

Poboljšavanje postojećih predimenzioniranih tlačnih sustava za odvodnju u obradi otpadnih voda

Škoro, Gabrijela

Master's thesis / Diplomski rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:163117>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-16**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet

Diplomski rad

**Poboljšavanje postojećih
predimenzioniranih tlačnih sustava
za odvodnju u obradi otpadnih voda**

Ovaj diplomski rad izrađen je u okviru studija Bioproceno inženjerstvo pod mentorstvom prof. dr. sc. Predraga Horvata, Laboratorij za biokemijsko inženjerstvo, industrijsku mikrobiologiju i tehnologiju slada i piva, Zavod za biokemijsko inženjerstvo Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Praktični dio rada izrađen je na postrojenju za obradu otpadnih voda Gut Großlappen (MSE-32-Labor), u gradu Münchenu (Njemačka) pod mentorstvom dipl. ing. Volкера Pankaua te uz pomoć dipl. ing. Christiana Zollnera, dipl. ing. Christoph Zieglera i gđe. Doris Wess.

Zahvaljujem svojem mentoru, profesoru dr. sc. Predragu Horvatu, na trudu, strpljenu i stručnim savjetima pri izradi ovog diplomskog rada.

Veliko hvala mentoru u inozemstvu, dipl. ing. Volkeru Pankau, na pruženoj prilici za izradu praktičnog dijela diplomskog rada na modernom postrojenju za pročišćavanje otpadnih voda grada Münchena, na njegovoj dobroj volji i uvijek spremnoj pomoći.

Zahvaljujem svim djelatnicima MSE-a na ugodnom radu, pruženoj prilici za obogaćivanje iskustva, proširivanju znanja i nesebičnoj pomoći u bilo kojem trenutku rada.

U konačnici, htjela bih se zahvaliti svojim roditeljima i sestri koji su me budno pratili tijekom studiranja i bez kojih ne bih postigla ovo što jesam, te kolegama i najdražim prijateljima na razumjevanju i pomoći u svakom pogledu.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Diplomski rad

Sveučilište u Zagrebu

Prehrambeno-biotehnološki fakultet

Zavod za biokemijsko inženjerstvo

Laboratorij za biokemijsko inženjerstvo, industrijsku mikrobiologiju i tehnologiju slada i piva

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Biotehnologija

Poboljšavanje postojećih predimenzioniranih tlačnih sustava za odvodnju u obradi otpadnih voda

Gabrijela Škoro, 679/BPI

Sažetak:

U ovom radu uzorci prikupljeni na šest različitih mjesta u sustavu odvodnje otpadnih voda u gradu Münchenu podvrgnuti su opsežnoj kemijsko-fizikalnoj analizi. Svi uzorci bili su iz dijela grada čija je visinska kota ispod razine uređaja za pročišćavanje otpadnih voda i ispod razine gravitacijskog sustava odvodnje. Temeljem rezultata dobivenih analizom ocijenjen je mogući utjecaj prikupljenih otpadnih voda (na niskim kotama) na postojeći kanalizacijski sustav prilikom njihovog pneumatskog transporta u prihvatna okna gravitacijskog sustava. Procijenjena je potreba za kemijskim i/ili fizičkim tretmanom istih. Temeljem analiza otpadne vode i režima tečenja u sustavu odvodnje, provjerena je uporabljivost literaturnih jednadžbi (uspostavljenih za predviđanje brzine nastanka H₂S-a u otpadnim vodama s velikim vremenom zadržavanja) za procjenu i predviđanje nastanka plinovitog sumporovodika kao indikatora mogućeg zagađenja uličnog zraka kanalizacijskim plinovima.

Ključne riječi: otpadna voda, H₂S, KPK, BPK₅, biofilm

Rad sadrži: 47 stranica, 22 slika, 13 tablica, 17 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

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

Mentor: *Prof. dr. sc. Predrag Horvat*

Neposredni voditelj: *dipl. ing. Volker Pankau*

Pomoć pri izradi: *dipl. ing. Christian Zollner, dipl. ing. Christoph Ziegler i gđa. Doris Wess*

Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:

1. Prof. dr. sc. Predrag Horvat
2. Prof. dr. sc. Božidar Šantek
3. Izv. prof. dr. sc. Tibela Landeka Dragičević
4. Prof. dr. sc. Blaženka Kos

Datum obrane:

BASCI DOCUMENTATION CARD

Graduate Thesis

University of Zagreb

Faculty of Food Technology and Biotechnology

Department of Biochemical Engineering

Laboratory of Biochemical Engineering, Industrial Microbiology and Malting and Brewing Technology

Scientific area: Biotechnical Sciences

Scientific field: Biotechnology

Improvement of existing predimensional pressurised systems for drainage in wastewaters treatment

Gabrijela Škoro, 679/BPI

Abstract:

In this master thesis, wastewater samples were taken from six different locations in the drainage system of the city of München and analyzed with comprehensive chemical and physical tests. All samples were from the part of the city where elevation is under the level of the device used for purification of wastewaters and under the level of gravitational drainage system. Based on the analysis results, possible influence of wastewater samples (on low elevation) has been evaluated with regards to the sewerage system during their pneumatic transport into gravitational system's shaft for sampling. Further evaluation on chemical and/or physical treatment was performed. Based on the analysis of the wastewater samples and flow regime in the drainage system, usefulness of literature equations (made for anticipation of growth speed of H₂S in wastewaters with high retention time) was checked for evaluation and prediction of emergence of H₂S as an indicator of potential air pollution caused by sewerage gasses.

Keywords: wastewater, H₂S, CSB, BSB₅, biofilm

Thesis contains: 47 pages, 22 figures, 13 tables, 17 references

Original in: Croatian

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

Mentor: *PhD. Predrag Horvat, Full Professor*

Principal investigator: *BSc. Volker Pankau*

Technical support and assistance: *BSc. Christian Zollner, BSc. Christoph Ziegler and Mrs. Doris Wess*

Reviewers:

1. PhD. Predrag Horvat
2. PhD. Božidar Šantek
3. PhD. Tibela Landeka Dragičević
4. PhD. Blaženka Kos

Thesis defended:

SADRŽAJ

1	UVOD	1
2	TEORIJSKI DIO	2
2.1	VRSTE KANALIZACIJSKIH SUSTAVA	2
2.1.1	Mješoviti sustav	2
2.1.2	Razdjelni sustav	3
2.1.3	Polurazdjelni sustav	4
2.1.4	Kombinirani sustav	4
2.1.5	Gravitacijski sustavi	4
2.1.6	Tlačni sustavi	5
2.1.7	Kombinirani (gravitacijsko-tlačni) sustavi	5
2.2	SUMPOROVODIK (H ₂ S)	5
2.2.1	Kemijska svojstva sumporovodika	5
2.2.2	Nastajanje sumporovodika u kanalizaciji	6
2.2.3	Toksično djelovanje sumporovodika	8
2.2.3.1	Simptomi i posljedice izlaganja čovjeka sumporovodiku	9
2.2.4	Miris	9
2.3	POJAVA KOROZIJE	10
2.3.1	Korozija nastala kemijskim djelovanjem	10
2.3.2	Korozija nastala mikrobnim djelovanjem	10
2.4	PRAKTIČNE METODE U SPRJEČAVANJU NASTANKA SUMPOROVODIKA	
	11	
2.4.1	Mehaničko čišćenje kanalizacijskih cijevi	11
2.4.2	Utjecaj kemikalija na koroziju i sprječavanje neugodnih mirisa otpadne vode .	12
2.4.2.1	Dodatak soli nitratne kiseline	12
2.4.2.2	Dodatak vapna	13
2.4.3	Primjena vode za ispiranje	13
2.4.4	Čišćenje kanalizacijske mreže pomoću komprimiranog zraka	13
2.4.5	Uporaba biofiltera	14
2.4.6	Opis mjera za suzbijanje razvijanja sumporovodika u sustavu odvodnje grada Münchena	14
3	EKSPERIMENTALNI DIO	17
3.1	MATERIJALI I METODE	17
3.1.1	Materijali	17
3.1.1.1	Kemikalije	17
3.1.1.2	Apratura i pribor	17
3.1.2	Metode	19
3.1.2.1	Određivanje pH vrijednosti i temperature	19
3.1.2.2	Određivanje kemijske potrošnje kisika	19
3.1.2.3	Određivanje biološke potrošnje kisika	20
3.1.2.4	Određivanje ortofosfata	20

3.1.2.5	Određivanje ukupnog fosfata	20
3.1.2.6	Određivanje suspendiranih tvari	21
3.1.2.7	Određivanje ukupne suhe tvari i pepela	22
3.1.2.8	Određivanje sulfata, klorida i amonijaka	22
3.1.2.9	Određivanje masti	23
3.1.2.10	Taloženje u Imhoff-ovom lijevku	23
3.1.2.11	Usporedba literaturnih jednadžbi za procjenu razvoja sumporovodika u otpadnim vodama	24
3.1.2.12	Procjena mogućeg razvoja sumporovodika korištenjem literaturnih jednadžbi za uzorke otpadne vode izuzete na niskim kotama grada Münchena	25
4	REZULTATI I RASPRAVA	26
4.1	Analiza pH vrijednosti i temperature	26
4.2	Analiza biološke i kemijske potrošnje kisika	27
4.3	Analiza ukupnih fosfata, ortofosfata i amonijaka	31
4.4	Analiza klorida i sulfata	33
4.5	Analiza suspendiranih tvari	34
4.6	Analiza ukupne suhe tvari i udjela pepela	36
4.7	Analiza masti u otpadnoj vodi	37
4.8	Analiza taloženja suspendiranih čestica	38
4.9	Usporedba rezultata proračunavanja razvoja H ₂ S u uzorcima otpadne vode literaturnim jednadžbama	40
4.10	Procjena mogućeg razvoja sumporovodika korištenjem literaturnih jednadžbi za uzorke otpadne vode izuzete na niskim kotama grada Münchena	42
5	ZAKLJUČCI	45
6	LITERATURA	46

1 UVOD

Korištenje vode za potrebe ljudskog društva (kućanstva, obrt, poljoprivreda i industrija) te prirodni sustavi za nakupljanje i odvođenje oborinske vode od velikog su značaja i utjecaja na sveukupni život na Zemlji (ekosustav). Onečišćena voda koju svojom djelatnošću stvara ljudsko društvo ima bitno drugačiju mikrobiološku sliku i kemijski sastav od pitke vode, pa nekontrolirano ispuštanje u okoliš ima teške posljedice za lokalne i globalne eko-sustave. U industrijskim društvima zabilježeni su slučajevi velikih rijeka koje su bile praktički pretvorene u otvorene „odvodne kanale“. U takvim je vodama (npr. Temza, Rajna) došlo do izumiranja većine autohtonih biljnih i životinjskih vrsta. Vraćanje takvih eko-sustava u približno prethodno stanje zahtijevalo je dugotrajni financijski, stručni, tehnički i radni angažman cijelog društva. Da bi se izbjegli takvi događaji, otpadna se voda prije ispuštanja u prirodu (prijemnik) treba obraditi na uređajima za pročišćavanje otpadne vode. Da bi smo otpadnu vodu doveli do uređaja za pročišćavanje, potreban je sustav odvodnje -kanalizacijski sustav. U prošlosti su često zbog jednostavnosti gradnje upotrebljavane dugačke kanalizacijske cijevi i podzemni zatvoreni kanali (načinjeni od raznih materijala: opeka, beton, azbestno-cementni i sl.). Dugačke cijevi (uz male padove i brzine toka, tj. povećanim vremenima zadržavanja) su pogodovale stvaranju biofilma na stijenkama i taloženju na dnu cijevi. Kako otpadna voda u cjevovodu ne dolazi u kontakt s atmosferom, kisik se kroz mikrobiološke i kemijske procese veoma brzo potroši, te se mikroorganizmi prvo nađu u anoksičnim, a zatim i u anaerobnim uvjetima. Tada nastupa metanogeneza, bakterijska redukcija nitrata i sulfata, pri čemu nastaju dušik, otrovan plin – sumporovodik i metan. Sumporovodik je uzrok bitnih problema: toksičan je, ima jak neugodan miris te korodira metalne i cementne dijelova sustava. U praksi su zabilježeni pokušaji smanjivanja koncentracije i sprječavanja nastanka sumporovodika kemijskim i fizikalnim tretmanom. Poseban problem nastaje na područjima kod kojih je visinska kota privremenog prikupljanja otpadne vode znatno ispod razine na kojoj se nalazi uređaj za pročišćavanje otpadne vode. To zahtjeva povremeno tlačno prepumpavanje otpadnih voda na kotu uređaja za obradu. S navedenim problem susreće se i grad München u Njemačkoj. Svrha je ovog diplomskog rada: temeljem analiza otpadne vode i režima tečenja provjeriti uporabljivost literaturnih jednadžbi za predviđanje nastanka H₂S-a; uzorkovanjem na različitim mjestima u gradu Münchenu i analiziranjem uzoraka ocijeniti mogući utjecaj privremeno prikupljenih voda na niskim kotama na kanalizacijski sustav; i procijeniti potrebu za kemijskim ili fizičkim tretmanom istog.

2 TEORIJSKI DIO

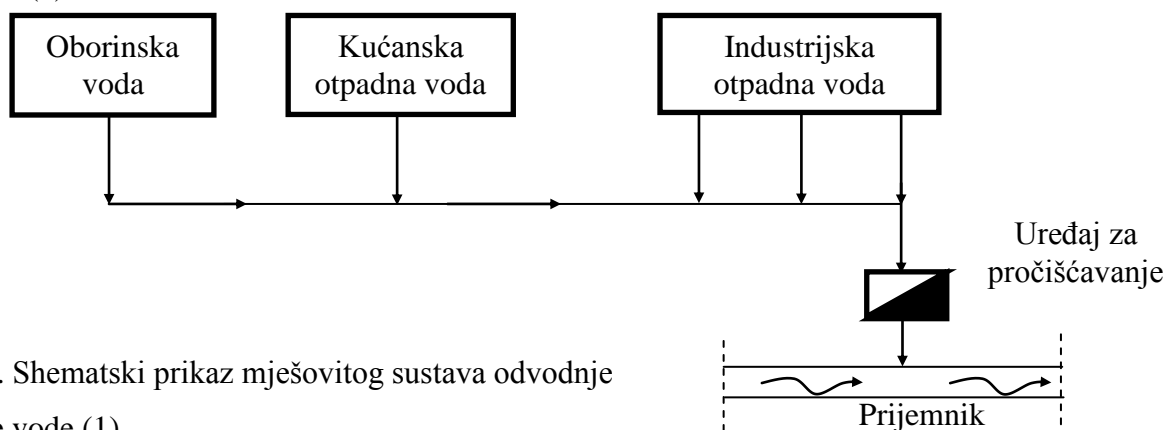
2.1 VRSTE KANALIZACIJSKIH SUSTAVA

Kanalizacijski sustavi imaju za cilj odvođenje prikupljene otpadne vode na uređaje za pročišćavanje. Sustav odvodnje se osim kanalizacijske mreže (otvorenog i/ ili zatvorenog tipa) sastoji i od građevinskih objekata (crpna stanica, sabirna, revizijska, rasteretna i preljevna okna, itd.), koji omogućavaju ispravan rad, upravljanje i održavanje mreže (od mjesta nastanka otpadne vode do uređaja za pročišćavanje i ispusta u prijemnik -recipijent). Sustave odvodnje dijelimo prema različitim kriterijima (1):

1. Obzirom na način prihvaćanja i odvodnju otpadnih voda, danas postoje:
 - a. mješoviti ili skupni sustavi
 - b. razdjelni ili odvojeni (separatni) sustavi
 - c. polurazdjelni ili djelomično razdjelni sustavi
 - d. kombinirani sustavi
2. Prema pokretačkoj sili za tečenje vode u sustavu, postoji podjela na:
 - a. gravitacijske sustave
 - b. tlačne sustave
 - c. kombinirane (gravitacijsko-tlačne) sustave

2.1.1 Mješoviti sustav

Mješoviti sustav (Slika 1.) je sustav odvodnje kod kojeg se svi tipovi voda (kućanske/komunalne, industrijske, oborinske) odvođe istim (zajedničkim) cjevovodima ili kanalima (1).



