključiti da je proces denitrifikacije, koji je proveden uz dodatak etanola u 7% -tnom suvišku, uspješno proveden, budući da dobivene masene koncentracije zadovoljavaju zakonsku regulativu. Vrijednosti masene koncentracije nitrita, na kraju pokusa, manje su od granične vrijednosti koja prema *Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda* (NN 26/2020) iznosi 10 mg/L. Vrijednost za KPK na kraju reakcije je nešto veća u odnosu na početnu, zbog povećanja koncentracije kisika uslijed dodatka etanola.

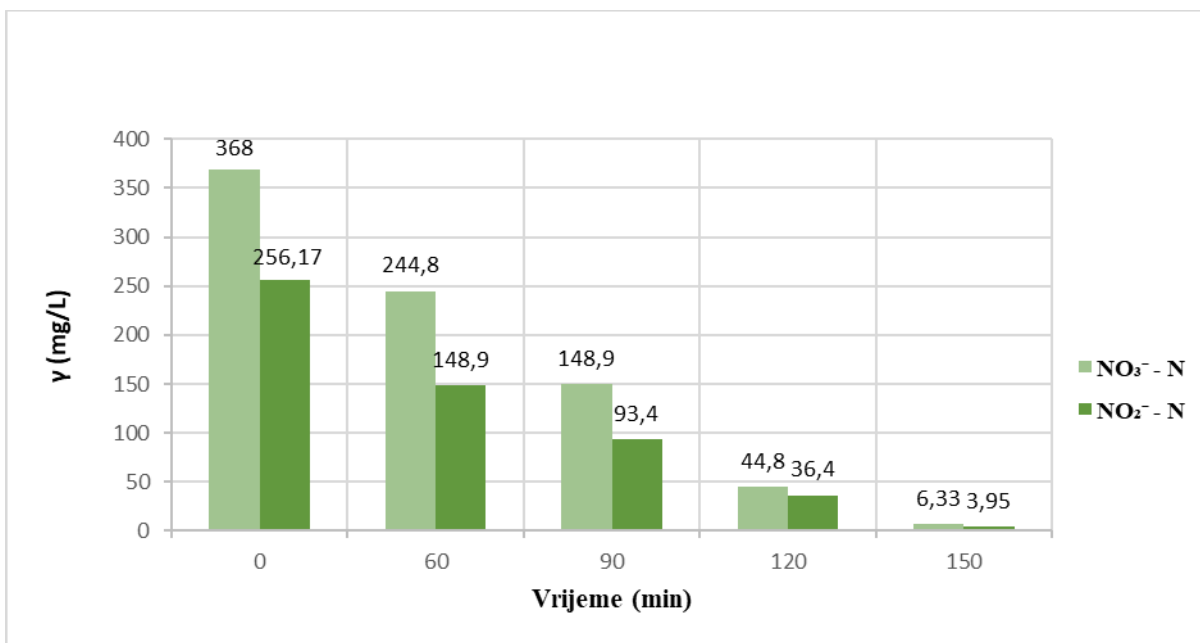
Iz grafičkih prikaza promjene temperature i pH vrijednosti, u procesu denitrifikacije sa i bez suviška etanola (slike 7-14. i 7-16.) uočava se porast oba parametra s vremenom trajanja denitrifikacije. Na grafovima (slike 7-14. i 7-16.) i tablicama (tablice 7-7. i 7-8.) uočava se stabilizacija vrijednosti pH i temperature u periodu od 120-150 min procesa denitrifikacije što je pokazatelj završetka procesa denitrifikacije. U procesu denitrifikacije sa 7% suviška etanola vidljivo je da su temperature i pH vrijednosti nešto više u odnosu na proces denitrifikacije bez dodanog suviška. Mala razlika u vrijednostima posljedica je dodatka većeg volumena etanola, što dovodi do veće brzine reakcije.



