

Modeliranje procesa biološke obrade otpadne vode grada Donjeg Miholjca

Jurčević, Maria

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:159:121774>

Rights / Prava: [Attribution-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-30**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, studeni 2020.

Maria Jurčević

1268/BPI

**MODELIRANJE PROCESA
BIOLOŠKE OBRADNE OTPADNE
VODE GRADA DONJEG
MIHOLJCA**

Rad je izrađen u Kabinetu za osnove inženjerstva na Zavodu za procesno inženjerstvo Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv.prof.dr.sc. Mirjane Čurlin i na uređaju za pročišćavanje otpadnih voda grada Donjeg Miholjca uz stručnu pomoć Dragane Pnjak dipl.ing.

Zahvaljujem mentorici izv.prof.dr.sc. Mirjani Čurlin na strpljenju, razumijevanju i srdačnoj pomoći tijekom izrade diplomskog rada. Zahvaljujem i Dragani Pnjak dipl.ing. na pomoći oko izrade baze podataka, na toplim savjetima i vremenu.

Posebno zahvaljujem kolegici Mariji, dragim kolegama i prijateljima koji su mi svojom podrškom i uvijek poticajnim riječima studiranje učinili još ljepšim razdobljem života.

Najveće hvala mojim roditeljima i sestri koji su u svakom trenutku vjerovali u mene, poticali me da idem hrabro naprijed i pružili pomoć.

Hvala Luki na najvećoj podršci, strpljenju i pažnji tijekom svih godina studiranja.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Diplomski rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Zavod za procesno inženjerstvo
Kabinet za osnove inženjerstva

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Biotehnologija

MODELIRANJE PROCESA BIOLOŠKE OBRADNE OTPADNE VODE GRADA DONJEG MIHOLJCA

Maria Jurčević, 1268/BPI

Sažetak: *Otpadna voda sadrži organska i anorganska onečišćenja koja se uspješno uklanjaju biološkim procesima na uređajima za pročišćavanje otpadnih voda. Zbog složenosti procesa i nelinearne dinamike proces uklanja onečišćenja prikazuje se matematičkim modelima kojima se omogućava bolje razumijevanje i predviđanje procesa. U ovom radu, za opis obrade otpadne vode na uređaju za pročišćavanje grada Donjeg Miholjca korištena su dva modela: viševarijantni linearni model (MLR) i model lokalne linearne regresije (PLR). Izlazne vrijednosti kemijske potrošnje kisika (KPK) i biokemijske potrošnje kisika (BPK₅) dobivene su za oba modela na osnovi različitog broja ulaznih parametara. Najbolje vrijednosti R² dobivene su za modele s 13 varijabli, a model lokalne linearne regresije (PLR) bolje opisuje eksperimentalne podatke što ukazuje na nelinearnost procesa obrade otpadne vode.*

Ključne riječi: otpadna voda, aktivni mulj, biološka obrada, viševarijantni linearna regresija, model lokalne linearne regresije

Rad sadrži: 43 stranice, 30 slika, 7 tablica, 35 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

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

Mentor: *izv.prof.dr.sc. Mirjana Čurlin*

Pomoć pri izradi: *Dragana Pnjak, dipl.ing*

Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:

1. Prof.dr.sc. *Tibela Landeka Dragičević*
2. Izv.prof.dr.sc. *Mirjana Čurlin*
3. Prof.dr.sc. *Jasna Mrvčić*
4. Doc.dr.sc. *Josip Čurko* (zamjena)

Datum obrane: 20. studenoga 2020.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Graduate Thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
Department of Proces Engineering
Section for Fundamental Engineering