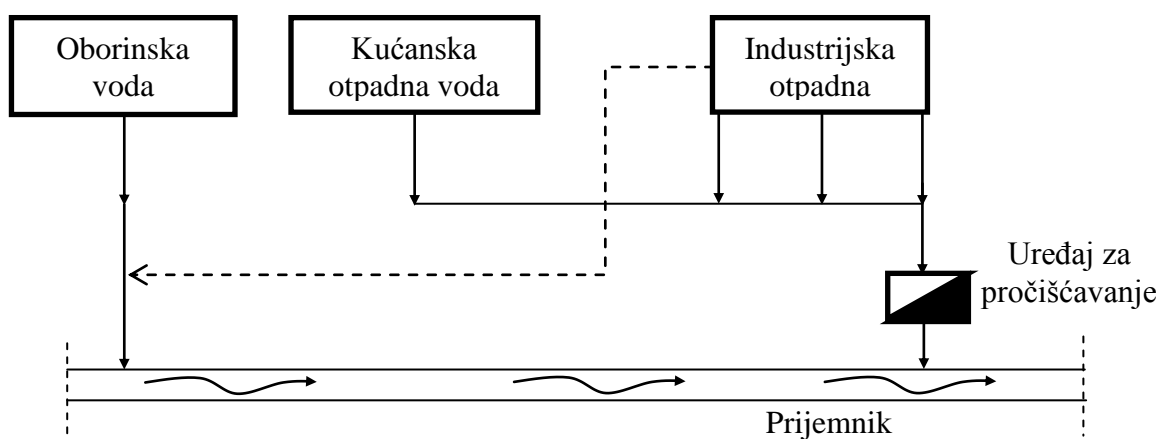
Slika 1. Shematski prikaz mješovitog sustava odvodnje otpadne vode (1)

2.1.2 Razdjelni sustav

Razdjelni sustav odvodnje (Slika 2.) može biti potpuno ili djelomično razdjelni. Potpuno razdjelni sustav izvodi se s dvije odvojene kanalske mreže, od kojih jedna služi isključivo za odvodnju oborinskih voda, a druga za odvodnju kućanskih i industrijskih otpadnih voda (1).

Potpuno razdjelni sustav odvodnje je načelno u izvedbi skuplji od mješovitog jer se izvode dvije odvojene kanalske mreže. Međutim, u sanitarnom pogledu ovaj sustav je povoljniji jer se sve otpadne vode odvede na uređaj za pročišćavanje, a njihovi dotoci su ovisni samo o potrošnji (tj. jednoličniji su jer nema utjecaja nekontroliranih oborinskih dotoka). Izbjegnute su velike razlike u količini otpadne vode između sušnog i kišnog razdoblja, a oborinske vode se odvede mimo uređaja za pročišćavanje u njihove prirodne prijemnike (vodotoke, jezera i mora). To omogućava i manje dimenzije uređaja za pročišćavanje otpadnih voda koje su kod mješovitog sustava prisutne i zahtjevaju odgovarajuće dodatne spremnike (2).

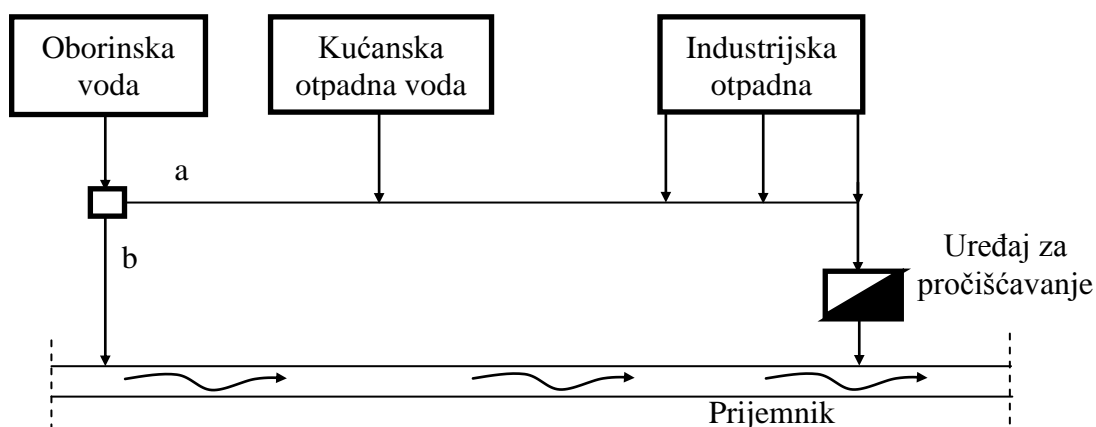
Djelomični (nepotpuno) razdjelni sustav je sustav odvodnje namijenjen samo za kućanske (komunalne) i industrijske otpadne vode. Oborinske i uvjetno čiste industrijske otpadne vode odvede se izravno u prijemnik prirodnim tokovima. Ovaj sustav je jeftiniji od potpuno razdjelnog sustava jer je izbjegnuta izvedba oborinske kanalizacije (1).



Slika 2. Shematski prikaz potpuno razdjelnog sustava odvodnje otpadne vode (1)

2.1.3 Polurazdjelni sustav

Polurazdjelni sustav (Slika 3.) odvodnje sastoji se od odvojenih kanalskih mreža za oborinsku i otpadnu vodu (kao i potpuno razdjelni sustav), no razlika je u tome što su u sustavu oborinskih kanala izvedeni razdjelni kišni preljevi. Njima se voda od pranja ulica i oborina malog intenziteta, kao i prvi (najviše zagađeni!) dotoci oborinske vode od jakih pljuskova, automatski vode u kanalsku mrežu industrijsko-kućanske (komunalne) odvodnje (Slika 3., tok „a“) te pripadnim kolektorom prema uređaju za pročišćavanje. Ostale, razmjerno čiste oborinske vode (Slika 3., tok „b“) ispuštaju se izravno u prijemnik (1).



Slika 3. Shematski prikaz polurazdjelnog sustava odvodnje otpadne vode (1)

2.1.4 Kombinirani sustav

Kombinirani sustav odvodnje otpadne vode sastoji se od mješovitog i razdjelnog sustava. Osnova kombiniranog sustava je razlika u količini otpadne vode između sušnog i kišnog razdoblja. Kolektori mješovite odvodnje su u sušnom razdoblju djelomično ispunjeni što znači da se na njih mogu priključiti komunalne otpadne vode, no tijekom kišnog razdoblja, oborinske vode koje postojeći kolektori ne mogu prihvatiti, izravno se ispuštaju u prijemnik (1).

2.1.5 Gravitacijski sustavi

Gravitacijski sustav djeluje zbog postojanja sile teže, što znači da se otpadna voda u kanalizacijskim cijevima kreće s većih nadmorskih visina na niže. Ovakav sustav je najisplativiji pošto ne zahtjeva upotrebu pumpi. (3)

2.1.6 Tlačni sustavi

U tlačnim kanalizacijskim sustavima otpadna voda se doprema s niže razine (gdje nastaje) na višu razinu (gdje se pročišćava). Za takav transport je potreban određeni pretlak. Tlak (pretlak) se postiže mehaničko-hidrauličkim ili pneumatskim sustavima. Zbog svoje robusne i jeftine gradnje, hidraulički tlačni sustav je najrasprostranjeniji sustav u transportu i obradi otpadnih voda. (4).

2.1.7 Kombinirani (gravitacijsko-tlačni) sustavi

Kombinirani sustav se najčešće koristi u nizinskim područjima. Sustav je pretežno gravitacijski, no zbog lokalnih topografskih prilika u određenim dijelovima se ne može osigurati gravitacijska odvodnja zbog čega se ugrađuju crpke koje otpadnu vodu potiskuju na potrebnu visinu, obično u prihvatno okno gravitacijskog sustava (1).

2.2 SUMPOROVODIK (H₂S)

2.2.1 Kemijska svojstva sumporovodika

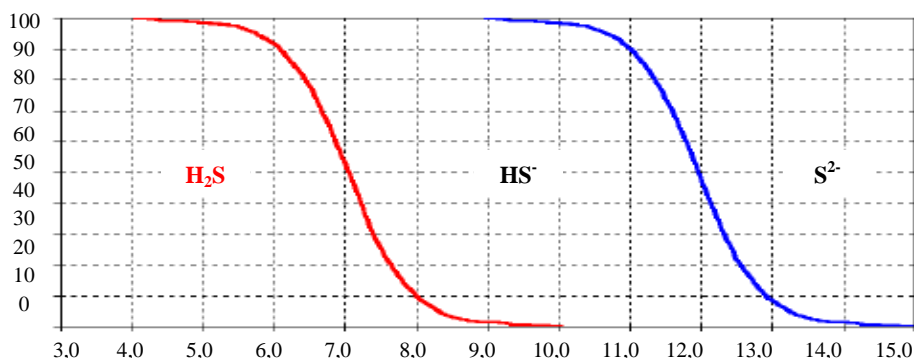
Sumporovodik je bezbojan zapaljivi plin, slatkastog okusa, mirisa po pokvarenim jajima te slabo topljiv u vodi. Jako je reaktivan i na zraku oksidira na H₂O i SO₂ te je jako reduktivno sredstvo (5). Molekula H₂S sastoji se od dva vodikova atoma i jednog atoma sumpora. Molekularna masa sumporovodika je 34,08 g, a gustoća 1,363 kg/m³ (pri atmosferskom tlaku i sobnoj temperaturi). Ima veću gustoću od zraka što ga čini težim te se skuplja pri dnu prostorija, posuda i kanalizacijskih okna. Sumporovodik se u vodenoj otopini ponaša kao slaba kiselina. U prvom koraku sumporovodik disocira na vodikov sulfid, a u drugom koraku vodikov sulfid disocira na sulfid:



Stupanj disocijacije H₂S u vodenim otopinama ovisi o pH vrijednosti otopine. Na Slici 4. je prikazana ovisnost relativne koncentracije te molekulske vrste u nedisociranom i disociranom obliku (H₂S i HS⁻) o pH vrijednosti. Do vrijednosti pH 5, sumporovodik se nalazi pretežito u nedisociranom obliku, u području pH vrijednosti 5-9 je djelomično

disociran (u obliku vodikovog sulfid iona), a u području visokih pH vrijednosti ($\text{pH} > 12$) više od 50% je u potpuno disociranom obliku (S^{2-} ion).

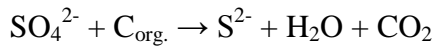
Osim pH vrijednosti na slabu topljivost sumporovodika u vodi također djeluje i povećanje temperature. Povišenjem temperature topljivost sumporovodika u vodi se smanjuje. Dakle, što je pH vrijednost niža i temperatura viša, veći će udio sumporovodik biti u nedisociranom stanju, a to znači i veću šansu da se pojavi u plinovitom stanju i predstavlja problem za okolinu. Druga dva (disocirana) oblika sumporovodika (HS^- i S^{2-}) su dobro topiva u vodi te su zbog toga u tom stanju bezopasni u pogledu razvoja neugodnih mirisa (6).



Slika 4. Prikaz ovisnosti disociranog i nedisociranog oblika o pH-vrijednosti (6)

2.2.2 Nastajanje sumporovodika u kanalizaciji

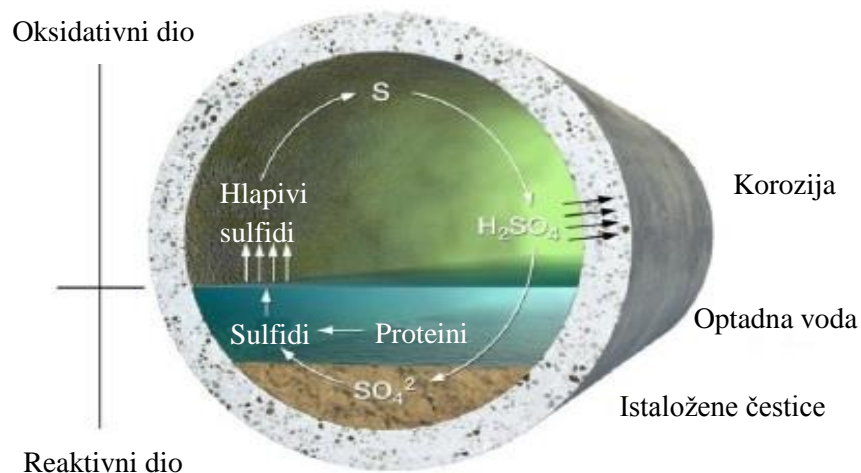
Glavni izvori sulfidnih spojeva su tlo, u njemu prisutni minerali u čvrstom obliku te voda u kojoj su otopljeni sumporni spojevi. Sumporovodik nastaje na mjestima gdje se odvija proces truljenja organskih sastojaka otpadne vode. U aneobnim uvjetima sulfat se reducira do sumporovodika (H_2S). Navedene procese provode sulfat reducirajuće bakterije koje u obliku biofilma rastu na unutrašnjoj površini kanalizacijskih cijevi. U sulfat reducirajuće bakterije ubrajamo autotrofne sojeve (sintetiziraju sastojke stanice iz CO_2 kao jedinog izvora ugljika i anorganskih izvora biogenih elemenata) i heterotrofne sojeve (sintetiziraju sastojke stanice iz organskih spojeva). Sulfat reducirajuće bakterije su halotolerantni mikroorganizmi što znači da podnose više koncentracije soli, mogu rasti u rasponu pH vrijednosti od 5 do 9,5 te u velikom temperaturnom raspon ($5 - 75^\circ\text{C}$). Kao supstrat za izvor ugljika heterotrofne sulfat reducirajuće bakterije koriste jednostavne spojeve poput acetata, etanola, butirata, laktata, formiata, propionata te masne kiseline i više alkohole. U procesu nastanka H_2S sudjeluju citokromi respiratornog lanca te kisik (iz sulfata) kao akceptor vodikovih iona. Na taj način se sulfat ion reducira do sulfida koji se oslobađa u obliku sumporovodika (ovisno o pH i temperaturi)(6).



Sulfat reducirajuće bakterije se nalaze u dijelu biofilma u kojem vladaju anaerobni uvjeti. Biofilm je smjesa bakterija, gljivica i drugih organizama koja se skuplja na unutrašnjoj površini kanala što znači da su mikroorganizmi na površini biofilma uglavnom aerobni dok do dubljih slojeva bakterija kisik ne difundira. Tijekom anaerobnog metabolizma dolazi do sinteze organskih kiselina te do redukcije sulfata u sulfid (7).

Svježa (neodstajala) komunalna otpadna voda sadrži relativno mali broj sulfat reducirajućih bakterija, minimalno 0,5 mg/L otopljenog kisika te nikakve ili vrlo male količine sumporovodika. Tijekom vremena nastali biofilm u kanalu troši kisik iz otpadne vode što dovodi do nastanka anaerobnih uvijeta te potpunog nestanka aerobnog sloja biofilma. Ovaj proces promjene aerobnih u anaerobne uvijete odvija se uzduž cjevovoda i ovisan je o udjelu kisika u vodi, o temperaturi i o organskom onečišćenju otpadne vode.

Kako se zbog nedostatka kisika nastali sumporovodik ne oksidira, on u obliku plina difundira u otpadnu vodu (Slika 5.) te zbog promjene tlakova unutar kanalizacijskih cijevi izlazi u atmosferu. Glavni problemi pri tome su neugodan miris koji se javlja u blizini kanalizacijskih otvora (širi se u okolinu što ometa svakodnevni život stanovnika) i korozija metalnih i betonskih dijelova sustava. Razlog korozivnog djelovanja je kiselost otpadne vode nastala djelovanjem mikroorganizama, koja može biti uvećana zbog same prirode otpadnih voda nastalih u različitim proizvodnim procesima (kemijska industrija, pivovare, mljekare itd.).