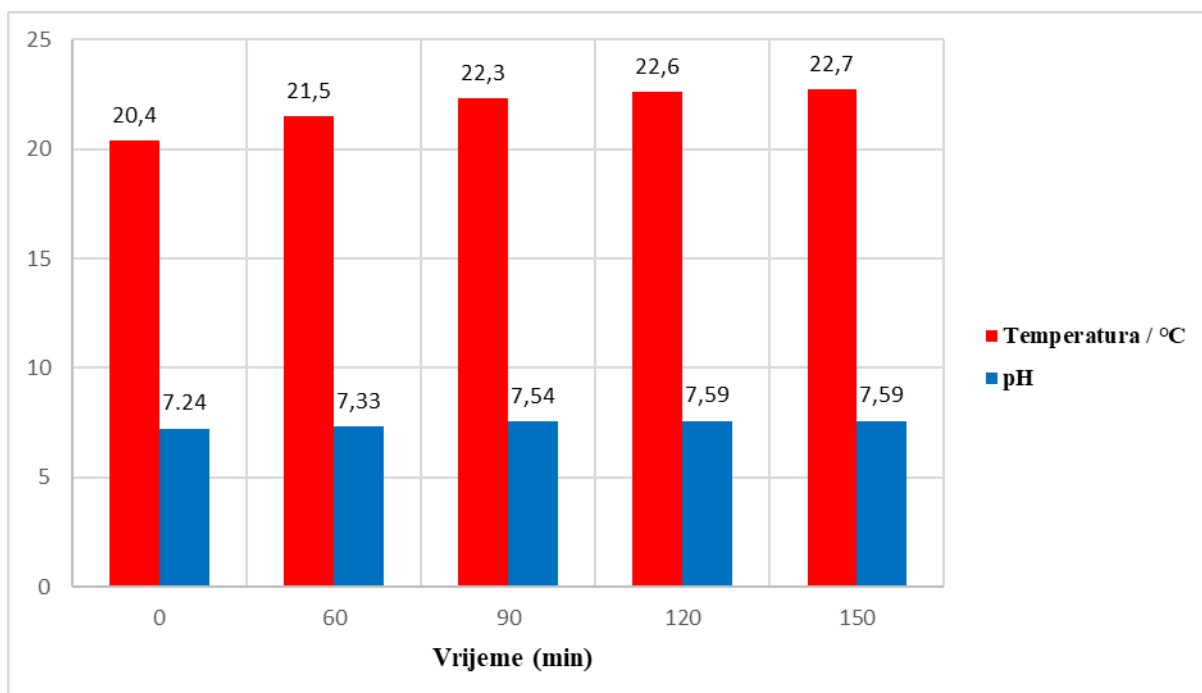
Slika 7-14. Grafički prikaz promjene masenih koncentracija NO₃⁻-N i NO₂⁻-N s vremenom trajanja denitrifikacije



Slika 7-15. Grafički prikaz promjene pH vrijednosti i temperature s vremenom trajanja denitrifikacije uz stehiometrijski dodatak etanola.



Slika 7-16. Grafički prikaz promjene masenih koncentracija NO₃⁻-N i NO₂⁻-N u ovisnosti o vremenu



Slika 7-17. Grafički prikaz promjene pH vrijednosti i temperature u ovisnosti o vremenu sa 7% suviškom etanola

Vrijednosti KPK izmjerene na početku ispitivanja, nakon dodatka etanola te na kraju ekperimenta prikazane su u tablicama 7-9. i 7-10.

Tablica 7-9. Usporedba KPK vrijednosti u različitim ciklusima procesa denitrifikacije bez suviška etanola

Vrijednosti za KPK u sve tri faze procesa denitrifikacije	
KPK / mg/L (na početku)	1741
KPK / mg/L (nakon dodatka etanola)	2285
KPK / mg/L (na kraju)	1906

Tablica 7-10. Usporedba KPK vrijednosti u različitim ciklusima procesa denitrifikacije uz 7 %-tni suvišak etanola

Vrijednosti za KPK u sve tri faze procesa denitrifikacije	
KPK / mg/L (na početku)	1741
KPK / mg/L (nakon dodatka etanola)	2352
KPK / mg/L (na kraju)	1764

U oba procesa denitrifikacije, sa i bez suviška etanola, početni KPK iznosi 1741 mg/L. Nakon dodatka etanola u različitim količinama, ovisno da li se radi o sustavu sa suviškom ili bez, KPK se naglo povećá, i to na 2285 mg/L za sustav bez suviška etanola, te na 2352 mg/L za sustav uz 7 %-tni suvišak etanola.

Dodatkom etanola u smjesu povećá se koncentracija kisika, što je vidljivo iz razlika KPK vrijednosti nakon dodatka etanola i početnih KPK vrijednosti. Za sustav bez suviška etanola ta razlika iznosi 544 mg/L, dok za sustav sa suviškom etanola iznosi 611 mg/L.