Scientific area: Biotechnical Sciences

Scientific field: Biotechnology

MODELING OF THE PROCESS OF BIOLOGICAL TREATMENT OF WASTEWATER OF THE TOWN OF DONJI MIHOLJAC

Maria Jurčević, 1268/BPI

Abstract: *Wastewater contains all sorts of organic and inorganic pollutants which indirectly affect drinking water, which is of utmost importance for human beings. Filtration systems are used to remove pollutants from wastewater. Therefore, it's important to mathematically model the wastewater treatment to have a better understanding and more accurate and precise prediction of wastewater treatment plant. In this study, two mathematical models are used: Multivariate Linear Regression (MLR) and Piecewise Linear Regression (PLR). For model creation, data from wastewater treatment plant in city of Donji Miholjac was used. The purpose of the model was to predict the output values of chemical oxygen demand (COD) and biochemical oxygen demand (BOD) depending on influence of other process variables. The analysis showed that the PLR model was more successful which proved non-linearity of wastewater treatment.*

Keywords: wastewater, activated sludge, biological treatment, Multivariate Linear Regression, Piecewise Linear Regression

Thesis contains: 43 pages, 30 figures, 7 tables, 35 references

Original in: Croatian

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

Mentor: *PhD. Mirjana Čurlin Associate professor*

Technical support and assistance: *Dragana Pnjak, mag.ing.*

Reviewers:

1. PhD. *Tibela Landeka Dragičević*, Full professor
2. PhD. *Mirjana Čurlin*, Associate professor
3. PhD. *Jasna Mrvčić*, Full professor
4. PhD. *Josip Čurko*, Assistant professor (substitute)

Thesis defended: 20th of November 2020

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. KARAKTERISTIKE OTPADNIH VODA	2
2.2. PROČIŠĆAVANJE OTPADNE VODE	3
2.2.1. Vrste onečišćenja otpadne vode.....	3
2.2.2. Postupci pročišćavanja otpadne vode.....	4
2.2.3. Obrada s aktivnim muljem	6
2.3. MODELIRANJE PROCESA.....	7
2.3.1. Nestrukturni modeli	10
2.3.2. Strukturni modeli.....	12
2.3.3. Empirijski modeli	13
3. EKSPERIMENTALNI DIO	14
3.1. MATERIJALI.....	14
3.1.1. Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV) grada Donjeg Miholjca.....	14
3.1.2. Mjerene veličine i određivanje parametara.....	19
3.1.2.1. Određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK).....	20
3.1.2.2. Određivanje biokemijska potrošnje kisika (BPK)	21
3.1.2.3. Određivanje suspendiranih tvari.....	21
3.1.2.4. Određivanje ukupnog dušika.....	21
3.1.2.5. Određivanje ukupnog fosfora.....	22
3.1.3. Izrada baze podataka.....	22
3.2. METODE	24
3.2.1. Korelacijska matrica	24
3.2.2. Viševarijantni linearni model (MLR).....	24
3.2.3. Model lokalne linearne regresije (PLR)	25
4. REZULTATI I RASPRAVA	27
4.1. IZRADA KORELACIJSKE MATRICE	27
4.2. VIŠEVARIJANTNI LINEARNI MODEL.....	28
4.3. MODEL LOKALNE LINEARNE REGRESIJE	33
5. ZAKLJUČCI	40
6. LITERATURA	41

1. UVOD

Voda zauzima 2/3 ukupne Zemljine površine i bitan je sastojak živog svijeta jer se svi biološki procesi se odvijaju isključivo u vodenim sredinama. Kako se voda koristi na svakodnevnoj bazi u kućanstvu za razne kućanske poslove, u industriji, kao piće, itd., dolazi do nastanka otpadnih voda koje je potrebno obraditi prije puštanja u prirodu.

Otpadne vode, čije porijeklo može biti iz kućanstava, industrije ili s deponija, ispuštaju se u krajnje recipijente koje su površinske vode: rijeke, jezera ili mora. Otpadne vode opterećene su organskim i anorganskim tvarima koje ugrožavaju biološku ravnotežu površinskih voda stoga je bitno pomoću uređaja za pročišćavanje otpadnih voda smanjiti koncentraciju onečišćenja na što manju razinu. Površinske vode napajaju podzemne slojeve vode i time obnavljaju zalihe podzemne vode koja je najvrjedniji izvor pitke vode za čovjeka. Stoga je bitno ulagati u što noviju tehnologiju koja će pratiti proces obrade otpadnih voda.