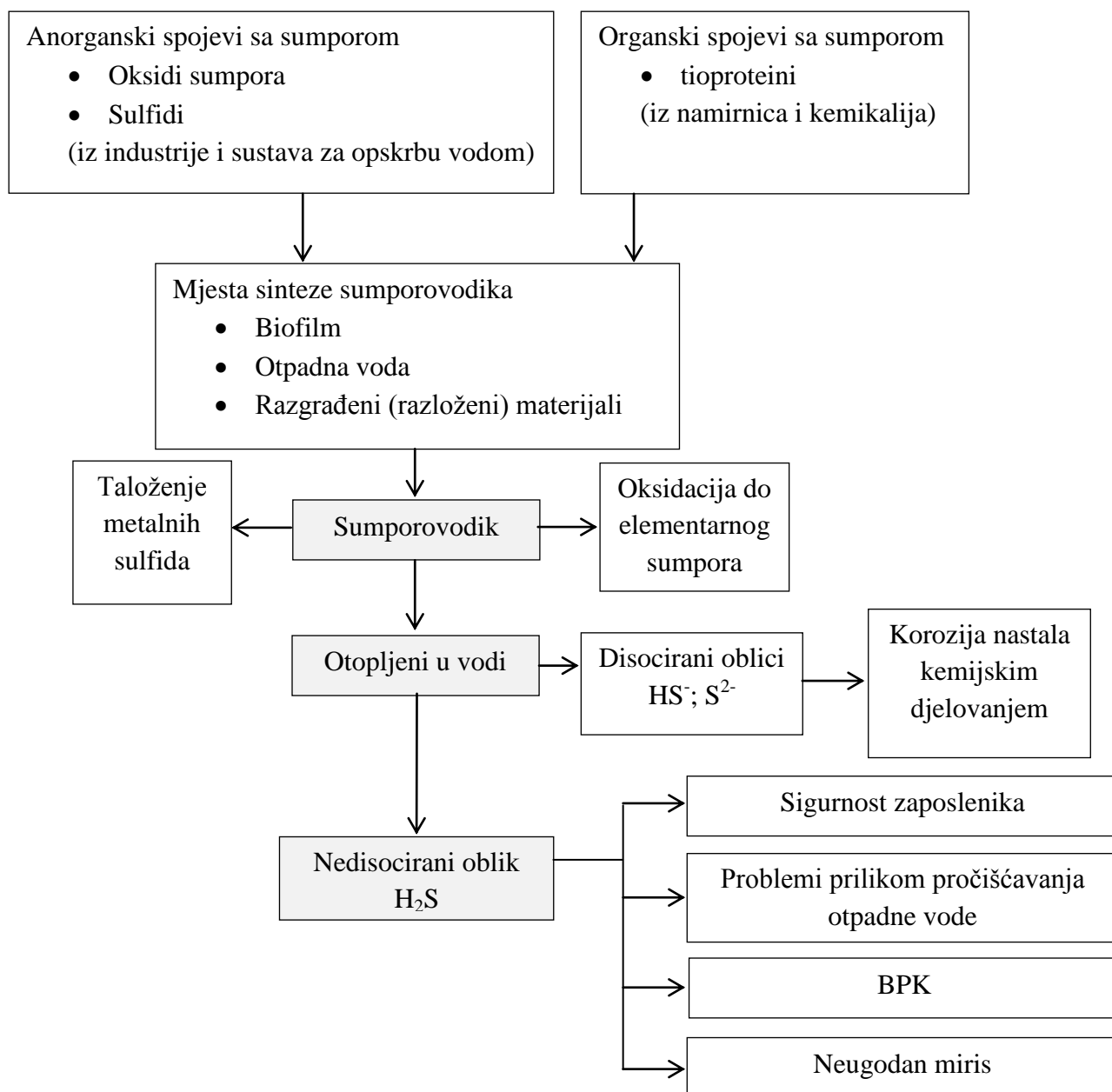


Slika 5. Shematski prikaz procesa truljenja organskih sastojaka i nastajanje sumporovodika (8)

2.2.3 Toksično djelovanje sumporovodika

Razvijanjem sumporovodika javljaju se različiti problemi vezani za rad i održavanje kanalizacijskog sustava koje je teško riješiti (6):

- opasnost za radnike koji rade na uređajima za odvodnju otpadne vode (otrovan plin)
- razvoj vrlo neugodnih mirisa i korozije
- poteškoće prilikom pročišćavanja otpadne vode (moguće reakcije s nekim flokulantima, npr. FeCl_3)



Slika 6. Ishodišne tvari, mjesta nastajanja, nastali produkti i posljedice pojave sumporovodika u otpadnoj vodi (6)

2.2.3.1 Simptomi i posljedice izlaganja čovjeka sumporovodiku

Na stupanj toksičnog djelovanja sumporovodika na čovjeka utječu koncentracija otrovnog plina te vrijeme izlaganja. U sljedećoj tablici prikazane su moguće nuspojave kod osobe u slučaju izlaganja H₂S (6):

Tablica 1. Moguće nuspojave nakon kraćeg ili dužeg izlaganja H₂S

Koncentracija H ₂ S [ppm]	Moguće nuspojave
0,002-0,15	Primjećuje se neugodan miris
3-5	Značajan neugodan miris
10	Najveća dopuštena koncentracija za rad
10-20	Iritacija očiju
>45	Ozbiljna povreda očiju
50-100	Iritacija dišnog sustava, pogotovo sluznice
>150	Paraliza osjetila mirisa
200-500	Glavobolja, umor, vrtoglavica, tjeskoba, mučnina, smetenost
>500	Pogođen središnji živčani sustav, respiratorna paraliza, gubitak svijesti, grčevi, prestanak disanja, smrt
>900	Smrt za nekoliko sekundi

2.2.4 Miris

Miris je subjektivno svojstvo iz razloga što svaki čovjek drugačije osjeti i doživljava intenzitet mirisa. Spojevi koji se razvijaju u otpadnoj vodi, a prouzrokuju izrazito neugodne mirise su: sumporovodik (H₂S), amonijak (NH₃), merkaptani, maslačna kiselina (C₄H₈O₂), trimetilamin (C₃H₉N) i skatol (C₉H₉N). Budući da plinoviti sumporni spojevi spadaju među plinove s najintenzivnijim mirisom (vrlo nizak prag osjetljivosti), prilikom mjerenja količine nastalih kanalizacijskih plinova kao vodeći parametar i indikator se koristi količina razvijenog sumporovodika. Drugi razlog za takav postupak je i činjenica da se koncentracija sumporovodika u zraku (a i u vodi) može lako mjeriti. Posebno opasno kod ovog plina je to što djeluje na pasiviziranje osjetila njuha pa se nakon nekog vremena, njegov miris ne može više osjetiti (6).

2.3 POJAVA KOROZIJE

Pojava korozije podrazumijeva sve kemijske, elektrokemijske ili mikrobiološke reakcije na metalnim i nemetalnim konstrukcijama koje vode do oštećenja. Do korozije dolazi zbog (9):

- Sastava vode i tla na vanjskoj strani kanalizacijske mreže
- Sastava otpadne vode u kanalizaciji
- Sastava kanalizacijskog zraka iznad površine otpadne vode u kanalu

2.3.1 Korozija nastala kemijskim djelovanjem

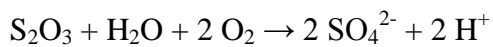
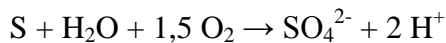
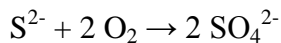
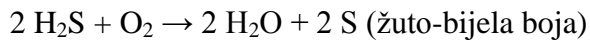
Sumporovodik se u vodenoj otopini ponaša kao slaba kiselina, dok u prisutstvu zraka izaziva snažnu koroziju metalnih predmeta, posebno nezaštićenih neplemenitih metala. Na ovaj način nastala korozija zahvaća samo kanalizacijski sustav, odnosno one dijelove koji su u kontaktu s otpadnom vodom (6).

2.3.2 Korozija nastala mikrobnim djelovanjem

„Biogena“ korozija zahvaća dio kanala iznad vodene površine ako je obrastao mikrobnim filmom. Ovom procesu pogoduje viša temperatura, sporo protjecanje otpadne vode u kanalu (dugo vrijeme zadržavanja) i slaba prozračnost kanala (niski udio kisika u zračnom sloju iznad tekućine). Sam sumporovodik u nedisociranom stanju nije posebno korozivan, nego se bakterijskim djelovanjem (npr. *Thiobacillus vrsta*) prevodi u prisustvu tragova kisika u sulfatnu kiselinu (H_2SO_4) koja je bitno jači reaktant. Korodirana površina ima karakterističnu žuto-bijelu boju (boja elementarnog sumpora), porozna je, a pH vrijednost vlažnog sloja iznosi pH 5 pa i manje.

U kanalima ili podzemnim spremnicima koji su djelomično napunjeni otpadnom vodom nema dobre prozračnosti, pa uz nastali H_2S plin i visoku vlažnost zraka djeluju kondenzacijski procesi, a time i povoljni uvjeti za proces biogene korozije.

Bakterije odgovorne za proces korozije tzv. sulfurikanti su aerobni, Gram-negativni kemolitotrofi (rast im je ovisan o oksidaciji anorganskih spojeva iz okoline). Za sintezu staničnog materijala stanice kao jedini izvor ugljika koriste CO_2 (autotrofi), a za izvor energije spojeve sa sumporom i željezom, npr. FeS .



Nekorodirani beton ima relativno malu propusnost, no pošto je silikatno-vapnenaste osnove ima određenu poroznost, ali i mali broj pora je dovoljan je da se u njima smjeste bakterije mikroskopske veličine. Poroznost betona omogućava difuziju otopljenih tvari, pa dolazi do smanjenja pH vrijednosti i otapanja kalcijevog hidroksida. Na taj način raste poroznost (propusnost) betona i dolazi do naseljavanja i razmnožavanja mikroorganizama koji tvore film, stvaraju metabolite i tako dalje korodiraju metalne i betonske dijelove (6).

2.4 PRAKTIČNE METODE U SPRJEČAVANJU NASTANKA SUMPOROVODIKA

Postoje dva osnovna načina pomoću kojih je moguće smanjiti problem razvoja H_2S . Jedan od načina je fizičko uklanjanje mikrobnog biofilma koji se skuplja na unutrašnjoj površini cijevi, a drugi način je djelovanje kemikalijama (na kemijski proces nastajanja H_2S ili na već nastali H_2S) (10).

2.4.1 Mehaničko čišćenje kanalizacijskih cijevi

Prolaskom otpadne vode kroz kanalizacijske cijevi, na površini cijevi se razvija biofilm. Biofilm se sastoji od raznovrsnih bakterija od kojih su neke odgovorne za anaerobnu proizvodnju sulfida iz sulfata u anoksičnim zonama (sulfatno disanje), a druge za oksidaciju sulfida do sulfata (u aerobnim zonama). Uklanjanjem biofilma iz kanalizacijskih cijevi postiže se i sprječavanje njegove biokemijske aktivnosti. Jedna od metoda jest i klasično mehaničko čišćenje. Klasično mehaničko čišćenje postiže se uporabom tijela različitih oblika i čvrstoće, koja se prisilno tlače (hidraulički ili pneumatski) kroz kanale. Time, zbog smičnih naprezanja, dolazi do njihovog abrazivnog djelovanja na biofilm. Takva tijela su izrađena od različitih materijala (npr. stiropora, ekspanzirane gline, poliesterskih i PE i PVC materijala) i izgledaju poput kratkih valjaka, kuglica ili elipsoida. Alternativa klasičnom mehaničkom čišćenju je čišćenje pomoću LECA materijala („Light expanded clay aggregate“). Ti se materijali u obliku kuglica dodaju vodi u određenoj količini te se pumpaju kroz cijev. Promjer kuglica LECA materijala određuje se na temelju promjera cijevi koju treba čistiti kao i na temelju

dimenzija rešetki i mehaničkih grablji. Kako bi se proces čišćenja kanala LECA materijalom poboljšao, dodaje se i mala količina tenzida čime se smanjuje površinska napetost i omogućava „ispiranje“ biofilma. Nizom pokusa ustanovljeno je da djelovanje čišćenja LECA materijalom drži cjevovod „čistim“, odnosno, da željeni efekt traje po prilici jedan tjedan (6).

2.4.2 Utjecaj kemikalija na koroziju i sprječavanje neugodnih mirisa otpadne vode

2.4.2.1 Dodatak soli nitratne kiseline

Nitrat, dodavan u obliku kalcij (II) nitrata ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) i željezo (III) nitrata ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), trebao bi povoljno utjecati na anoksične uvjete u kanalu. Na taj način bi se tzv. nitratnim disanjem izbjeglo nastajanje sumporovodika, a već nastali sumporovodik bi se oksidirao. Pokusima je ustanovljeno da se na ovakav način uklanja samo mali dio H_2S -a, što je objašnjeno relativno kratkim izlaganjem kemikalijama (manje od 4 sata). Nakon 2-3 dana izlaganja otpadne vode $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, koncentracija H_2S u zraku se smanjila do granice mjerljivosti, dok su izmjerene koncentracije H_2S u vodi bile još uvijek previsoke. Pretpostavljeno je da se zbog procesa denitrifikacije i prisutnosti kalcija pH-vrijednost otpadne vode povećala, zbog čega je moguće da u tim uvjetima prevlada disocirani oblik sumporovodika. Daljnjim pokusima je ustanovljeno da kalcijev nitrat vrlo dobro djeluje na sprječavanje korozije i neugodnih mirisa, no prestankom doziranja kalcijevog nitrata koncentracija sumporovodika se vrlo brzo ponovno povećala, a to zahtjeva veliku potrošnju kemikalija (troškovi!). Kombinacijom mehaničkog čišćenja LECA materijalom i smanjenog doziranja kalcijevog nitrata, unutar 5 dana, postignuti su jednaki rezultati kao i kod tretiranja sa duplo većom količinom kalcijevog nitrata bez mehaničkog čišćenja.

Korištenje željezovog nitrata ima dvostruko djelovanje: ion željeza stvara sa sulfidima iz otpadne vode netopivi željezov (II) sulfid, dok nitrat ion sprječava nastanak anaerobnih uvjeta pa time i sam nastanak sumporovodika. Također, u kombinaciji sa mehaničkim čišćenjem kanala se smanjuje količina potrebnih kemikalija, a time i ukupni troškovi. No, makar su rezultati dobiveni djelovanjem kemikalijama pokazali pozitivni učinak na smanjenje koncentracije sumporovodika, ovakav način suzbijanja njegove pojavnosti pokazao se kao vrlo kratkotrajno rješenje. Već nakon 2 tjedna koncentracija sumporovodika ponovno narasla i dostigla vrijednosti koje je imala prije tretmana (6).

2.4.2.2 Dodatak vapna

Vapno (kalcijev (II) oksid) povećava pH vrijednost otpadne vode jer u vodenim otopinama prelazi u kalcijev (II) hidroksid. Time se uvelike sprječava nastanak sulfidnih spojeva. Za ispitivanje djelovanja tog spoja je pripremljena smjesa vapna i vode (10%-tna smjesa). Sporim, postepenim doziranjem u kanale postignuto je duže vrijeme zadržavanja (preko 10 sati) čime je koncentracija sumporovodika u otpadnoj vodi znatno smanjena. U usporedbi s korištenjem soli nitratne kiseline, ova metoda je puno jeftinija, no već 4.-5. dana nakon primjene koncentracija sumporovodika je dostigla početnu vrijednost (6).

2.4.3 Primjena vode za ispiranje

Ispiranje kanalizacijske mreže, u svrhu smanjenja koncentracije sumporovodika i sprječavanja njegovog nastanka te za uklanjanje mikrobne biomase (filma), se obavljalo vodom iz prirodnog jezera. Zbog relativno visoke koncentracije kisika u vodi jezera, otpadna voda u kanalu se razrjeđivala vodom iz jezera (bogatom na kisiku) pa su se time anaerobni uvjeti mijenjali u aerobne. Time se smanjilo koncentraciju sumporovodika, no čim su se kanali ponovno ispunili otpadnom vodom, problem se vratio. Ovakav način sprječavanja razvoja sumporovodika i filma mikrobne biomase prilično je učinkovit, ako se provodi učestalo. Glavni nedostatak ove metode je potreba za čestim dovođenjem vode iz jezera (vodotoka). U nekim zemljama, (npr. München, Njemačka) je zabranjeno korištenje vode iz rijeka ili jezera u svrhu čišćenja kanalizacijske mreže (6).

2.4.4 Čišćenje kanalizacijske mreže pomoću komprimiranog zraka

Spomenuto je da su za sprječavanje nastanka neugodnog mirisa potrebni aerobni ili anoksični uvjeti u kanalima. Najjednostavniji način da se to ostvari je tlačenje zraka u kanalizacijsku mrežu pomoću kompresora. No, budući je kisik slabo topiv u vodi, potrebne su različite modifikacije sustava. Ova metoda se obično primjenjuje u sustavima za transport prikupljene otpadne vode na više visinske kote (pneumatskim i prepumpnim načinom) gdje se upuhivanje zraka vrši tijekom mirovanja (pumpe odnosno pneumatskog tlačenja) (6).

2.4.5 Uporaba biofiltera

Primjena biofiltera je jedan od najjednostavnijih i najjeftinijih načina u borbi protiv ispuštanja neugodnih mirisa iz kanalizacije u atmosferu. Filter je ispunjen organskim materijalom koji služi kao nosač mikroorganizmima i postavlja se direktno ispod poklopca okna. Nedostatak biofiltera je dugotrajnost uspostave biološki aktivne biomase. Da bi se postigle željene koncentracije sumporovodika i da bi filter bio aktivan, mora proći čak 6-8 tjedana (11).