Razlika početne i konačne vrijednosti KPK za proces denitrifikacije bez suviška iznosi 165 mg/L, dok uz 7 %-tni suvišak iznosi 23 mg/L. Poželjno je da početna i konačna vrijednost KPK budu bliske ili jednake jer bi to značilo da se potrošio sav kisik za razgradnju etanola. Može se zaključiti da u sustavu bez suviška etanola nije došlo do potpune denitrifikacije, budući da je 165 mg/L etanola ostalo nerazgrađeno, dok je u sustavu sa 7% suviškom etanola preostalo tek 23 mg/L nerazgrađenog etanola.

Jako mala razlika u KPK vrijednostima (nakon dodatka etanola i početne vrijednosti) za sustav sa 7 %-tnim suviškom etanola, može biti dio mjerne pogreške u preciznosti prilikom rada sa kivetnim testom, zbog čega se može zaključiti da je proces denitrifikacije sa 7 % suviškom proveden do kraja. Na to upućuju i rezultati masenih koncentracija dobiveni na kraju procesa, za razliku od masenih koncentracija u procesu denitrifikacije bez suviška, koje nisu u granicama zakonskih regulativa. Proces denitrifikacije u oba slučaja provodio s etanolom masenog udjela 75%. Ukoliko bi se koristio etanol s većim masenim udjelom potpuna denitrifikacija bi bila uspješna i bez suviška, uz uvjet da je opterećenje ispitivanog uzorka bliskih vrijednosti masenih koncentracija kao u ovome radu.

8. ZAKLJUČAK

Otpadne vode proizlaze iz različitih vodoopskrbnih sustava i obuhvaćaju tehnološke, kućanske, oborinske i ostale vode koje su potencijalno podložne onečišćenju. Ove vode nastaju kao posljedica upotrebe vodenih resursa u različite svrhe, što uzrokuje promjene u njihovim osnovnim karakteristikama - fizikalnim, kemijskim i mikrobiološkim. Osnovni cilj obrade otpadnih voda je smanjenje onečišćenja na razinu, pri kojoj ispuštanje pročišćene otpadne vode u okoliš, ne predstavlja rizik za zdravlje ljudi niti uzrokuje nepoželjne izmjene u ekosustavu.

Procesi obrade procjednih voda s odlagališta otpada mogu se razvrstati u dvije osnovne kategorije: konvencionalne i napredne metode. Konvencionalne metode uključuju biološku obradu, fizikalno-kemijsku obradu, adsorpciju i stripiranje. S druge strane, napredne metode obuhvaćaju kemijsku oksidaciju, uključujući napredne oksidacijske procese, primjenu membranskih tehnologija te elektrokemijsku obradu. U biološke metode obrade ubrajaju se najvažniji postupci obrade: obrada aktivnim muljem, nitrifikacija i denitrifikacija.

Kod postupka obrade aktivnim muljem, osnovni mehanizam djelovanja podrazumijeva da mikroorganizmi, većinom bakterije, koriste svoj metabolizam i enzimske procese u prisutnosti kisika kako bi razgradili otopljene onečišćujuće komponente u otpadnoj vodi. Veće količine mulja obično dovode do većeg broja prisutnih mikroorganizama u aktivnom mulju, što rezultira ubrzanom biološkom razgradnjom organskih tvari. Time se povećava učinkovitost procesa pročišćavanja jer veći broj bakterija ima kapacitet za efikasniju pretvorbu amonijevog kationa u nitrite i nitrate. Smanjenjem koncentracije mulja, smanjuje se i brzina nitrifikacije što su dokazali i rezultati ispitivanja u ovom radu. Općenito, nitrifikacija se provodi u dvije faze. Prva faza obuhvaća proces oksidacije amonijevog kationa u nitrite, što provode bakterije sposobne za oksidaciju amonijaka. Te bakterije koriste oksidaciju amonijevog kationa u nitrite kao izvor energije za svoj rast. Druga faza, podrazumijeva oksidaciju nitrita u nitrate, a tu funkciju obavljaju bakterije specijalizirane za oksidaciju nitrita. Osim toga, brzina uklanjanja amonijevog kationa raste s povećanjem temperature reakcijske smjese.

Tijekom procesa denitrifikacije, nitrat se reducira (preko nitrita, dušikovog monoksida i didušikovog oksida do molekularnog dušika) s organskim ugljikom kao donatorom elektrona koji se oksidira. Brzina denitrifikacije raste s porastom temperature, i obrnuto. Optimalna temperatura za denitrifikaciju je 20-30 °C, a na temperaturama nižim od 5 °C denitrifikacija je inhibirana. Budući da bakterije troše dosta organskog ugljika u procesu nitrifikacije, često

se kao izvor ugljika koristi etanol. Za određivanje potrebne količine etanola, koji se dodaje u smjesu, prethodno se određuju masene koncentracije nitrata i nitrita kako bi se računski dobili volumeni etanola potrebi za denitrifikaciju.