Otpadne vode se najčešće obrađuju biološkim procesom pomoću aktivnog mulja što je vrlo složen proces, nestacionarne i nelinearne prirode. Kako bi se predvidjelo ponašanje procesa, pokušavaju se izraditi matematički modeli koji će što točnije i preciznije moći opisati ponašanje procesa u slučaju neke greške i time omogućiti pravovremeno reagiranje za sprečavanje štete. Matematički modeli koji se koriste u procesu obrade otpadnih voda su strukturni, nestrukturni i empirijski modeli.

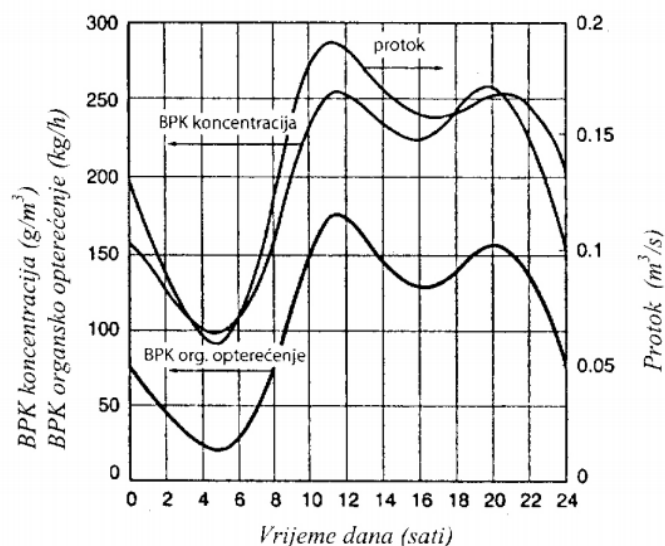
Na ovom području istraživanja, istražuju se modeli koji će detektirati grešku u sustavu i predvidjeti varijable. Najčešći modeli za predviđanje varijabli procesa obrade otpadnih voda je model lokalne linearne regresije i model aktivnog mulja (eng. *Activated Sludge Model*, ASM) koji razlikuje četiri vrste modela: ASM1, ASM2, ASM2d i ASM3. Uz njih, koriste se i modeli funkcije prijenosa, model linearne regresije i modeli neuronskih mreža (Newhart i sur., 2019).

Cilj ovog diplomskog rada je izraditi empirijske modele, točnije viševarijantni linearni model (MLR) i model lokalne linearne regresije (PLR) za izlazne vrijednosti kemijske potrošnje kisika (KPK) i biokemijske potrošnje kisika (BPK5). Empirijski modeli bi trebali na osnovi baze podataka, koja je preuzeta s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda grada Donjeg Miholjca, opisati proces obrade te predvidjeti buduće izlazne vrijednosti značajnih parametara na izlazu iz uređaja.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. KARAKTERISTIKE OTPADNIH VODA

Otpadne vode uslijed velike količine organskog i anorganskog onečišćenja imaju značajan utjecaj na okoliš te zagađuju podzemne vode. Porijeklo otpadnih voda može biti različito, a otpadne vode se dijele na otpadne vode iz kućanstava, industrije, stočnih uzgajališta (farme) i odlagališta smeća (deponije gradskog čvrstog otpada). Kakvoća otpadnih voda iz kućanstava, koje se nazivaju još i komunalne, gradske ili fekalne otpadne vode, ovisi o klimatskim uvjetima, načinu življenja te sustavu snabdijevanja i odvodnje. Važan čimbenik, osim kakvoće vode, također je i dnevna količina otpadne vode, tj. protok. Najčešće postoje pravilna kolebanja količine otpadne vode iz kućanstava s maksimalnim vrijednostima kasnije ujutro i rano navečer (Perišić i sur., 2012). Na slici 1. prikazana je promjena količine otpadne vode i onečišćenja izraženo kao KPK i BPK₅.