2.4.6 Opis mjera za suzbijanje razvijanja sumporovodika u sustavu odvodnje grada Münchena

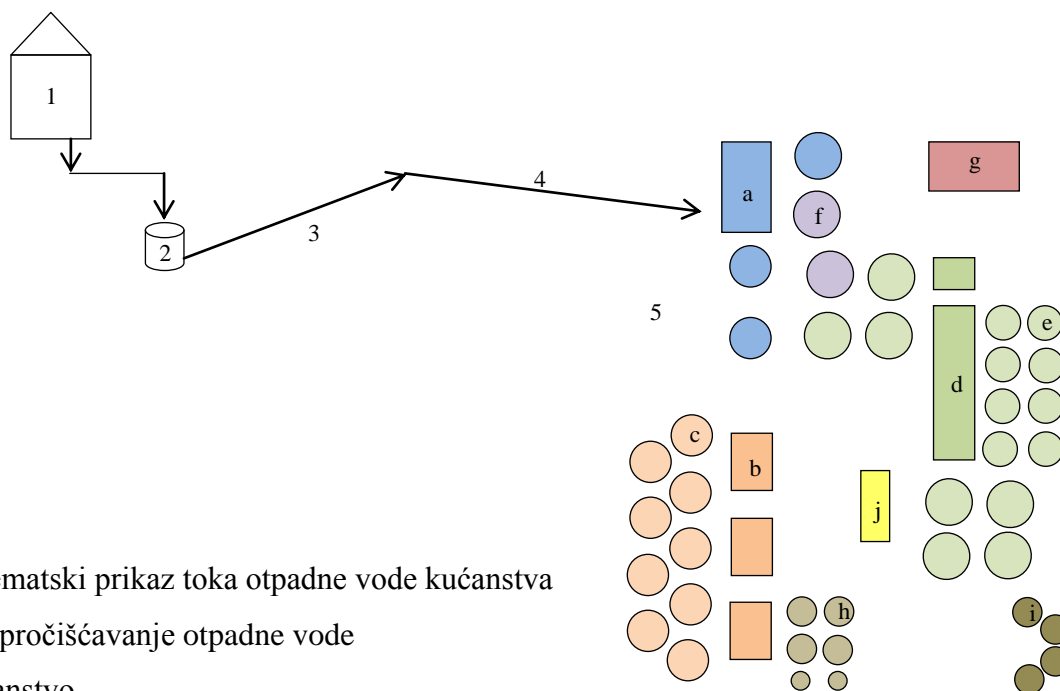
U Münchenu postoji mreža kanala za odvodnju otpadne vode. Nalazi se nekoliko metara (~4,5 m) ispod površine zemlje. Odvodnja otpadne vode je pretežito gravitacijska (voda zbog visinske razlike otječe slobodnim padom do uređaja za pročišćavanje otpadnih voda). Problem čine dijelovi gradskog naselja smješteni na nižoj nadmorskoj visini od ostatka grada, čak niže i od samog uređaja za obradu otpadnih voda. Trenutačno, taj mali dio kućanstava otpušta otpadnu vodu u zemlju (korištenjem trostupanjskih upojnih taložnica). Namjera je da se taj dio grada poveže na postojeću gravitacijsku kanalizacijsku mrežu tlačnim cjevovodima. Spomenuti dio grada je samo djelomično naseljen i izgrađen, što znači da će se vrlo vjerojatno broj stanovnika u određenom vremenskom razdoblju znatno povećati. Postavlja se pitanje gradnje kanala koji će imati dovoljno mali promjer tako da trenutačna odvodnja otpadne vode bude zadovoljavajuća, a dovoljno veliki promjer da pokrije odvodnju otpadne vode za buduća kućanstva. Trenutačno male količine otpadne vode mogle bi imati predugo vrijeme zadržavanja ako se izvedu preširoke odvodne cijevi. To bi omogućilo pojavu anaerobnih zona, stvaranje biofilma na stjenkama i procese truljenja organskih tvari u otpadnoj vodi. Da bi se izbjegli budući problemi, u ovom diplomskom radu je analizirana otpadna voda izuzeta iz kanala u različitim dijelovima grada. Mjesta uzorkovanja spadaju u dio kanalizacijske mreže koji se nalazi na nižoj nadmorskoj visini od uređaja za pročišćavanje otpadne vode. U tim se cijevima otpadna voda duže zadržava, nema konstantnog toka, pa dolazi i do truljenja. Upuhivanjem zraka pod visokim tlakom pomoću kompresora u kanalizacijske cjevovode, postiže se visok stupanj uklanjanja mikrobne biomase s unutrašnjih stijenki cijevi. Uklanjanjem mikrobne biomase, smanjuje se i biosinteza sumporovodika. Ovakvo pneumatsko čišćenje kanala odvija se otprilike jednom mjesečno. Takav postupak je moguć ako su cijevi u potpunosti ispunjene otpadnom vodom, jer u suprotnom, dio zraka iz

kompresora prolazi iznad površine otpadne vode i čišćenje nije potpuno. Kompresor je spojen na krajnju točku cijevi koja služi za odvodnju, a nalazi se kod zadnje kuće na pripadnoj prometnici. To znači da kanalizacijska cijev počinje kod te kuće i tu ima priključenu prepumpnu stanicu i mjesto za priključak kompresora. Kompresorom se u cijev tlačio zrak koji je strujao pod visokim tlakom od mjesta priključka kompresora pa do spojnog okna s gravitacijskom mrežom. Na taj način se cijev čistila hidrauličko-pneumatskim udarima. Tlačenjem zraka kroz cijev se biofilm nastao na unutrašnjoj stjenci cijevi odvajao od stjenke i zajedno s otpadnom vodom transportirao u glavnu kanalizacijsku gravitacijsku mrežu. Osim redovitog čišćenja komprimiranim zrakom, postavljaju se i biofilteri ispod poklopaca prihvatnih šahtova gravitacijske kanalizacije, (u koje se tlači spomenuta otpadna voda pa predstavljaju mjesto gdje je zbog turbulencija moguć izlaz neželjenih plinova u atmosferu!). Biofilteri djeluju na način da u njima imobilizirani mikroorganizmi za svoj rast koriste plinovite spojeve nastale tijekom truljenja otpadne vode. Istovremeno, oni služe i za apsorptivno pročišćavanje izlaznog zraka prilikom pneumatskog čišćenja.



Slika 7. Spajanje kompresora na kanalizacijsku cijev (lijevo)

Uzorkovanje (desno)



Slika 8. Shematski prikaz toka otpadne vode kućanstva i uređaja za pročišćavanje otpadne vode

- 1- Kućanstvo
- 2- Spremnik za otpadnu vodu kućanstva
- 3- Kanalizacijska mreža s tlačnim sustavom
- 4- Kanalizacijska mreža sa sobodnim padom
- 5- Postrojenje za obradu otpadne vode sa podjedinicama :
 - a. Prethodna obrada otpadne vode (odstranjivanje krupnih tvari pomoću rešetki i krupnih sita) i primarna obrada otpadne vode (pjeskolov i mastolov – uklanjanje zrnatih, pahuljastih i plivajućih čestica iz otpadne vode taloženjem i isplivavanjem – primarni mulj) u cilindrično-konusnim bazenima
 - b. Sekundarna obrada otpadne vode – (djelovanjem mikroorganizama, uz dovod zraka, razgrađuju se organski spojevi)
 - c. Bazeni za bistrenje (flokulacija međuprodukata i njihovo taloženje – sekundarni mulj)
 - d. Proces nitrifikacije (amonijak se oksidira do nitrira, a nitriri do nitrata)
 - e. Bazeni za bistrenje
 - f. Denitrifikacija (prevođenje nitrata pomoću mikroorganizama u elementarni dušik koji se ispušta u atmosferu)
 - g. Pješčani filtri punjeni kvarcnim pijeskom – zadnji stupanj pročišćavanja prije ispuštanja obrađene vode u prirodu
 - h. Prešanje/Ugušćivanje mulja
 - i. Truljenje mulja i nastajanje bioplina
 - j. Regeneracija energije uporabom dobivenog bioplina

3 EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 MATERIJALI I METODE

3.1.1 Materijali

3.1.1.1 Kemikalije

1. Alilthiourea ($C_4H_8N_2S$), 20 g/L, Bernd Kraft
2. Amonij željezov (II) sulfat * 6 H_2O , $c((NH_4)_2Fe(SO_4)_2) = 0,12 \text{ mol/L}$, Sigma Aldrich
3. Bezvodni natrijev sulfat (Na_2SO_4), Sigma Aldrich
4. Dušična kiselina, HNO_3 , 65%, Sigma Aldrich
5. Kalij hidrogen ftalat ($C_8H_5KO_4$), Merck Millipore
6. Magnezijev sulfat heptahidrat ($MgSO_4 \times 7 H_2O$), Sigma Aldrich
7. Natrijev sulfat, bezvodni, Na_2SO_4 , Sigma Aldrich
8. Otopina kalijevog dikromata, $c(K_2Cr_2O_7) = 0,02 \text{ mol/L}$, živin (II) sulfat : 80g $HgSO_4$, Sigma Aldrich
9. Otopina srebrovog sulfata - Sumporna kiselina H_2SO_4 ($\rho=1,84 \text{ g/L}$) sadrži srebrov sulfat: 10 g Ag_2SO_4/L , Merck Millipore
10. Pentan, C_5H_{12} , Sigma Aldrich
11. Sumporna kiselina, H_2SO_4 , $\rho=1,84 \text{ g/L}$, Merck Millipore
12. Voda zasićena kisikom

3.1.1.2 Apratura i pribor

1. Boce po Winkleru, odmjernog volumena 250 mL s plastičnim čepom
2. Epruvete, odmjernog volumena 200 mL
3. Erlenmayerova tikvica, odmjernog volumena 100 mL
4. Menzura, volumena 25 mL, 50 mL, 100 mL
5. Odmjerna staklena cijev, odmjernog volumena 1 L
6. Okrugla tikvica s ravnim dnom, odmjernog volumena 100 mL, 250 mL
7. Pipete, odmjernog volumena 2 mL, 5 mL, 10 mL, 20 mL, 25mL
8. Staklena bočica, odmjernog volumena 250 mL
9. Staklena čaša, odmjernog volumena 20 mL

10. Staklena čašica, odmjernog volumena 20 mL

11. Stakleni lijevak

12. Stakleni ljevak za odjeljivanje

1. Automatske pipete, odmjernog volumena 1mL, 10 mL, 30 mL

2. Eksikator

3. Filterpapir, Schleicher&Schuell, 0,45 μm , 1 μm .

4. Filterpapir, Skalar, 0,6 μm

5. Jednokratna šprica, odmjernog volumena 10 mL

6. Jednokratni membranski filteri, veličina pora 0,45 μm , 1 μm

7. Magnetsko mješalo

8. Metalna žličica

9. Vakuum filter

10. Vatrostalna posudica

1. Analitička vaga (točnost do 10^{-4} [g]), PCE Instruments

2. Automatski potenciometrijski titrator, Metrohm, 855 Robotic Titrosampler (elektroda Metrohm, No. 6.9904.023)

3. Električni mješać

4. Inkubator s mogućnošću održavanja temperature

5. Peć za sušenje i spaljivanje, Lenton

6. Peć za sušenje, Heraeus

7. pH metar, WTW, Multi 3420

8. Termometar

9. Uređaj za anionsku kromatografiju „Abimed, Gilson“, 2 detektora – vodljivost (pri 35°C) i UV (220 nm)

10. Uređaj za određivanje amonijaka, San-system, Skalar

11. Uređaj za određivanje fosfata „GANIMEDE“, Hach

12. Uređaj za određivanje koncentracije otopljenog kisika „Oxi 597“, WTW

13. Vodena kupelj

3.1.2 Metode

Uzorci otpadne vode uzeti su na 6 različitih točaka u gradu Münchenu, u spojnom oknu tlačne i gravitacijske kanalizacije. Točke uzorkovanja su odabrane na osnovu geografskog položaja tako da se svih 6 mjesta nalazilo na nižoj nadmorskoj visini od glavne kanalizacijske mreže, pa tako i od samog uređaja za obradu otpadne vode. Uzorci su izuzimani pomoću plastične ili metalne posude pričvršćene na dugački plastični štap ili plastičnu špagu. Uzimalo se okvirno 5 L svakog uzorka koje su kasnije raspoređene u manje boce za kemijske, fizikalne i mikrobiološke analize. Uzorak je morao biti analiziran unutar 24 sata od vremena uzorkovanja, a do tada se odlagao u hladnjak na +4°C.

3.1.2.1 Određivanje pH vrijednosti i temperature

Uzorak se iz kanalizacijske mreže prenese u posudu te se neposredno izmjeri pH vrijednost i temperatura.



Slika 9. Određivanje pH vrijednosti i temperature uzorka

3.1.2.2 Određivanje kemijske potrošnje kisika

Uzorak otpadne vode se dobro homogenizira. U epruvetu se prenese 1-20 mL homogeniziranog uzorka (ovisno o očekivanom opterećenju). Volumen ispitivanog uzorka u epruveti nadopunjujemo destiliranom vodom na 20 mL. Doda se 10 mL otopine živinog(II)sulfata ($80\text{g HgSO}_4 + 5,884\text{g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ i 10%-tna H_2SO_4) koji služi kao oksidacijsko sredstvo. Polako se dodaje 30 mL otopine srebrovog sulfata. Naklon toga ukupni volumen u epruveti iznosi 60 mL. Tako pripremljen uzorak se stavi na kuhanje, 2 sata na temperaturu od $148^\circ\text{C} (\pm 2^\circ\text{C})$. Osim uzoraka otpadne vode, priprema se i slijepa proba u

koju se na početku stavi 20 mL destilirane vode (umjesto uzorka). Slijepa proba se dalje tretira kao i ostali uzorci. Nakon kuhanja, uzorci se moraju ohladiti na sobnu temperaturu te se stavljaju na uređaj za titraciju. Uzorci se titriraju otopinom Fe^{2+} pri čemu se utroši suvišak dikromat iona. Preostali ioni dikromata određuju se potencijometrijski. Proces se provodi prema protokolu DIN 38409 - H41-1.

3.1.2.3 Određivanje biološke potrošnje kisika

Homogenizirani uzorak se pipetom (10 mL) prenese u staklenu odmjernu cijev djelomično (50-100 mL) napunjenu vodom zasićenom kisikom. U odmjernu cijev doda se 1,2 mL alilthiouree ($\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$) zbog sprječavanja nitrifikacije. Odmjerna cijev se nadopuni vodom zasićenom kisikom do 600 mL. Staklenim se štapićem sadržaj promiješa. Kroz otvor na cijevi pušta se uzorak i napune se 3 Winkler boce. Prva boca se koristi za neposredno mjerenje kisika, a ostale dvije se dobro zatvore i spremne na mračno i suho mjesto, 5 dana na temperaturi od 20°C. Koncentraciju kisika u uzorku mjerimo pomoću polarografske sonde. Analiza uzorka provodi se prema protokolu DIN EN 1899-11, 1998 (H51).

3.1.2.4 Određivanje ortofosfata

Pipetom se uzme 10 mL uzorka otpadne vode i prenese se u okruglu odmjernu tikvicu s ravnim dnom (100 mL) te se nadopuni do oznake s destiliranom vodom. Tikvicu se okrene naopako nekoliko puta kako bi se sadržaj promiješao. Špricom se uzme razrijeđeni uzorak te se na vrh šprice postavi 2 filtera (Schleicher&Schuell), prefilter (veličina pora je 1 μm) i fini filter (veličina pora je 0,45 μm). Profiltrirani uzorak se ispušta u usku staklenu čašicu volumena 20 mL i postavi na „Ganimede“ uređaj za fotometrijsko mjerenje fosfata na valnoj duljini od 880 nm. Koncentracija ortofosfata se određuje prema protokolu DIN EN ISO 6878:2004 (D11).

3.1.2.5 Određivanje ukupnog fosfata

Pipetom se uzme 10 mL homogeniziranog uzorka otpadne vode i prenese u okruglu tikvicu s ravnim dnom (100 mL) te se nadopuni do oznake s destiliranom vodom. Tikvica se okrene naopako nekoliko puta kako bi se sadržaj promiješao. Dio uzorka se prelije u usku staklenu čašicu te se doda magnet za miješanje (zbog neotopljenih krutina). Postavi se na „Ganimede“ uređaj, s magnetnom miješalicom, za fotometrijsko mjerenje fosfata na valnoj

duljini od 880 nm. Koncentracija ukupnog fosfata se određuje prema protokolu DIN EN ISO 6878:2004 (D11).

3.1.2.6 Određivanje suspendiranih tvari

Kroz vakuum filter filtrira se 25-100 mL uzorka. Zatim se filterpapir (0,45 µm) i ono što je zaostalo na njemu stavi na sušenje (sat i pol, 105°C) kako bi zaostala voda isparila. Filter papir se važe prije (bez uzorka) i poslije sušenja (s uzorkom).



Slika 10. Filtriranje uzorka otpadne vode pomoću vakuum filtera (lijevo)

Jednadžba za izračunavanje količine suspendiranih tvari u uzorku:

$$C_{\text{sus.tv.}} = \frac{(c-a)}{b} * 10^6 \quad [\text{mg/L}]$$

a – masa praznog filterpapira [g]

b – volumen uzorka [mL]

c – masa osušenog filterpapira s uzorkom [g]

3.1.2.7 Određivanje ukupne suhe tvari i pepela

10-15 mL uzorka se prelije u vatrostalnu posudicu i stavi na sušenje. Uzorak se suši približno 3 sata na 105°C. Važe se prazna posudica, posudica sa vlažnim uzorkom i posudica nakon sušenja. Posudica sa osušenim uzorkom se stavi u peć na 550°C, u trajanju od 1,5 sati. Pri tome dolazi do spaljivanja svih organskih spojeva i ostaju samo anorganski. Nakon spaljivanja, posudica se važe.