Rezultati ispitivanja u ovom radu dokazuju slijedeće:

- smanjenjem hranjivosti, tj. smanjenjem udjela aktivnog mulja u ispitivanom uzorku, smanjuje se brzina nitrifikacije,
- brzina denitrifikacije raste s porastom temperature,
- proces denitrifikacije je potpun za sustav uz dodatak suviška etanola, budući da dobivene masene koncentracije nitrata i nitrita zadovoljavaju zakonsku regulativu, a razlika u KPK vrijednostima (nakon dodatka etanola i početne vrijednosti) je jako malena,
- za slična opterećenja otpadnih voda (kao u ovom radu) kod primijene etanola s većim masenim udjelom (od 75%) potpuna denitrifikacija bi bila uspješna i bez suviška etanola.

9. LITERATURA

9.1. Objavljeni radovi

- BALZER I. (1957.): Otpadne vode. Esej. Croatian Journal of Fisheries : Ribarstvo, Vol.
- BARČIĆ D. I IVANČIĆ V. (2010): Utjecaj odlagališta otpada Prudinec/Jakuševac na onečišćenje okoliša. Šumarski list br. 7–8, 347-359 str.
- BUZDOVAČIĆ A. (2018): Obrada procjedne vode odlagališta otpada primjenom šaržnog hibridnog procesa korištenjem prirodnog zeolita. Završni rad. Kemijsko-tehnološki fakultet Split, Sveučilište u Splitu.
- CHERCHI C., ONNIS-HAYDEN A., EL-SHAWABKEH I., Z GU A. (2009): Implication of using different carbon sources for denitrification in wastewater treatments
- 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 str.
- GRGAS D., ŠTEFANAC T., GALANT M., BROZINČEVIĆ A., ŠTRKALJ A., LANDEKA DRAGIČEVIĆ T. (2021): Biološka denitrifikacija. Croatian Journal of Food Technology, Biotechnology and Nutrition vol.16 (1-2), 28-34 str.
- FUX C., BOEHLER M., HUBER P., BRUNNER I. (2002): Biological treatment of ammonium-rich wastewater by partial nitrification and subsequent anaerobic ammonium oxidation (Anammox) in a pilot plant.
- GERARDI M. H. (2002): Nitrification and Denitrification in the Activated Sludge Process. Article.
- GLANCER-ŠOLJAN, M., DRAGIČEVIĆ T. L., ŠOLJAN V., BAN S., (2002): Biotehnologija u zaštiti okoliša – Interna skripta, Zagreb. Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilišta u Zagrebu.
- GLASS C., SILVERSTEIN J. (1999): Denitrification of high-nitrate, high-salinity wastewater. Water Research, 33 223–229 str.
- HOGAN, C. M., (2014): Water pollution. ed. Mark MacGinley, Encyclopedia of Earth, National Council for Science and the Environment, Washington DC.
- IVANIČEK S. (2015): Procjedne vode odlagališta otpada Jakuševac. Diplomski rad. Rudarsko-geološko-naftni fakultet Zagreb, Sveučilište u Zagrebu.
- JURAC, Z., (2009): Otpadne vode, Karlovac: Veleučilište u Karlovcu.