Slika 1. Promjena količine otpadne vode i onečišćenja gdje je BPK₅ izražen kao koncentracija (g/m^3) i kao organsko opterećenje (kg/h) (Tchobanoglous, 1991).

Bitna stavka kod sustava za pročišćavanje otpadne vode kućanstva je da uređaj mora imati dovoljno kapaciteta za prihvaćanje povećane količine otpadne vode nastale zbog oborinskih voda. Sustav odvodnje oborinskih voda i komunalnih voda mora biti odvojen pri čemu se oborinske vode sakupljaju u retencijskom bazenu te naknadno miješaju s komunalnim vodama kako ne bi došlo do hidrauličkog udara na sustav za obradu otpadnih voda. Pročišćavanjem otpadnih voda uklanjaju se neželjeni sastojci iz vode, a mulj je neizbježan nusprodukt u pročišćavanju otpadnih voda. Pročišćena otpadna voda se ispušta u prirodni

recipijent, a problem predstavlja izdvojeni mulj koji je potrebno dodatno obraditi i zbrinuti radi očuvanja okoliša i zdravstvenih čimbenika (Perišić, 2012).

2.2. PROČIŠĆAVANJE OTPADNE VODE

2.2.1. Vrste onečišćenja otpadne vode

Porijeklo otpadnih voda je različito i shodno s time postoje i različita onečišćenja u otpadnim vodama koje je potrebno ukloniti. Općenita podjela onečišćenja u otpadnim vodama je sljedeća:

- a) kemijsko onečišćenje – kemijski sastojci organskog i anorganskog porijekla koji mogu biti topljivi ili netopljivi; najčešće određivana onečišćenja su količina ukupnog organskog ugljika, dušika i fosfora
- b) biološko onečišćenje – mikroorganizmi (bakterije, virusi, kvasci, alge,...)
- c) fizikalni pokazatelji – nisu izravni pokazatelji onečišćenja, ali mogu ukazati na odstupanja od uobičajenih vrijednosti: suspendirane čestice, temperatura, pH, gustoća, boja, miris,...
- d) radiološko onečišćenje – posljedica doticaja podzemne vode s različitim prirodnim radioaktivnim elementima ili umjetnim izotopima (Tchobanoglous, 1991).

Mikroorganizme u otpadnoj vodi svrstavamo u biološko onečišćenje, a oni se mogu podijeliti u grupe patogenih organizama i organizma odgovornih za biološku obradu otpadne vode. Najčešće se kao „indikator organizam“ koristi *Escherichia coli* rastom na čvrstim selektivnim podlogama. U 2020. godini pojavom pandemije COVID-19, provedena su brojna istraživanja pojave SARS-CoV-2 virusa u neobrađenoj i obrađenoj otpadnoj vodi. Kod COVID-19 bolesnika se ne može direktno otkriti virus SARS-CoV-2 RNA u fecesu pa se uspoređuje ukupna koncentracija ostalih enterovirusa. U radu, Kitajima i sur. (2020) opisuju trenutno najrašireniju metodu što je korištenje elektropozitivne ili elektronegativne membrane za koncentriranje enterovirusa u neobrađenoj ili pročišćenoj vodi. Ova metoda je razvijena na temelju elektrostatičkih interakcija između filtera i virusa, koristeći činjenicu da većina enterovirusa ima neto negativni elektrostatički naboj u vodi. Pri tome, negativno nabijene čestice virusa adsorbiraju se na elektropozitivni filter što se može pripomoći korištenjem soli kako bi se virusi adsorbirali. Uz ove metode za koncentriranje virusa mogu se koristiti procesi filtracije (ultrafiltracija), centrifugiranje te flokulacija i primjena polietilen glikola (PEG). (Kitajima i sur., 2020; Haramoto i sur. 2018; Ikner i sur., 2012).