Izračunavanje ukupne suhe tvari i pepela prema sljedećim jednadžbama:

$$w_{dr} = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} * 100 \quad [\%]$$

$$w_{dr} = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} * 1000 \quad [\text{g/kg}]$$

$$w_w = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} * 100 \quad [\%]$$

$$w_w = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} * 1000 \quad [\text{g/kg}]$$

$$w_G = \frac{(m_b - m_c)}{(m_b - m_a)} * 100$$

$$w_P = 100 - w_G$$

w_{dr} – udio ukupne suhe tvari [%] ili [g/kg]

w_w – udio vode u uzorku [%] ili [g/kg]

m_1 – masa prazne posudice [g]

m_2 – masa posudice i uzorka prije sušenja [g]

m_3 – masa posudice i ukupne suhe tvari

nakon sušenja [g]

w_G – gubitak organske tvari iz uzorka
otpadne vode [%]

w_P – udio pepela [%]

m_a – masa prazne posudice [g]

m_b – masa posudice i osušenog uzorka [g]

m_c – masa posudice i spaljenog uzorka [g]

3.1.2.8 Određivanje sulfata, klorida i amonijaka

Za analizu sulfata, klorida i amonijaka uzorak se mora profiltrirati. Nekoliko se mL uzorka propusti kroz filter-papir (Skalar, 600 nm) u staklenu čašicu. Za analizu sulfata i klorida filtrirani uzorak se postavlja na „Abimed“ uređaj za ionsku kromatografiju s dva detektora (provodljivost (35°C, μm) i UV detektor (220 nm)). Analiza se odvija prema protokolu DIN EN ISO 10304-1 (D20). Retencijsko vrijeme ovisi o naboju i veličini iona. Za analizu amonijaka filtrirani se uzorak postavlja na „San-System“ uređaj za određivanje amonijaka.

Mjeri se spektrofotometrijski na valnoj duljini od 660 nm prema protokolu DIN EN ISO 11732-E23.

3.1.2.9 Određivanje masti

U staklenu bočicu volumena 250 mL doda se 2 žličice $\text{MgSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$, doda se 200 mL uzorka otpadne vode i na kraju 1 mL HNO_3 da bi se dobio kiseli medij. Nakon toga se u bočicu doda 25 mL ekstrakcijskog sredstva – n-pentana. Bočica se stavi na miješanje, okvirno 1,5 sat. Nakon miješanja smjesa se iz bočice prebaci u lijevak za odjeljivanje te se tada u gornjem sloju izdvoji n-pentan (ekstrakt u kojem se nalaze željene masti), a u donjem sloju je voda s otopljenim tvarima. Vodeni sloj se ispusti u već korištenu staklenu bočicu, doda se ponovo 25 mL n-pentana te se postupak ekstrakcije ponovi. Ekstrakti se spoje i ispuste u Erlenmayerovu tikvicu (100 mL) u koju se prethodno doda žličica bezvodnog natrijevog sulfata (da izvuče preostalu vodu). Tikvica se lagano promiješa i kada se dobije žuta bistra tekućina znači da je voda uklonjena. Sadržaj tikvice se profiltrira kroz naborani filterpapir u koji se prije doda žličica bezvodnog Na_2SO_4 , a filtrat se hvata u prethodno izvaganu okruglu tikvicu s ravnim dnom (250 mL). Okrugla tikvica se ostavi preko noći otvorena da ekstrakcijsko sredstvo ishlapi. Sljedeći dan, tikvica se ostavi u eksikatoru na sobnoj temperaturi te se nakon nekoliko sati (2-3 sata) važe.

Jednadžba za računanje koncentracije masti (P) u uzorku otpadne vode:

$$P = \frac{(m_2 - m_1)}{v} * f_p \quad [\text{mg/L}]$$

m_1 – masa prazne tikvice [g]

V – volumen uzorka [L]

m_2 – masa tikvice nakon sušenja [g]

f_p – faktor preračunavanja = 1000 mg/g

3.1.2.10 Taloženje u Imhoff-ovom lijevku

U taložnik po Imhoff-u doda se 1000 mL uzorka vode i ostavi se taložiti. Volumen taloga očita se nakon 10, 30 i 120 minuta.

$$V_{\text{taloga}} = \text{mL taloga} / 1000 \text{ mL uzorka}$$

3.1.2.11 Usporedba literaturnih jednadžbi za procjenu razvoja sumporovodika u otpadnim vodama

U sve jednadžbe navedene u Tablici 3. uvrštene su jednake vrijednosti ulaznih varijabli (Tablica 2.):

Tablica 2. Vrijednosti ulaznih varijabli

T:	9,8 °C	brzina:	1 m/s	SO ₄ :	11,5 mg/L
KPK:	1230 mg/L	t:	41,667 min	M:	0,001
BPK:	435 mg/L	d:	11 cm	EBPK:	218,1598 mg/L
D:	0,11 m	R _h :	0,020479 m	C:	2

Izračunate su vrijednosti brzine sinteze sumporovodika (dS/dt; mg/Lh) korištenjem prve četiri jednadžbe iz Tablice 3., odnosno količine razvijenog sumporovodika (ΔS; mg/L)-pomoću posljednje tri jednadžbe iz Tablice 3.

Tablica 3. Jednadžbe za izračunavanje (procjenu) razvoja sumporovodika u otpadnim vodama.

Referenca	Jednadžba
Boon i Lister (12)	$\frac{dS}{dt} = 0,228 \cdot 10^{-3} \cdot \text{KPK} \cdot 1,07^{(T-20)} \cdot R_h^{-1} \cdot (1+0,37 \cdot D)$
Pomeroy (13)	$\frac{dS}{dt} = 1,0 \cdot 10^{-3} \cdot \text{BPK}_5 \cdot 1,07^{(T-20)} \cdot R_h^{-1} \cdot (1+0,37 \cdot D)$
Thistlethwayte (14)	$\frac{dS}{dt} = 0,5 \cdot 10^{-3} \cdot u \cdot [\text{BPK}_5]^{0,8} \cdot [\text{SO}_4]^{0,4} \cdot 1,14^{(T-20)} \cdot R_h^{-1}$
US EPA (15)	$\frac{dS}{dt} = M \cdot [\text{EBPK} \cdot (\frac{4}{D} + 1,57)]$
Hadjianghelou (16)	[1] : $\Delta S = \frac{0,975 \cdot t}{D}$; [2] : $\Delta S = \frac{0,67}{D} \cdot t^{1,07} \cdot 1,07^{(T-20)}$
ATV-A (17)	$\Delta S = \frac{C \cdot t}{d}$

Pri čemu su:

$\frac{dS}{dt}$ – brzina sinteze sumporovodika [mg/L/h]

ΔS – količina razvijenog sumporovodika [mg/L]

BPK₅ – biološka proizvodnja kisika [mg/L]

EBPK – „efektivan BPK₅“ = BPK₅ * 1,07^(T-20) [mg/L]

KPK – kemijska potrošnja kisika [mg/L]

SO₄ – koncentracija sulfata [mg/L]

u – brzina otpadne vode unutar cijevi [m/s]

T – temperatura otpadne vode u kanalu [°C]

D – promjer cijevi [m]

R_h – hidraulički radijus [m]

t – srednje vrijeme zadržavanja otpadne vode u kanalu [min]

d – promjer cijevi [cm]

C – koeficijent (C=0,2)

M – koeficijent za cijevi u potpunosti ispunjene otpadnom vodom (M= 0,001) [mg/h]

3.1.2.12 Procjena mogućeg razvoja sumporovodika korištenjem literaturnih jednadžbi za uzorke otpadne vode izuzete na niskim kotama grada Münchena

Vrijednosti ulaznih varijabli za svih šest uzoraka otpadne vode određene su eksperimentalno i uporabljene za izračunavanje brzine sinteze sumporovodika (dS/dt; mg/Lh) primjenom prve četiri jednadžbe iz Tablice 2. Usporedbom tih izračuna procijenjena je potreba za uporabom čišćenja tlačnih vodova kanalizacijskog sustava.

4 REZULTATI I RASPRAVA

4.1 ANALIZA PH VRIJEDNOSTI I TEMPERATURE

Tablica 4. pH vrijednosti i temperature uzoraka otpadnih voda izuzetim iz gradskog sustava za odvodnju grada Münchena

Oznaka uzorka	Mjesto uzorkovanja	Datum uzorkovanja	Temperatura [°C]	pH
Uzorak 1	Würmhölzstraße	12.04.2016.	9,3	7,6
Uzorak 2	Regattaweg	12.04.2016.	10,5	8,6
Uzorak 3	Ludwigsfelderstraße	18.04.2016.	10,2	7,8
Uzorak 4	Angerlohstraße	18.04.2016.	9,3	8,9
Uzorak 5	Auf der Allmende	18.04.2016.	9,4	7,5
Uzorak 6	Teufelsbergstraße	18.04.2016.	10,0	7,9

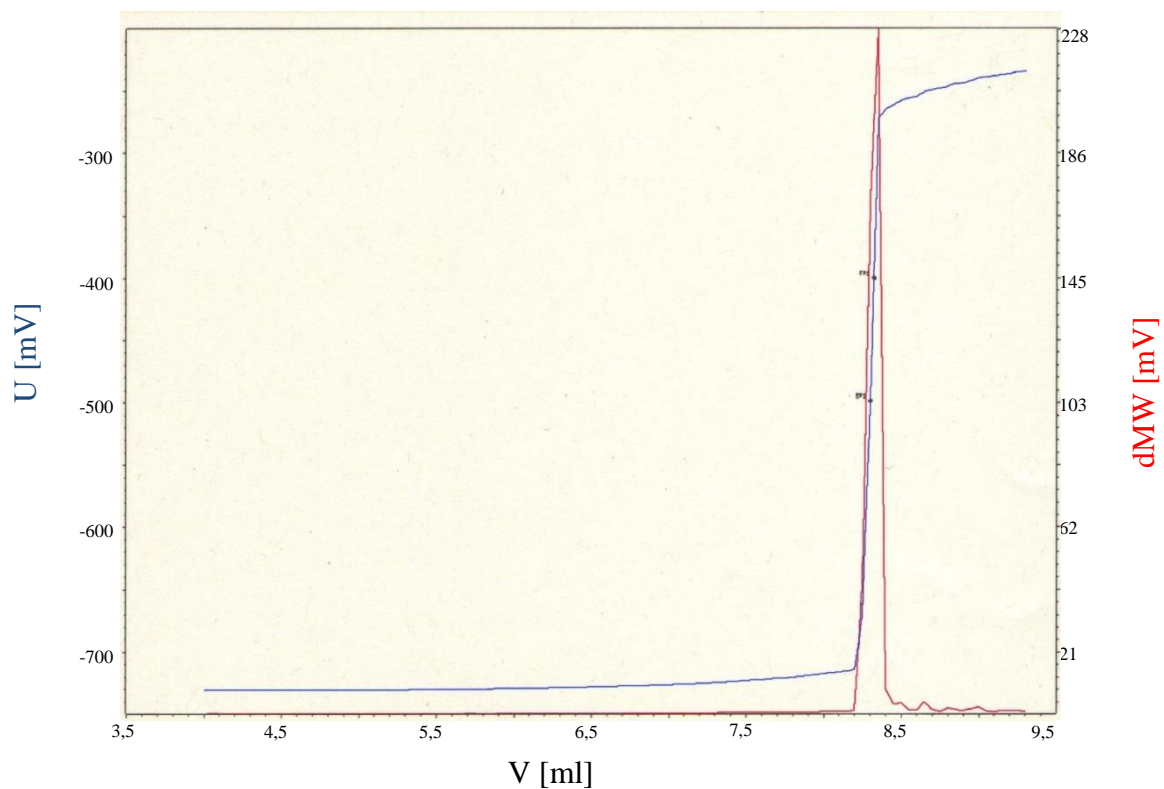
Mjerenjem pH vrijednosti i temperature (Tablica 4.) neposredno nakon uzorkovanja primjećeno je da otpadne vode iz kanalizacijskog sustava grada Münchena imaju približno jednake temperature i ponešto različite pH vrijednosti. Temperatura svih šest uzoraka otpadne vode je u uskom rasponu od 9,3 – 10,5 °C što je uobičajeno za proljetni period. Taj temperaturni raspon indicira da bi u ovakvim uvjetima proces nitrifikacije amonijaka mogao biti slab (čak i uz dovoljnu prisutnost kisika). Naime, nitrifikacijski procesi su izrazito usporeni u temperaturnom rasponu 8-12 °C, a praktički prestaju ispod 8 °C. Vrijednost pH iznosi od 7,5 – 8,9, pri čemu su uzorci br. 2 i 4 nešto alkalniji. To je blago lužnato područje, a svi su uzorci unutar raspona 6,5-9 koji prema većini Pravilnika o kakvoći ispuštene obrađene otpadne vode zemalja EU jest dozvoljeni raspon za ispuštanje u većinu recipijenata (osim izrazito osjetljivih i šticećenih vodenih resursa).

Sumporovodik se u ovom pH području uglavnom nalazi u disociranom obliku što znači u dobro topivim formama, pa je razvoj plinovitog sumporovodika bitno smanjen. Također, toj situaciji pogoduje i niska temperatura otpadne vode, budući da se topivost sumporovodika povećava sa smanjenjem temperature, a njegova hlapivost je smanjena.

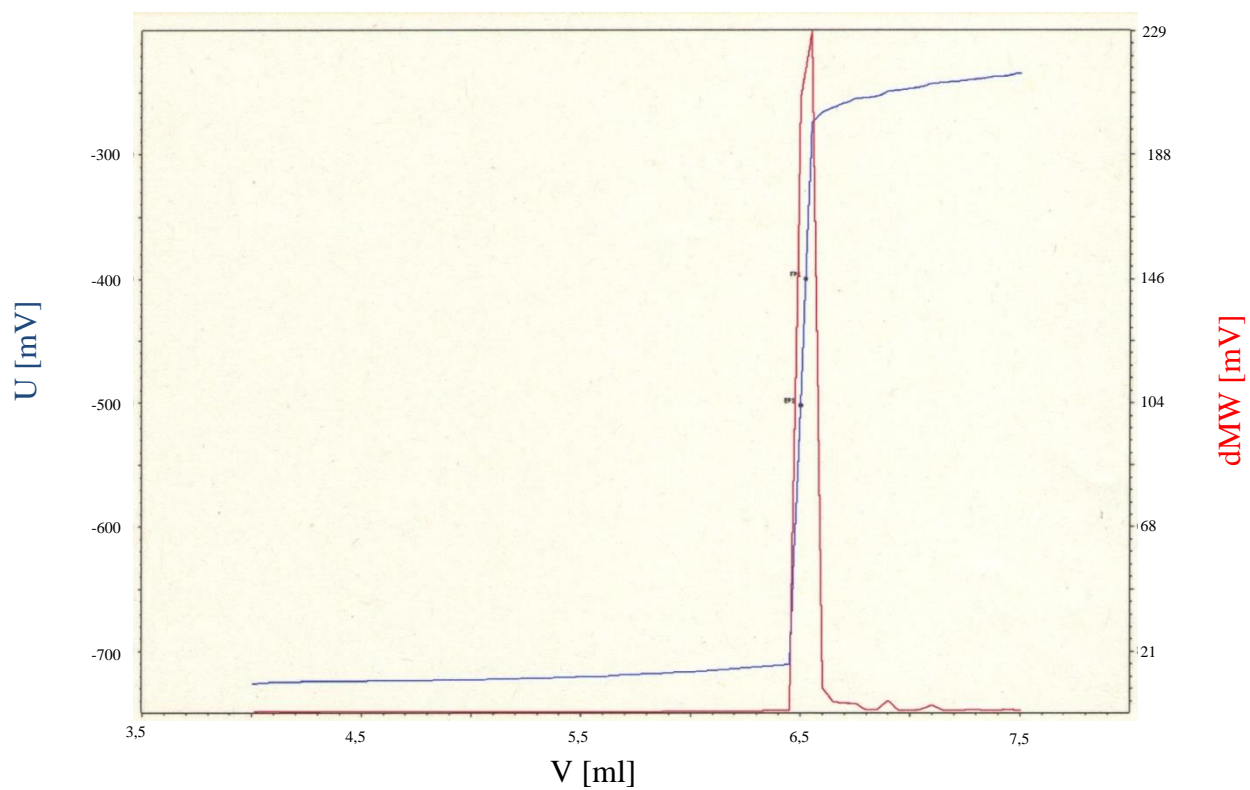
4.2 ANALIZA BIOLOŠKE I KEMIJSKE POTROŠNJE KISIKA

Tablica 5. Rezultati određivanja kemijske i biološke potrošnje kisika u uzorcima otpadnih voda izuzetim iz gradskog sustava za odvodnju grada Münchena