- KANG Y., GUG. (2013): Nitrate removal from groundwater by a denitrification biofilter packed with polycaprolactone-encapsulated polyurethane foam. *Journal of Hazardous Materials*, 244-245, 166-173.
- KREŠIĆ N., VUJASINOVIĆ S., MARIĆ I (2006): Remedijacija podzemnih voda i geosredine, Rudarsko geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu, 47-259 str,
- LU H., NURUZZAMAN F., RAVINDHAR J., CHANDRAN K. (2011): Alcohol dehydrogenase expression as a biomarker of denitrification activity in activated sludge using methanol and glycerol as electron donors. *Environmental Microbiology*, 13 2930-2938 str.
- MAO, X., JIANG, X., i JIANG, S. (2020). Sequencing batch reactors (SBRs): Recent advances and future challenges in wastewater treatment. *Bioresource Technology Reports*.
- MAYER, D. (2004.) Voda od nastanka do upotrebe, Zagreb, Prosvjeta.
- METCALF & EDDY INC., TCHOBANOGLIOUS G., BURTON F. L., STENSEL H. D. (2003): *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*; McGraw-Hill: New York, NY, USA.
- MIKIĆ A. (2012): Primjena koagulacije/flokulacije za pročišćavanje otpadnih voda nastalih u procesu obrade pirolitičkih dimnih plinova. Diplomski rad, Geotehnički fakultet Zagreb, Sveučilište u Zagrebu.
- MUŠIĆ M. (2012.). Optimiranje procesa uklanjanja dušika i fosfora u laboratorijskom SBR-u (Diplomski rad). Sveučilište u Zagrebu. Prehrambeno-biotehnološki fakultet. Zagreb: 16-19.
- OREŠČANIN, V. (2014.): Procjedne vode odlagališta otpada – kemijski sastav, toksični učinci i metode pročišćavanja, *Hrvatske vode*, 22, 1 -12.
- PERIĆ J., VUKOJEVIĆ MEDVIDOVIĆ N. I NUIĆ I. (2012): Inženjerstvo otpadnih voda: priručnik za laboratorijske vježbe. Kemijsko-tehnološki fakultet Split.
- PERUŠINA M. (2010): Značajke i obrada industrijskih otpadnih voda. Završni rad. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu.
- POLTAK, R.F. (2005); *Sequencing Batch Reactor Design and Operational Considerations*, NEIWPC, Massachusetts.
- PTIČEK SIROČIĆ A., FUJS N. I GLUMAC N. (2016): Ispitivanje fizikalno-kemijskih pokazatelja kvalitete voda, *Kem. Ind.* 65 (9-10) (2016), Geotehnički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 509–514 str.

SKOOG D. A., HOLLER F. J., NIEMAN T.A. (2007): Principles of Instrumental Analysis, 6th Edition, Thomson Brooks/Cole.

SZEKERES S., KISS I., KALMAN M., SOARES M. I. M. (2002): Microbial population in a hydrogen-dependent denitrification reactor. Water Research, 36 4088–4094 str.

ŠTRKALJ, A., (2014.) Onečišćenje i zaštita voda. Metalurški fakultet, Sisak.

TCHOBANGLIOUS G., BURTON F.L., STENSEL D. H (2003): Wastewater Engineering Treatment and Reuse (Fourth Edition).

TEDESCHI S., (1997): Zaštita voda, Zagreb. Građevinski fakultet. Sveučilište u Zagrebu.

TOLIĆ S., ĆOSIĆ I., KOS-VUKŠIĆ J., KRIVOHLAVEK A., ŠIKIĆ S. (2016): Analiza i usporedba različitih vrsta procjednih voda s odabranih odlagališta na području Republike Hrvatske i njihov utjecaj na okoliš, 75-78 str.

TOMIĆ H. (2019): Obrada otpadnih voda. Diplomski rad. Rudarsko-geološko-naftni fakultet Zagreb, Sveučilište u Zagrebu.

TUŠAR, B. (2009): Pročišćavanje otpadnih voda, Geotehnički fakultet, Zagreb.

VASILJEVIĆ, R. (2012): Identifikacija utjecaja odlagališta Jakuševac-Prudinec na podzemne vode zagrebačkog vodonosnika. Doktorski rad. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

VUKOVIĆ DUMANOVASaC M. (2021): Proces s aktivnim muljem. OSVJEŽIMO ZNANJE, Kem. Ind. 70 (3-4), 192–193 str.

9.2. Mrežne stranice

(5. srpnja 2023.)

HACH : <https://www.hach.com/p-dr1900-portable-spectrophotometer/DR1900-01H>

HACH. URL : <https://hr.hach.com/ht200s-termostat-za-visoke-temperature/product?id=26370667030#> (11. srpnja 2023.)

HACH. URL: <https://shorturl.at/nDLV5> (11. srpnja 2023.)

HACH. URL: <https://shorturl.at/tCKMY> (11. srpnja 2023.)

MEGASHOP. URL: <https://shorturl.at/dwK39> (12 kolovoza 2023.)

Operating manual Electronic Moisture Analyser – KERN URL.: <https://shorturl.at/fvIZ5> (13. srpnja 2023.)

U.S. EPA (Environmental Protection Agency). (2003). Sequencing Batch Reactors (SBR). URL: https://www3.epa.gov/npdes/pubs/sbr_new.pdf (15.6.2023.)

WATER TREATMEN SERVICES. URL : <https://shorturl.at/gkqN2> (10. lipnja 2023.)

9.3. Zakonski propisi

Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020):

https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2020_03_26_622.html