2.2.2. Postupci pročišćavanja otpadne vode

Tijekom procesa pročišćavanja otpadnih voda potrebno je smanjiti onečišćenje do stupnja koji je prihvatljiv za ispušt u prirodne vode, a da se time ne narušava zdravlje okoline i ne uzrokuju neželjene promjene u okolišu. Postupci obrade otpadnih voda obuhvaćaju provedbu četiriju postupaka:

1. prethodna obrada
2. primarna obrada
3. sekundarna obrada
4. tercijarna obrada (Glancer-Šoljan i sur., 2001).

Prethodna obrada. Prilikom prethodne obrade uklanjaju se krupne tvari iz otpadnih voda s pomoću rešetaka i sita. Pod krupnim tvarima podrazumijevaju se krpe, plastične vrećice, lišće, komadi drveta, papir,...koje obavezno treba ukloniti kako ne bi došlo do kvara i čepjenja uređaja za pročišćavanje voda. Prema razmaku na šipkama, rešetke možemo podijeliti na grube rešetke (50 – 100 mm), srednje rešetke (10 – 25 mm) i fine rešetke (3 – 10 mm) pri čemu su fine rešetke najučinkovitije zbog zaustavljanja dijela suspendiranih tvari organskog i anorganskog porijekla. Nakon rešetki, mogu se ugraditi i sita koja usitne otpadne tvari na komadiće na 3 – 8 mm i tako predobrađene tvari nastavljaju pročišćavanje (Peavy i sur., 1985). Neki uređaji mogu imati spremnik za izjednačavanje – tijekom dana, količina otpadne vode koja pristigne na uređaj za pročišćavanje otpadnih voda varira po sastavu i količini kao što je prikazano na slici 1. U većini slučajeva, prije puštanja na obradu, otpadna voda se prihvaća u spremnik radi izjednačavanja sastava i svojstva vode (pH, mutnoća, KPK, BPK,...). Svrha izjednačavanja sastava otpadne vode je da se smanji mogućnost pojave „protočnog vala“, tj. da ne dođe do ispiranja mikroorganizama iz pahuljica aktivnog mulja. Za brže izjednačavanje i sprječavanje taloženja u spremniku, otpadna voda se miješa miješalicom te aerira (Tchobanoglous, 1991).

Primarna obrada. Primarnom obradom se uklanjaju zrnate i pahuljaste čestice te čestice velike gustoće i manje gustoće koje isplivaju na površinu vode. Zrnate se čestice, pod koje se podrazumijeva pijesak i šljunak, talože nepromjenjivom brzinom. Pahuljaste čestice (flokule) nastaju povezivanjem suspendiranih čestica u nakupine, a zbog različite mase i oblika talože se promjenjivom brzinu. Manje čestice koje isplivavaju na površinu vode su uglavnom masti i ulja. Proces isplivavanja, tj. flotacija se može ubrzati upuhavanjem zraka s dna spremnika tako što se kapljice masti i ulja vežu na mjehuriće zraka i flotiraju na površinu. Također, česta metoda kojom se ubrzava flotacija je flotacija pod tlakom. Otpadna voda se zasiti sa zrakom

tlaka 350 – 500 kPa, a zatim se tlak naglo spušta na atmosfersku vrijednost pri čemu dolazi do intenzivnog oslobađanja mjehurića zraka (Rashed i sur., 2013). Zrnate čestice poput pijeska i šljunka se uklanjaju pjeskolovom, a masti i ulja se uklanjaju mastolovom. Još jedan dio sustava obrade otpadnih voda je uređaj za uklanjanje suspendiranih čestica, a naziva se primarni taložnik. Istaložene suspendirane čestice se uklanjaju u obliku ugušćenog mulja i naziva se „primarni mulj“. Dakle, provedbom postupaka primarne obrade otpadne vode smanjuje se ukupno organsko onečišćenje otpadne vode za 30 – 50% od neobrađene otpadne vode što pospješuje sekundarnu obradu otpadnih voda jer se smanjila koncentracija organskog onečišćenja. Također, prijenos hranjivih tvari do mikroorganizama (aktivnog mulja) lakši je jer je smanjeno onečišćenje (Perišić, 2012).