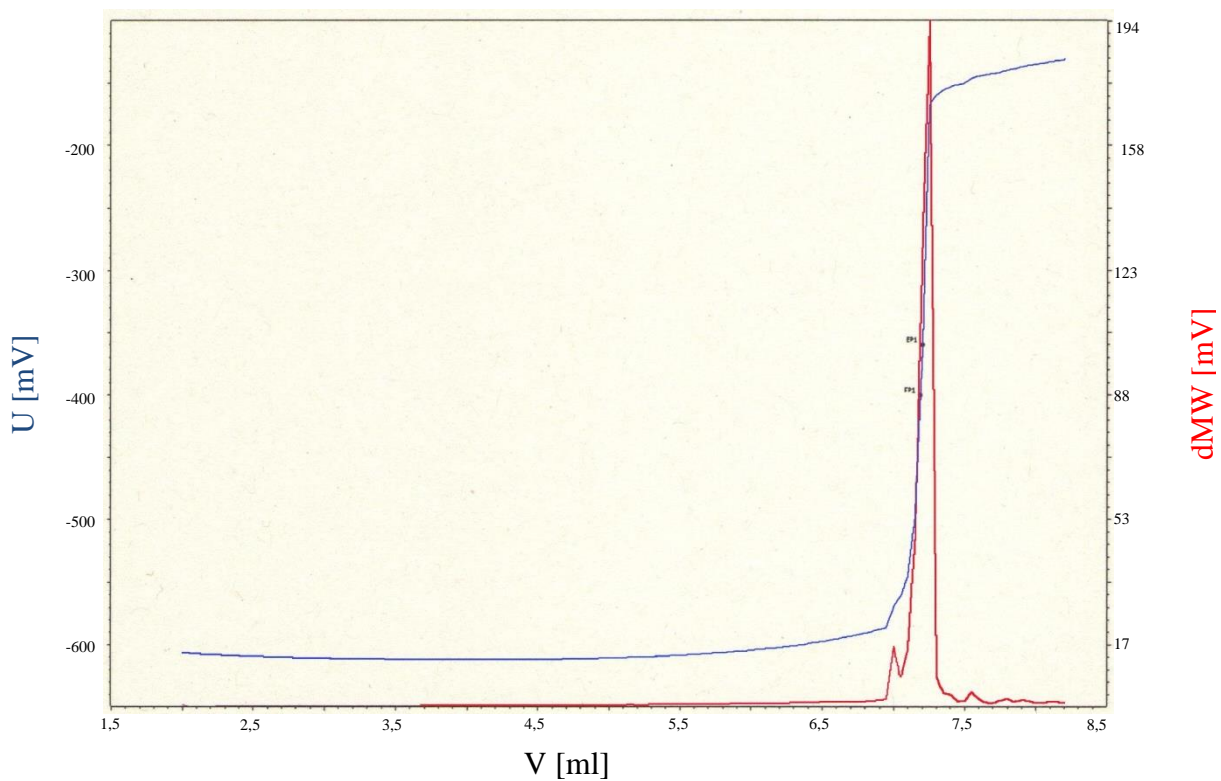
Oznaka uzorka	KPK [mg/L]	Određivanje BPK_5			
		O ₂ u uzorku prvi dan [mg/L]	O ₂ u uzorku nakon 5 dana [mg/L]	BPK ₅ [mg/L]	Srednja vrijednost BPK ₅ [mg/L]
Uzorak 1	531	8,31	a: 4,70	207	240
			b: 3,71	267	
Uzorak 2	1102	8,43	a: 1,59	401	410
			b: 1,17	426	
Uzorak 3	276	8,54	a: 5,58	195	190
			b: 5,82	180	
Uzorak 4	2658	8,59	a: 4,21	578	640
			b: 3,21	710	
Uzorak 5	1136	8,54	a: 1,14	488	500
			b: 0,67	519	
Uzorak 6	1714	8,58	a: 3,75	638	630
			b: 3,86	623	



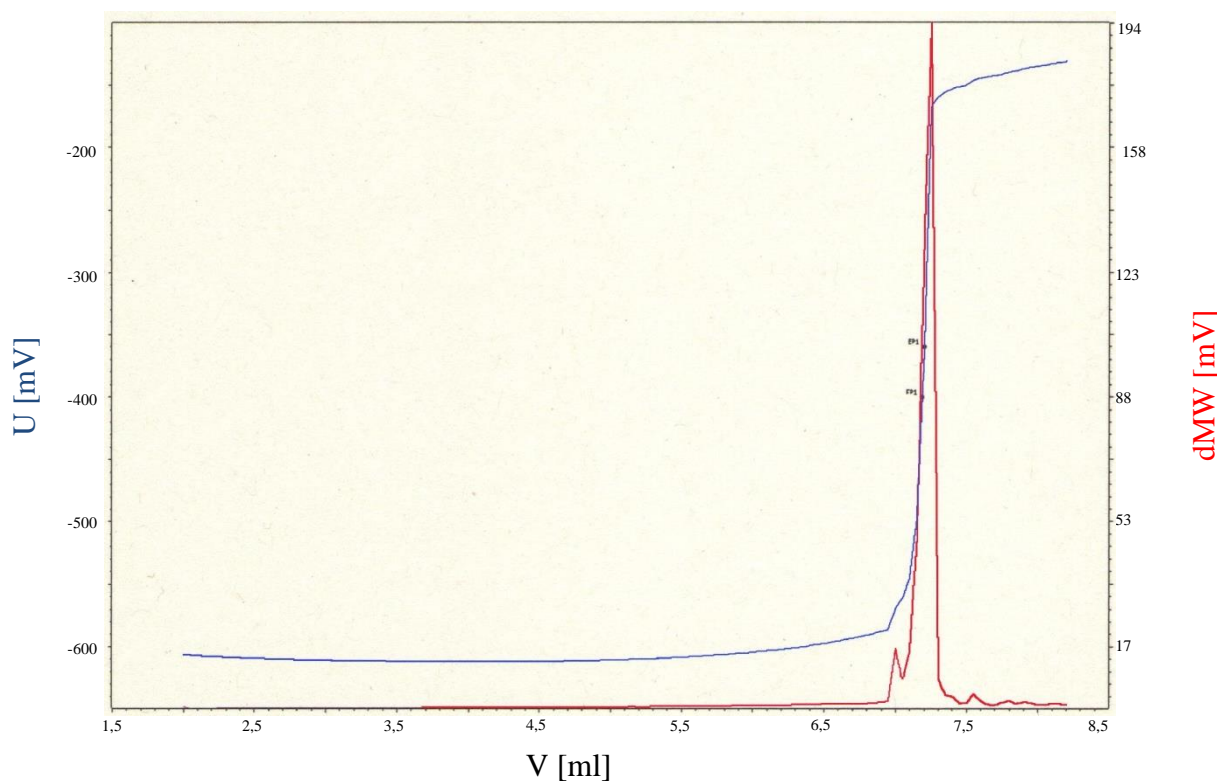
Slika 11. Titracijska krivulja KPK analize, uzorak 1 (plava linija: redoks potencijal; crvena linija: prva derivacija)



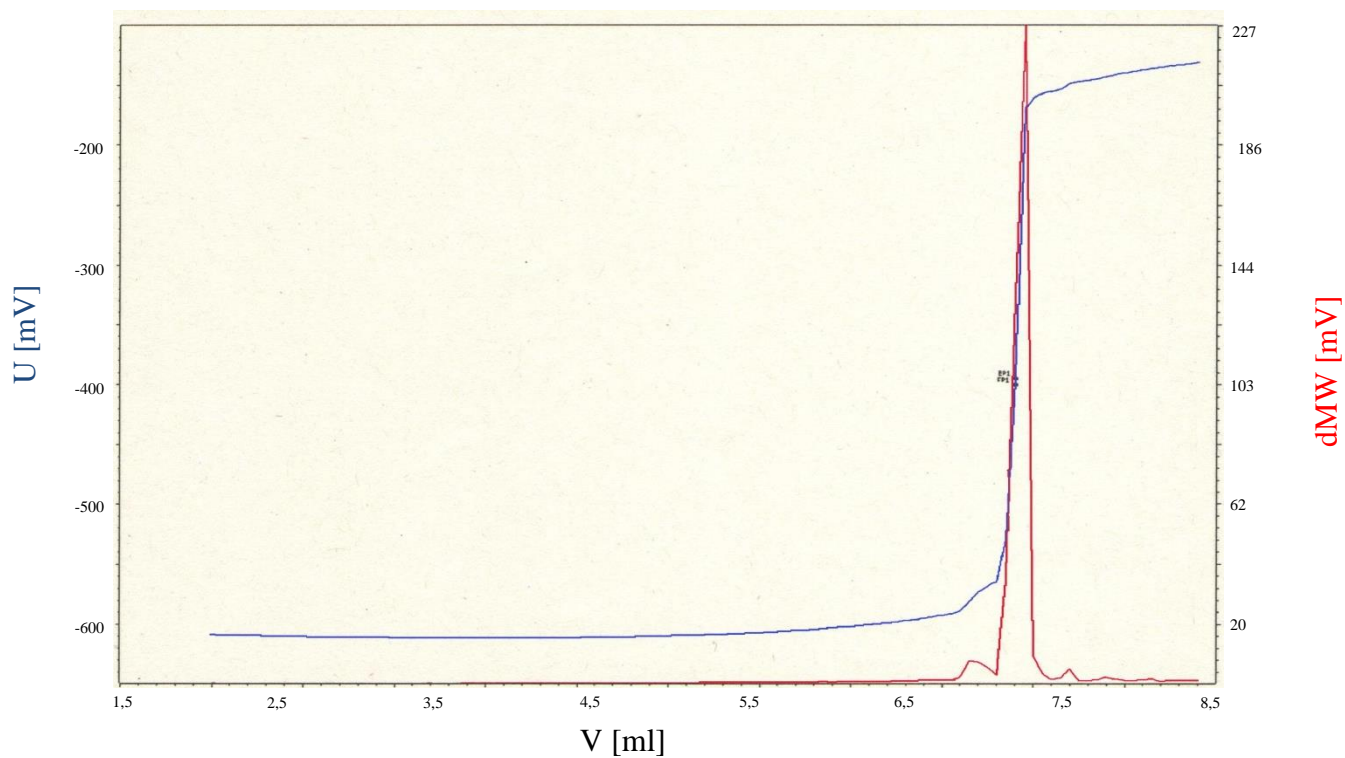
Slika 12. Titracijska krivulja KPK analize, uzorak 2 (plava linija: redoks potencijal; crvena linija: prva derivacija)



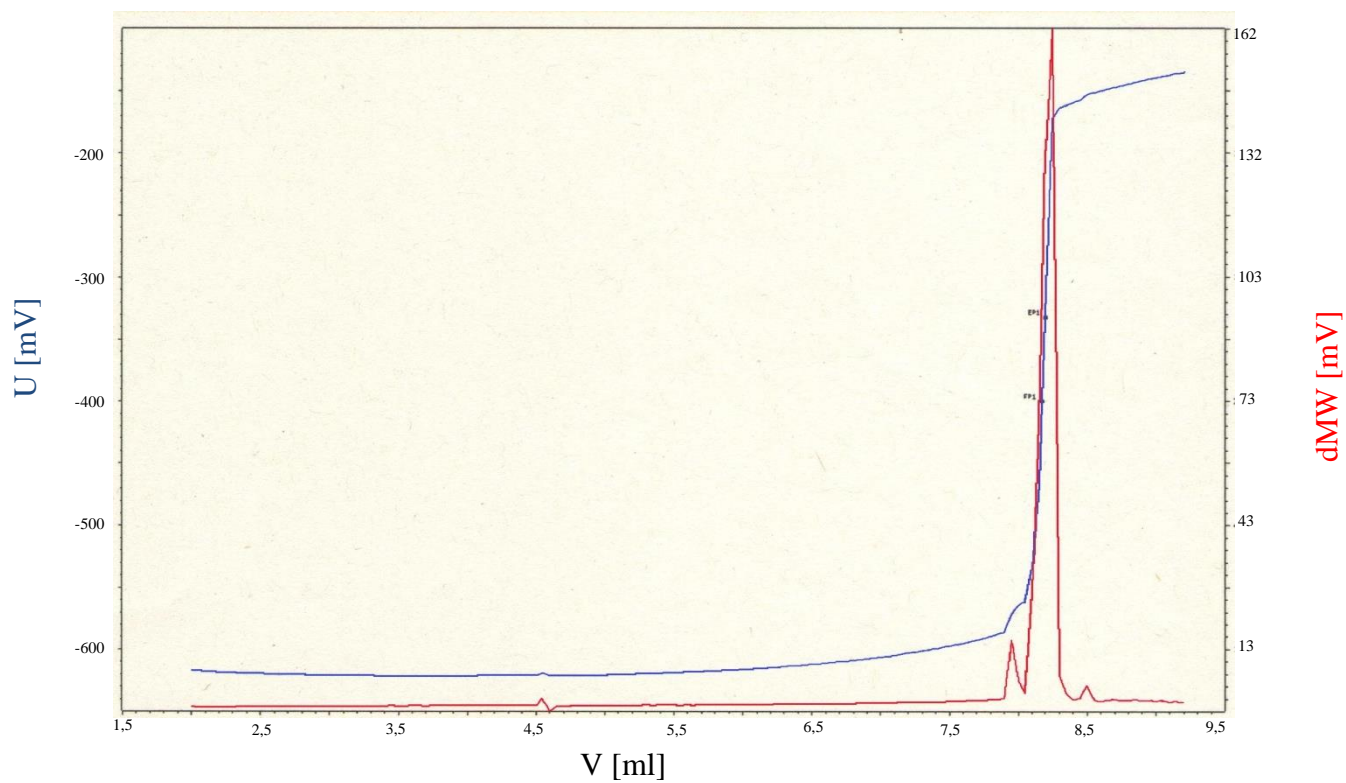
Slika 13. Titracijska krivulja KPK analize, uzorak 3 (plava linija: redoks potencijal; crvena linija: prva derivacija)



Slika 14. Titracijska krivulja KPK analize, uzorak 4 (plava linija: redoks potencijal; crvena linija: prva derivacija)



Slika 15. Titracijska krivulja KPK analize, uzorak 5 (plava linija: redoks potencijal; crvena linija: prva derivacija)



Slika 16. Titracijska krivulja KPK analize, uzorak 6 (plava linija: redoks potencijal; crvena linija: prva derivacija)

Rezultati mjerenja biološke (BPK₅) i kemijske (KPK) potrošnje kisika za sve uzorke (Tablica 5.) , pokazuju uobičajenu situaciju za komunalne otpadne vode: KPK vrijednost je značajno viša od BPK₅ vrijednosti. Razlog tome je odavno poznat u stručnoj praksi: većina sastojaka u otpadnoj vodi se brže i potpunije kemijski oksidira jakim oksidacijskim sredstvima nego što se to postiže biološkim sustavima. Omjer te dvije vrijednosti (KPK/BPK) pokazuje stupanj biološke razgradljivosti sastojaka otpadne vode, a on većinom ovisi o porijeklu otpadne vode.

Granična vrijednost KPK obrađene otpadne vode prije ispuštanja u okoliš (recipijent) na postrojenju za obradu otpadne vode grada Münchena iznosi 35 mg O₂/L, te za BPK₅ 15 mg O₂/L. Iz priloženih rezultata se jasno vidi da su vrijednosti BPK₅ i KPK neobrađene otpadne vode izrazito velike, zbog čega se i obavezno provodi stupnjeviti proces obrade otpadne vode. Prilikom pročišćavanja otpadne vode na postrojenju, mikroorganizmi razgrađuju organske spojeve zbog čega vrijednosti BPK₅ i KPK budu smanjene na prihvatljivu mjeru. Visoke vrijednosti BPK₅ upućuju na organski zagađenu otpadnu vodu što je i logično budući da uzorak potječe direktno iz kanalizacijske mreže kućanstava.

4.3 ANALIZA UKUPNIH FOSFATA, ORTOFOSFATA I AMONIJAKA

Tablica 6. Rezultati određivanja ukupnih fosfata, ortofosfata i amonijaka (izraženih kao PO₄-P, NH₄-N) u uzorcima otpadne vode izuzetim iz gradskog sustava za odvodnju

Oznaka uzorka	Faktor razrjeđenja	Ukupni fosfati PO ₄ -P [mg/L]	Ortofosfati PO ₄ -P [mg/L]	Amonijak NH ₄ -N [mg/L]
Uzorak 1	10	27,3	3,63	nije mjereno
Uzorak 2	10	27,0	15,9	nije mjereno
Uzorak 3	20	5,38	3,68	24,91
Uzorak 4	20	52,6	17,9	105,02
Uzorak 5	20	15,0	10,2	81,67
Uzorak 6	20	24,9	11,5	86,66

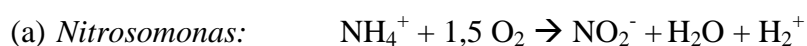
Prema Mudracku (2003) svaki stanovnik dnevno svojom prehranom otpadnu vodu tereti sa cca. 1,9 g fosfora. No, većim dijelom fosfor dospjeva u otpadnu vodu korištenjem detergenata. Ipak, razvojem tehnologije danas u razvijenim zemljama imamo detergente sa smanjenim sadržajem P-spojeva, ali na žalost imamo i dokaze da neki proizvođači pod istom

robnom markom na pojedina ekološki slabo štićena tržišta plasiraju detergente s visokim sadržajem P. Budući da biljke koriste fosforne spojeve, povećana količina tog nutrijenta uzrokuje bujanje vodene mikroflore (algi). Navedeno dovodi do slabog prodiranja sunčevih zraka i odumiranja planktona te do većeg utroška kisika zbog procesa razgradnje biljne mase aerobnim bakterijama. Prekomjerno trošenje kisika otopljenog u vodi predstavlja smrt za stanovnike voda koji za disanje koriste otopljeni kisik.

Djelotvornost biološkog uklanjanja fosfora iz otpadne vode ovisi o kvaliteti vode, ali biološko uklanjanje nije gotovo nikad potpuno (osim kod nisko opterećenih voda) pa je potrebno kombinirati biološke postupke s kemijskim i fizikalnim postupcima. Da bi se uklonio 1 mg/L fosfora, mikroorganizmi trebaju 20 mg/L lako razgradivih spojeva, koji se „mjere“ kao KPK (7). U otpadnim vodama kućanstava takvi spojevi iznose oko 15-30% ukupnog KPK.

Granična vrijednost koncentracije ukupnog fosfora u izlaznoj obrađenoj vodi za grad München iznosi 1 mg/L. Iz priloženih rezultata (Tablica 6.) može se vidjeti da je koncentracija PO₄-P mnogo viša pa sve uzorkovane otpadne vode trebaju obradu za uklanjanje fosfornih spojeva. Nakon sekundarne obrade otpadne vode koncentracija ukupnog fosfora padne na oko 1,5 mg/L, a na dozvoljenu koncentraciju za obrađenu vodu se spusti nakon prolaska kroz završnu fazu pročišćavanja, pješčane filtere.

Amonijak se iz otpadne vode uklanja procesom nitrifikacije. U procesu nitrifikacije odvijaju se dvije reakcije, oksidacija amonijaka u nitrit (a), te oksidacija nitrita u nitrat (b). U njima uvijek sudjeluju dvije grupe bakterija i to amonijak oksidirajuće (npr. sojevi iz roda *Nitrosomonas*) i nitrit oksidirajuće bakterije (npr. sojevi iz roda *Nitrobacter*):



Energetski dobitak oksidacije anorganiskih spojeva u ovim procesima je vrlo nizak te je za 1g suhe tvari stanične mase bakteriji *Nitrosomonas* potrebno 30 g NH₃. To rezultira sporim rastom nitrifikacijskih bakterija.

Dozvoljena granična vrijednost amonijaka u pročišenoj otpadnoj vodi iznosi 5 mg/L, a svi uzorci koji su izuzeti su daleko iznad te vrijednosti. Uzimajući u obzir temperaturu (Tablica 4.) i već prije izneseno u poglavlju 4.1., može se pretpostaviti da u ovim uvjetima neće nastupiti nitrifikacija, pa posljedično nije za očekivati da će nitratno disanje imati utjecaj na oslobađanje sumporovodika. Međutim, u ljetnom periodu temperature se bitno povećavaju u

kanalizacijskoj mreži, pa je u tom periodu razvoj sumporovodika (obzirom na sastav vode) vrlo izvjestan.

4.4 ANALIZA KLORIDA I SULFATA

Tablica 7. Rezultati određivanja klorida i sulfata (izraženih kao Cl^- , SO_4-S) u uzorcima otpadne vode izuzetim iz gradskog sustava za odvodnju grada Münchena

Oznaka uzorka	Volumen uzorka [μ L]	Analizirana tvar	Retencijsko vrijeme [min]	Visina pika [mV]	Rezultat [mg/L]
Uzorak 1	20	Cl^-	3,27	80,81	54,74
		SO_4-S	7,35	10,27	5,72
Uzorak 2	20	Cl^-	3,28	263,28	290,46
		SO_4-S	7,34	26,45	14,62
Uzorak 3	20	Cl^-	3,24	92,53	49,00
		SO_4-S	7,36	10,71	6,32
Uzorak 4	20	Cl^-	3,30	287,26	68,80
		SO_4-S	7,41	25,66	14,21
Uzorak 5	20	Cl^-	3,27	208,51	43,58
		SO_4-S	7,35	19,24	8,92
Uzorak 6	20	Cl^-	3,28	271,85	26,88
		SO_4-S	7,35	41,86	19,01

Princip anionske kromatografije temelji se na različitoj brzini putovanja iona kroz kromatografsku kolonu (ovisno o molekularnoj masi i naboju). Ovom metodom dobivena su dobra razdvajanja analiziranih iona. Uzorak br. 2 s obzirom na ostale uzorke značajno iskače po koncentraciji klorida. Ona je u tom uzorku znatno viša od ostalih, iako su svi rezultati u pogledu sadržaja klorida u otpadnoj vodi unutar dozvoljenih granica za ispuštanje u kanalizaciju. Uzorak br. 2 također prednjači i u sadržaju ortofosfata (Tablica 6.) dok su u uzorcima br. 6, 4 i 2 značajnije zastupljeni sulfati. Oni pak jesu potencijalni izvor sumporovodika.

4.5 ANALIZA SUSPENDIRANIH TVARI

Tablica 8. Masene koncentracije suspendiranih tvari u uzorcima otpadne vode izuzetim iz gradskog sustava za odvodnju grada Münchena

Oznaka uzorka	Masa praznog filterpapira [g]	Volumen uzorka otpadne vode [mL]	Masa nakon sušenja [g]	Suspendirana tvar [mg/L]
Uzorak 1	0,746	50	0,711	500
Uzorak 2	0,742	50	0,769	540
Uzorak 3	0,742	100	0,749	60
Uzorak 4	0,742	25	0,782	1700
Uzorak 5	0,735	50	0,764	580
Uzorak 6	0,732	25	0,761	1200



Slika 17. Filterpapir sa suspendiranim tvarima (uzorci 3, 4, 5, 6) prije sušenja (lijevo) i nakon sušenja (desno)

Uspoređujući rezultate dobivene analizom suspendiranih tvari možemo zaključiti da uzorak br. 3 ima daleko manju koncentraciju suspendiranih čestica od ostalih uzoraka što se može vidjeti i iz boje filter papira na Slici 17. (filterpapir označen brojem 20), dok uzorci br.4 i 6 imaju daleko veću koncentraciju. Također, do sličnog zaključka se može doći promatrajući uzorke vode u plastičnim bocama u kojima su transportirani u laboratorije. Najtamniji i najzamućeniji je bio upravo uzorak br.4, zatim uzorak br. 6, dok su ostali uzorci bili svjetliji i prozirniji. Uzorak br. 3 bio je slabe zamućenosti i svjetlo-sive boje te je i nakon 2 sata istaložena vrlo mala količina suspendiranih čestica. Prateći vrijednosti dobivenih masenih koncentracija suspendiranih čestica, dokazano je da uzorak br.4 ima najveći volumen istaloženih suspendiranih čestica. No, uspoređujući rezultate gravimetrijske analize suspendiranih tvari i analize volumena taloga u Imhoff-ovom ljevku (Slika 19; poglavlje 4.8.) vidimo da se rezultati te dvije analize ne podudaraju. Razlog za to je vrlo vjerojatno različito porijeklo pa time i različita specifična masa (gustoća) suspendiranih tvari prisutnih u otpadnoj vodi na raznim točkama (1-6) kanalizacijske mreže.

Temeljem iskustvenih rezultata laboratorija, analiza taloženja suspendiranih čestica trajala je 2 sata. To je zbog toga što se u prijašnjim istraživanjima došlo do zaključka da je volumen suspendiranih čestica koji se istaloži kroz 2 sata adekvatan ukupnom volumenu taloživih suspendiranih čestica. Volumeni taloga se kroz vrijeme od 2 h smanjuju što znači da se čestice talože, ali vrlo vjerojatno i stlačuju (gustoća taloga se povećava), pa možemo pretpostaviti da se radi o djelomično kompresibilnim talozima. To posebno vrijedi za uzorak 4.

4.6 ANALIZA UKUPNE SUHE TVARI I UDJELA PEPELA

Tablica 9. Rezultati određivanja ukupne suhe tvari i anorganske tvari (pepela) u uzorcima otpadne vode izuzetim iz gradskog sustava za odvodnju grada Münchena

Oznaka uzorka	Masa prazne posudice (m_1, m_a)* [g]	Masa posudice s vlažnim uzorkom (m_2)* [g]	Masa nakon sušenja (m_3, m_b)* [g]	Udio ukupne suhe tvari (w_{dr})* (%)	Masa nakon spaljivanja (m_c)* [g]	Gubitak suhe tvari (w_G)* [%]	Udio pepela (w_P)* [%]
Uzorak 1	63,276	98,857	63,304	0,08	63,291	46,4	53,6
Uzorak 2	63,128	94,117	63,164	0,12	63,146	50,0	50,0
Uzorak 3	74,195	118,615	74,209	0,03	74,205	28,6	71,4
Uzorak 4	56,483	105,101	56,591	0,22	56,523	63,0	37,0
Uzorak 5	57,306	119,335	57,388	0,13	57,341	57,3	42,7
Uzorak 6	63,135	109,628	63,220	0,18	63,165	64,7	35,3

*) pogledati oznake u poglavlju 3.1.2.7.



Slika 18. Prikaz uzoraka (3,4,5,6) u vatrostalnoj posudici prije sušenja (lijevo) i nakon sušenja i spaljivanja (desno)

Ukupna suha tvar predstavlja čvrstu masu dobivenu nakon sušenja uzorka na zadanoj temperaturi do konstantne mase. Time u tom rezultatu dobivamo obuhvaćene suspendirane čestice i topivu materiju. Spaljivanjem ukupne suhe tvari na visokoj temperaturi do pepela, dobivamo sadržaj anorganskih tvari u ukupnoj suhoj tvari. Pepeo čine anorganski, nehlapivi spojevi koji, nakon spaljivanja uzorka pod određenim uvjetima, zaostaju u posudici. Rezultat količine pepela prikazuje se u postocima budući da se smatra dijelom ukupne suhe tvari uzorka. Iz dobivenih postotaka o količini suhe tvari u svakom uzorku vidi se da svaki uzorak velikim dijelom sadrži vodu i lakohlapive spojeve, a suhu tvar čini samo 0,03 – 0,22% ukupne mase uzorka. Ovom analizom se inače određuje stabilnost aktivnog mulja nakon određenih stupnjeva procesa obrade otpadne vode, pa se tako razlikuju primarni mulj, mulj iz bazena za bistrenje, sekundarni mulj (udio vode 94-99%, udio organskih tvari u suhoj tvari oko 70%), tercijarni mulj (veća količina Fe-, Al- i Cl-spojeva) i stabilizirani mulj (udio organskih tvari oko 50%). U ovom slučaju, rezultati tih analiza govore o sastavu otpadne vode. Iz Tablice 4. vidljivo je da udio pepela u ukupnoj suhoj tvari varira u rasponu od 35-71%, što govori o različitosti sastava otpadne vode (obzirom na prisutne organske i anorganske tvari) na različitim lokacijama u gradu.

4.7 ANALIZA MASTI U OTPADNOJ VODI

Tablica 10. Koncentracija masti u uzorcima otpadne vode izuzetim iz gradskog sustava za odvodnju grada Münchena

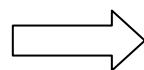
Broj uzorka	Masa prazne tikvice (m_1) [g]	Masa tikvice nakon sušenja uzorka (m_2) [g]	Volumen uzorka (V) [L]	Koncentracija masti u uzorku (P) [mg/l]
Uzorak 1	108,3259	108,3341	0,2	41
Uzorak 2	105,1630	105,1757	0,2	63,5
Uzorak 3	103,1100	103,1130	0,2	15
Uzorak 4	108,3216	108,3292	0,2	38
Uzorak 5	105,1585	105,1775	0,2	95
Uzorak 6	104,2021	104,2131	0,2	55

U biološkoj razgradnji masti razlikujemo dvije glavne faze: hidroliza (enzim: lipaza) triacilglicerola do glicerola i masnih kiselina te β -oksidacija masnih kiselina do Ac-CoA. Glicerol se prevodi u dihidroksiaceton-fosfat i tako uključuje u glikolizu. Slobodna masna kiselina sadrži mnogo kemijske energije koja se prije procesa aktivacije ne može iskoristiti. Masne kiseline aktiviraju se u citosolu na način da se vežu na CoA, te se tijekom procesa β -oksidacije razgrađuju. Prevode se u određeni broj molekula acetil-CoA koji ulazi u reakcije citratnog ciklusa gdje se acetilna jedinica razgrađuje do 2 CO₂, a reducirani koenzimi nastali u oksidacijskim koracima β -oksidacije i u citratnom ciklusu, se oksidiraju u respiracijskom lancu. Time se oslobađa energija za sintezu ATP-a. Ti procesi u heterotrofnim organizmima su jedan od glavnih uzroka razvoja biofilma na stjenkama kanalizacijskih cijevi. Koncentracija masti u analiziranim uzorcima (vidi poglavlje 4.7.) je u očekivanim granicama za komunalnu otpadnu vodu: nađene su vrijednosti od 15mg/L (uzorak br. 3) – 95mg/L (uzorak br. 5).

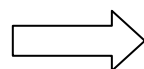
4.8 ANALIZA TALOŽENJA SUSPENDIRANIH ČESTICA

Tablica 11. Taloženje suspendiranih čestica u Imhoff-ovom lijevku za uzorke otpadne vode izuzete iz sustava za odvodnju grada Münchena

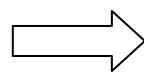
Broj uzorka	Volumen taloga nakon 10 min [mL]	Volumen taloga nakon 30 min [mL]	Volumen taloga nakon 2 h [mL]
Uzorak 1	25	21	21
Uzorak 2	43	35	33
Uzorak 3	<0,1	1,5	1,6
Uzorak 4	100	70	54
Uzorak 5	66	50	47
Uzorak 6	70	50	44



Nakon 10 minuta



Nakon 30 minuta



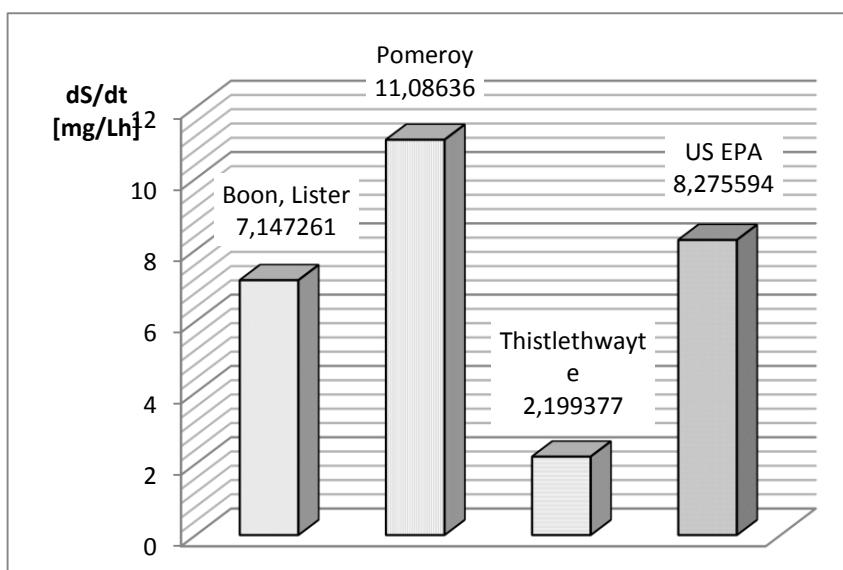
Nakon 2 sata

Slika 19. Prikaz taloženja suspendiranih čestica u 1L uzorka otpadne vode u Imhoff-ovom lijevku nakon 10 minuta, 30 minuta i 2 sata (uzorci 3, 4, 5, 6)

Taloženje u Imhoff lijevku već je djelomično diskutirano u poglavlju 4.5. Usporede li se rezultati prikazani u Tablici 11. (pogl. 4.8.) vidljivo je da uzorci br. 1, 2 i 3 relativno brzo talože te da nakon pola sata taloženja ne mijenjaju bitno volumen. To indicira da se u ovim uzorcima nalaze suspendirane čestice relativno velike gustoće koje su slabo kompresivne. Nasuprot tome, u uzorcima 4, 5 i 6 su izgleda sadržane laganije čestice s određenim stupnjem kompresibilnosti.