Sekundarna obrada. Nakon prethodne i primarne obrade slijedi sekundarna obrada. Sekundarna ili biološka obrada otpadnih voda podrazumijeva biološke postupke u kojima se djelovanjem mikroorganizama razgrađuju otopljeni sastojci u otpadnoj vodi. Biološkom obradom uklanjaju se sljedeći sastojci: 1. organski sastojci (izvori ugljika i energije) 2. anorganski sastojci (izvori dušika i fosfora) 3. suspendirane čestice zaostale nakon primarne obrade. Tijekom sekundarne obrade otpadne vode, koriste se biološki aerobni ili anaerobni postupci ovisno o zahtjevima mikroorganizama prema kisiku. Biološki postupci uklanjanja sastojaka iz otpadnih voda: biooksidacija, nitrifikacija, denitrifikacija, uklanjanje fosfora te anaerobna obrada nastalog mulja (Glancer-Šoljan i sur., 2001). Prvi od aerobnih postupaka je biooksidacija, a to je proces u kojem mikroorganizmi uz prisutnost kisika upotrebljavaju otopljene organske sastojke izražene kao KPK i nutrijente za rast i razmnožavanje, a kao produkt razgradnje izdvaja se nastala voda i ugljikov dioksid (Anonymous, 2008). Nitrifikacija je dvostupanjski aeroban postupak obrade u kojem se odvija oksidacija amonijaka u nitrat preko nitrita. Ovaj postupak provode nitrificirajuće bakterije, a razlikujemo dvije najčešće vrste: *Nitrosomonas* sp. koje oksidiraju amonijak u nitrit te *Nitrobacter* sp. koje oksidiraju nitrit u nitrat (Blackbourne i sur., 2008). Za provođenje denitrifikacije, potrebni su anaerobni uvjeti pri čemu dolazi do uklanjanja sastojaka s dušikom prisutnih u otpadnoj vodi. Nitratni oblik dušika se prevodi u plinoviti dušik pomoću mikroorganizama, denitrificirajuće bakterije (*Pseudomonas* sp., *Thiobacillus* sp., *Alcaligenes* sp.,...) (Wunderlin i sur., 2012).

Fizikalno – kemijska (tercijarna) obrada. Treći stupanj pročišćavanja se ne koristi kod svih uređaja za pročišćavanje otpadne vode već samo u slučajevima kad je potreban visoki stupanj čistoće vode. Prilikom pročišćavanja komunalnih voda, treći stupanj pročišćavanja služi za uklanjanje fosfora i dušika kako bi se u vodoprijemniku spriječio proces eutrofikacije (Perišić, 2012).

Postupak se temelji na tri procesa:

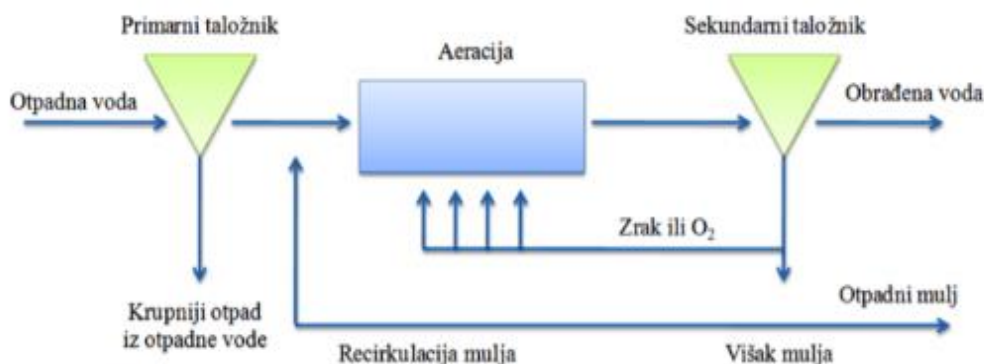
- a) fizikalni – filtracija, adsorpcija i membranski procesi (ultrafiltracija, nanofiltracija, mikrofiltracija, reverzna osmoza-ovisno o propusnosti membrane)
- b) kemijski – neutralizacija, ionska izmjena, oksidacija i redukcija, dezinfekcija
- c) biološki procesi.