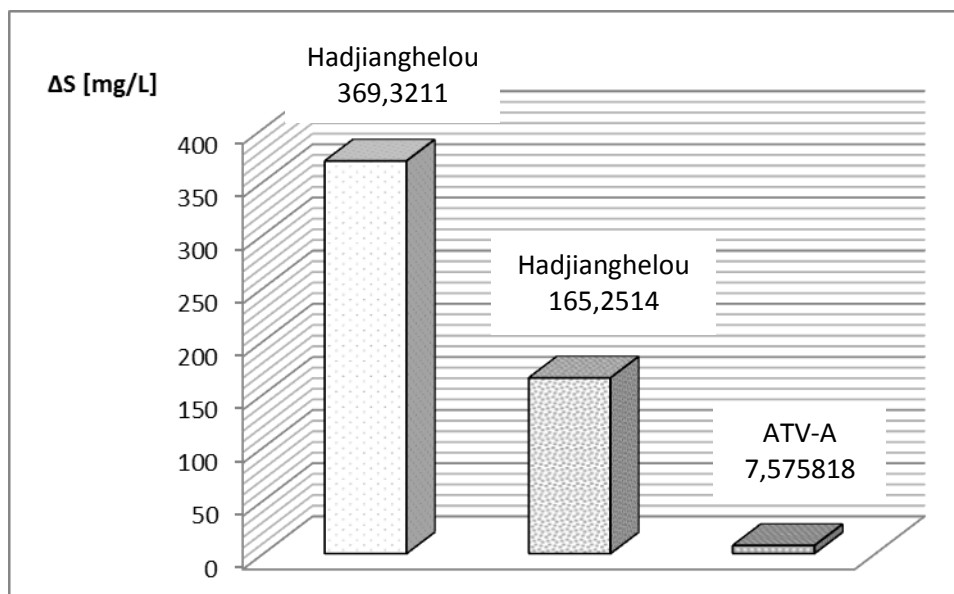
4.9 USPOREDBA REZULTATA PRORAČUNAVANJA RAZVOJA H₂S U UZORCIMA OTPADNE VODE LITERATURNIM JEDNADŽBAMA

Uvrštavanjem jednakih parametara (Tablica 2.) u jednadžbe prema Boon i Lister (12), Pomeroy (13), Thistlethwayte (14) i US EPA (15) (Tablica 3.) dobivene su izračunate vrijednosti za dS/dt (izražene u mg/Lh) prikazane na slici ispod:



Slika 20. Grafički prikaz rezultata izračunatih vrijednosti dS/dt prema jednadžbama Boon i Lister (12), Pomeroy (13), Thistlethwayte (14) i US EPA (15)

Uvrštavanjem jednakih parametara (Tablica 2.), u jednadžbe prema Hadjianghelou (16) i ATV-A (17) (Tablica 3.) dobivene su izračunate vrijednosti za ΔS (izražene u mg/L) prikazane na sljedećoj slici:



Slika 21. Grafički prikaz rezultata dobivenih primjenom Hadjianghelou (16) i ATV-A (17) jednadžbi

U literaturi su bile publicirane dvije grupe jednadžbi za koje su autori tvrdili da na temelju osnovnih kemijskih analiza otpadne vode (poglavito KPK i BPK₅) te tehničkih karakteristika cjevovoda (hidraulički radijus, vrijeme zadržavanja) omogućavaju procjenu pojave sumporovodika. Jednadžbe prema Boon i Lister (12), Pomeroy (13), Thistlethwayte (14) i US EPA (15) izražavale su vrijednosti za dS/dt (u mg/Lh), tj. izračunavala se moguća brzina formiranja sumporovodika. U drugoj grupi jednadžbi prema *Hadjianghelou* (16) i *ATV-A* (17), moglo se izračunati porast koncentracije sumporovodika ΔS (u mg/L). Zbog toga su te dvije grupe istraživane zasebno. Kako sve te jednadžbe nemaju jednake parametre, pretpostavilo se da među njima postoji određena razlika. Da bi se ta razlika detektirala, u svaku su jednadžbu uvrštene jednake hipotetske vrijednosti ulaznih parametara, a rezultati su prikazani u poglavlju 4.9. Iz slike 20. (poglavlje 4.9.) vidljivo je da jednadžbe Boon i Lister (12), Pomeroy (13) i US EPA (15) daju rezultate istog reda veličine (u rasponu 7-11 mg/Lh) dok jednadžba prema Thistlethwayte (14) znatno odstupa od ostale tri testirane jednadžbe. Još je veća razlika dobivena testiranjem druge grupe jednadžbi: rezultati za dvije jednadžbe prema *Hadjianghelou* (16) su za dva reda veličine veći od onih izračunatih prema *ATV-A* (17), a uz to se i međusobno razlikuju za dvostruko. Mogući razlozi za takve rezultate biti će diskutirani u slijedećem poglavlju.

4.10 PROCJENA MOGUĆEG RAZVOJA SUMPOROVODIKA KORIŠTENJEM LITERATURNIH JEDNADŽBI ZA UZORKE OTPADNE VODE IZUZETE NA NISKIM KOTAMA GRADA MÜNCHENA

Procjena mogućeg razvoja sumporovodika izvršena je jednadžbama iz Tablice 3. uporabom fizikalnih i kemijsko-analitičkih podataka za otpadne vode (Tablica 12.) i tehničkih karakteristika sustava odvodnje (Tablica 13.). Rezultati su prikazani na Slici 22.

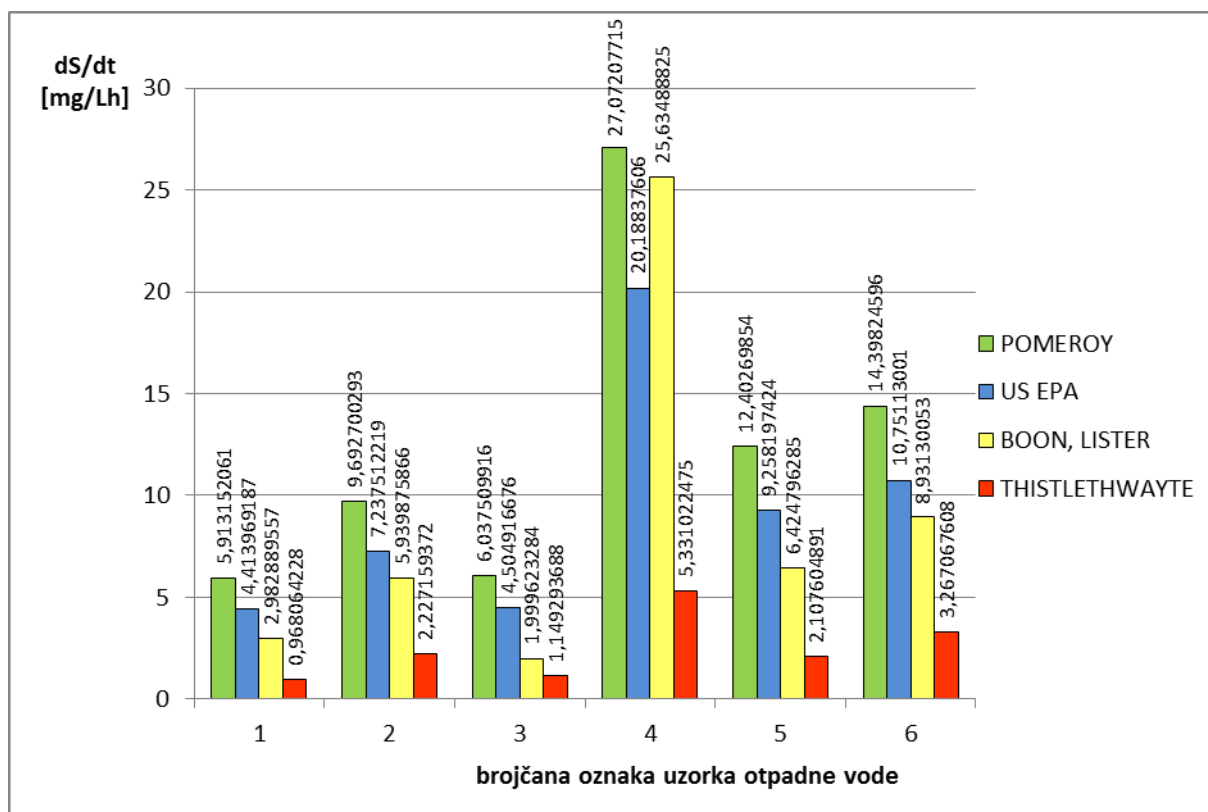
Tablica 12. Temperatura, kemijska i biološka potrošnja kisika i efektivna biološka potrošnja kisika uzetih uzoraka otpadne vode

Br. uzorka	Promjer cijevi (D) [m]	Promjer cijevi u cm (d) [cm]	Hidraulički radijus (R _h) [m]
Uzorak 1	0,11	11	0,0205
Uzorak 2	0,125	12,5	0,0233
Uzorak 3	0,09	9	0,0168
Uzorak 4	0,063	6,3	0,0117
Uzorak 5	0,11	11	0,0205
Uzorak 6	0,125	12,5	0,0233

Tablica 13. Dimenzije kanalizacijske cijevi (promjer cijevi i hidraulički radijus cijevi)

Br. uzorka	Temperatura [°C]	KPK [mg/L]	BPK ₅ [mg/L]	EBPK* [mg/L]	Koncentracija sulfata [mg/L]
Uzorak 1	9,3	531	240	116,363	5,72
Uzorak 2	10,5	1102	410	215,595	14,62
Uzorak 3	10,2	276	190	97,902	6,32
Uzorak 4	9,3	2658	640	310,294	14,21
Uzorak 5	9,4	1136	500	244,063	8,92
Uzorak 6	10	1714	630	320,26	19,01

*) EBPK = „efektivan BPK₅“ = BPK₅ * 1,07^(T-20) [mg/L]; (BPK₅ izmjeren pri temperaturi od 20°C korigiran za vrijednost koja uzima u obzir temperaturu uzorkovane otpadne vode (T)) (15)



Slika 22. Grafički prikaz rezultata izračunatih vrijednosti za dS/dt (izražene u mg/Lh) prema jednadžbama Boon i Lister(12), Pomeroy(13), Thistlethwayte(14) i US EPA (15) za uzorke otpadne vode izuzete iz kanalizacijskog sustava grada Münchena

Da bi se testirale prije spomenute jednadžbe na realnim (a ne hipotetskim) sustavima, uporabljene su analize otpadne vode iz grada Münchena (uzorci br. 1-6) i tehničke karakteristike cjevovoda iz kojih su izuzete. Nakon uvrštavanja dobivenih vrijednosti i izračunavanja rezultata, isti su prikazani pomoću grafa na Slici 22. (poglavlje 4.9.), iz grafa se vidi da primijenjene jednadžbe pokazuju razlike i u primjeni realnih podataka. I u ovom slučaju je vidljivo da jednadžba prema Pomeroy-u (13) daje najviše vrijednosti za procjenu brzine nastajanja H_2S -a, a jednadžba prema Thistlethwayte (14) daje najniže rezultate, bitno niže od svih ostalih primijenjenih jednadžbi. Uzorak br. 4 ima najveće vrijednosti potencijalne sinteze sumporovodika (prema svim jednadžbama). Slične rezultate dobilo se za uzorke 1,2 i 3, vjerojatno zbog manjih međusobnih razlika u KPK i BPK_5 vrijednostima. Također, i tu je vidljiva razlika među pojedinim jednadžbama.

Relativno slični rezultati ostvareni su i ako se usporede uzorci br.5 i 6. Neke cijevi imaju jednake promjere kao i hidrauličke radijuse, no zbog drugačijih KPK i BPK_5

vrijednosti, rezultati jednadžbi se razlikuju. Primijećeno je da rastom KPK i BPK₅ vrijednosti uzoraka 2, 5 i 6, rastu i konačni rezultati dobiveni jednadžbama.

Nadalje, jednadžbe prema Pomeroy (13) i Boon i Lister (12) se razlikuju u tome što Pomeroy u svojoj koristi BPK₅ vrijednost, a Boon i Lister umjesto BPK₅ koriste aproksimaciju (KPK uz umnožak faktora koji umanjuje iznos KPK). Među jednadžbama se događa razlika zbog toga što se faktor 0,228 razlikuje od stvarnog omjera BPK₅/KPK.

Thistlethwayte (14) je razvio empirijsku jednadžu u kojoj nastanak sulfida direktno povezuje sa povećanjem koncentracije sulfata. Kada je visoka koncentracija sulfata, brzina nastanka sulfida biti će proporcionalna koncentraciji hranjivih tvari. No, ako je koncentracija sulfata niska, nastanak H₂S-a biti će proporcionalan koncentraciji sulfata. Pomeroy je pak ustanovio da je prilikom viška sulfata, koncentracija sulfida prilično neovisna o koncentraciji sulfata. Utvrđeno je da pri koncentracijama od 20 do 100 mg SO₄²⁻/L otpadne vode, proporcionalna ovisnost između količine sulfida i sulfata prestaje (15).

Sve prikazano navodi na zaključak da su spomenute jednadžbe ograničeno primjenjive jer su njihovi parametri dobiveni za određenu otpadnu vodu (za koju su se rezultati izračunavanja pokazali točni). Međutim, univerzalna primjena izgleda nije moguća. Vrlo je vjerojatno da bi se osim analitičkih vrijednosti za neke karakteristike otpadne vode (KPK, BPK₅, EBPK i koncentracija sulfata) i tehničkih karakteristika (promjer cijevi, vrijeme zadržavanja) trebalo jednadžbe proširiti te omogućiti ulogu i drugim karakteristikama otpadne vode (npr. koncentracija amonijaka, nitrata, kisika i pH vrijednosti) te karakteristikama sustava (duljina aerobnih-anaerobnih zona u cjevovodima, turbulencije, razlike tlakova). Zbog toga su te jednadžbe za sada primjenjive za međusobne relativne usporedbe među otpadnim vodama.

5 ZAKLJUČCI

1. Temperaturne i pH vrijednost analiziranih otpadnih voda uobičajene su za to godišnje doba. Sumporovodik se uz relativno niske temperature otpadne vode (9,3 – 10,5 °C) i blago lužnato područje (pH= 7,3-8,9) uglavnom nalazi u dobro topivim ioniziranim formama, pa je razvoj plinovitog sumporovodika bitno smanjen.
2. KPK vrijednost u analiziranim otpadnim vodama je značajno viša od BPK₅ vrijednosti. Obzirom na određene BPK₅ i KPK vrijednosti neobrađene otpadne vode, iste je potrebno pročišćavati prije ispuštanja u recipijent. Također, koncentracije ukupnih fosfata, ortofosfata i amonijaka ukazuju isto.
3. Uzorci 1, 2 i 3, s obzirom na uzorke 4, 5 i 6, sadrže čestice veće gustoće manje kompresibilnosti, a uzorak br. 4 ima najveći volumen istaloženih suspendiranih čestica koje čine djelomično kompresibilni talog.
4. Udio ukupne suhe tvari povećava se sukladno udjelu suspendiranih tvari u uzorcima otpadne vode.
5. Koncentracija masti, koja utječe na razvoj mikrobnog biofilma na stjenkama kanalizacijskih cijevi, u analiziranim uzorcima je u očekivanim granicama za komunalnu otpadnu vodu.
6. Jednadžbe za procjenu brzine razvoja sumporovodika prema Boon i Lister (12), Pomeroy (13) i US EPA (15) daju rezultate istog reda veličine dok primjena jednadžbe prema Thistlethwayte (14) rezultira znatno nižom vrijednošću. Rezultati za dvije jednadžbe prema *Hadjianghelou* (16) su za dva reda veličine veći od onih izračunatih prema *ATV-A* (17).
7. Testirane jednadžbe dobro ukazuju na relativne razlike među otpadnim vodama u potencijalu za pojavu plinovitog sumporovodika, ali univerzalna primjena jednadžbi za izračunavanje apsolutnih vrijednosti koncentracija nije moguća jer na brzinu sinteze sumporovodika utječe puno više faktora od onih primjenjenih u jednadžbama.

6 LITERATURA

1. Građevinski fakultet Zagreb (2016) Sustavi odvodnje, <<https://www.grad.unizg.hr/>>. Pristupljeno 18. svibnja 2016.
2. Polančec, G., Šperac, M. (2011) Rješenje kanalizacije naselja. *Elektronički časopis građevinskog fakulteta Osijek* [online] **2**, 89-100,< <http://e-gfos.gfos.hr/>>. Pristupljeno 8. lipnja 2016.
3. Horvat, A. (2015) Vodoopskrbni sustav Darde. Sveučilište u Osijeku, Građevinski fakultet Osijek.
4. Weisman, D. (1999) Kommunale Abwasserpumpwerke, Vulkan-Verlag, Essen.
5. Rudarsko-geološko-naftni fakultet (2016) Tehnika sigurnosti, <<https://www.rgn.hr/hr/>>. Pristupljeno 24. svibnja 2016.
6. Korrosions- und Geruchsprobleme in Abwasserdruckleitungen (2005), Institut für Wassergüte Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft, Technische Universität Wien.
7. Mudrack, K., Kunst, S. (2003) Biologie der Abwasserreinigung, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, Berlin.
8. Unitechnics (2013) Modernes Geruchs- und Korrosionsmanagement. <<http://www.unitechnics.de>>. Pristupljeno 15. travnja 2016.
9. Barjenbruch, M. (2007) Geruchsbelästigungen – die biogene Schwefelsäurebildung in Kanälen - Ursachen und Maßnahmen, TU Berlin.
10. Bertrán de Lis, F., Saračević, E., Matsché, N. (2007) Control of sulphide problems in pressure sewers, GRAIE, Lyon, France.

11. Beck, S., Peter, K. (2004) Entwicklung von Starterkulturen für die Schnellaktivierung von Biofiltern in Abwasserschächten, Technische Universität Braunschweig.
12. Boon, A. G., Lister, A. R. (1975): Formation of sulphide in a rising main sewer and its prevention by injection of oxygen. *Progress in Water Technology* **7**, 289-300.
13. Pomeroy, D. R. (1959) Generation and Control of Sulphide in Filled Pipes. *Sewage and Industrial Wastes* **31**, 1082-1095.
14. Thistlethwayte, D. K. B. (1972) Control of Sulphides in Sewerage Systems, Ann Arbor Science Publishers Ing.
15. USEPA (1985) Design Manual, Odor and Corrosion in Sanitary Systems and Treatment Plants, Office of Research and Development, Washington.
16. Hadjianghelou, H. (1984) Über die Berechnung der zu erwartenden Sulfidbildung in Abwasserdruckleitungen. *Vom Wasser* **62**, 267-278.
17. ATV-A (1992) Besondere Entwässerungsverfahren, Unterdruckentwässerung – Druckentwässerung, Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik, Henef.