2.2.3. Obrada s aktivnim muljem

Glavninu onečišćenja čine organski sastojci, a u otpadnoj vodi iz kućanstva to su najčešće ugljikohidrati, masti i proteini. Za uklanjanje organskih i anorganskih sastojaka iz otpadnih voda koristi se aktivni mulj – aerobni mikroorganizmi združeni u mješovitu mikrobnu zajednicu. Najzastupljeniji mikroorganizmi aktivnog mulja su bakterije, prisutne kao pojedinačne stanice ili u nakupinama. Heterotrofni mikroorganizmi koriste organske sastojke u otpadnoj vodi kao supstrat koristeći izvore ugljika za dobivanje energije i obavljanje životnih funkcija te stvaranje biomase. Također, u aktivnom mulju postoje mikroorganizmi koji koriste anorganske tvari te provođenjem nitrifikacije i denitrifikacije dobivaju energiju za rast i razmnožavanje (Tchobanoglous, 1991). Biooksidacija je isključivo aeroban proces pa brzina uklanjanja onečišćenja bitno ovisi o koncentraciji otopljenog kisika. Iskustvo je pokazalo kako je dovoljna koncentracija $2 \text{ mgO}_2/\text{L}$ kako bi se neometano vodio proces. Ovisno o doticaju aktivnog mulja s kisikom, razlikuje se aktivni mulj u obliku pahuljica, na način da se kisik prozračuje kroz otpadnu vodu te aktivni mulj u obliku biofilma na raspršenim ili stacionarnim nosačima (Glancer-Šoljan i sur., 2001).

Prilikom obrade otpadne vode s aktivnim muljem, postoji nekoliko sustava za provođenje procesa aerobne razgradnje (biooksidacije). Tako postoje reaktori (bioreaktor, bioaeracijski bazen), lagune, biofilteri (biološki prokapnik) i rotirajući biodisk. Reaktori i lagune su sustavi za razgradnju sastojaka pomoću aktivnog mulja koji je u obliku pahuljica raspršen u vodenom okolišu, a biofilter i rotirajući biodisk se koriste za razgradnju sastojaka gdje je aktivni mulj u obliku biofilma. U svakom sustavu potrebno je provoditi prozračivanje pomoću turbina ili dubinskih aeratora kako bi se osigurala dovoljna koncentracija otopljenog kisika.

Nakon procesa biooksidacije, potrebno je odijeliti aktivni mulj od pročišćene voda što se provodi u sekundarnom taložniku. Istaloženi aktivni mulj se izdvaja pri čemu se dio vraća u sustav za biooksidaciju, a dio ide na obradu mulja. Pročišćena voda se prelijeva preko ruba sekundarnog taložnika na daljnju kontrolu (Carucci i sur., 2001). Cijeli proces obrade je prikazan na slici 2.



Slika 2. Shema obrade otpadnih voda s aktivnom muljem (Perišić, 2012).

2.3. MODELIRANJE PROCESA

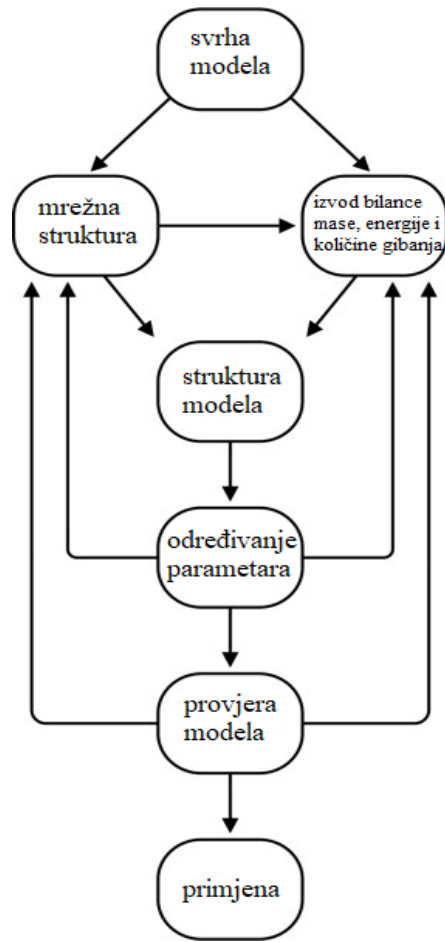
Modeliranje procesa se provodi u nekoliko određenih koraka. Ovisno o predmetu modeliranja, razlikuju se izbori i odluke pri svakom koraku pa se model adaptira prema slučaju u kojem se koristi sam model. Također, često je da se neki koraci ponavljaju nekoliko puta kako bi se došlo do optimalnog modela (Almquist i sur., 2014). Na slici 3. prikazan je postupak matematičkog modeliranja po koracima.

Najvažnije i najkritičnije faze su prva i zadnja faza kada se odlučuje o ulaznim i izlaznim veličinama koje će se koristiti u modeliranju te krajnja faza koja uključuje validaciju samog modela. Kao što je već napomenuto, opća značajka modeliranja je iteracijska priroda pojedinih faza na osnovi rezultata validacije cijelog modela (Čurlin, 2018).

Obrada otpadnih voda je sama po sebi vrlo dinamičan proces zbog velikih oscilacija u protoku ulazne vode, njene koncentracije i sastava, a navedene stavke nije moguće kontrolirati. Mješovita skupina mikroorganizama koja je radni mikroorganizam u ovom procesu, vrlo je prilagodljiva ulaznoj sirovini pa su njihove reakcije složene i vremenski promjenjive što uvelike otežava pripremu modela (Jeppsson, 2012).

Uspješnost procesa se određuje mjerenjem parametara na kraju procesa, tj. na izlazu obrađene vode u okoliš kako bi se odredila kvaliteta obrađene otpadne vode. Ukoliko parametri ukazuju na nezadovoljavajuću kvalitetu, u tom trenutku se ne može ništa poduzeti. Stoga se već godinama pokušavaju razviti modeli koji bi precizno opisali cjelokupni proces obrade otpadnih voda i kojima bi se moglo predvidjeti ponašanje sustava na osnovu ulaznih parametara kako bi se moglo odrediti ponašanje sustava (Čurlin i Lipoveci, 2018).

Za modeliranje biotehnoških procesa koriste se strukturirani modeli, nestrukturirani modeli i empirijski modeli koji su opisani u sljedećim poglavljima.



Slika 3. Ilustracija glavnih koraka procesa modeliranja (Almquist i sur., 2014).

Veliki problem današnjice u modeliranju procesa obrade otpadnih voda je to što se nedovoljno koristi velika količina podataka koja se može prikupiti tijekom procesa obrade. Kao što je već spomenuto, razlog slabijeg istraživanja ovog područja je to što je proces obrade otpadne vode nelinearan i nestacionaran što znatno otežava istraživanja (Čurlin i Lipovec, 2018). Newhart i sur. (2019) u svome radu prikazuju metode koje se mogu koristiti uslijed velike količine podataka, a svrha modela je detektiranje grešaka, predviđanje varijabli te unaprjeđenje vođenja procesa obrade otpadnih voda.

Razlozi za grešku u sustavu mogu biti različiti: promjena sastava ulaznog supstrata, proboj mikroorganizama koji inhibiraju proces obrade, mehanički kvarovi na pumpama ili aeratorima, kvarovi na senzorima, itd. Kako bi se otkrile greške u dinamičkim i viševarijantnim podacima, koristi se statistička kontrola procesa (eng. *statistical process control*, SPC). Pomoću SPC metode se određuje jesu li vrijednosti unutar granica za zadani sustav.

U procesu obrade otpadnih voda koristi se nekoliko SPC-ovih metoda, a neke od njih su:

a) Kontrolni grafikoni

Grafikoni su statistički alat koji se koriste za kontrolu procesa, a definirani su od strane američkog fizičara, inženjera i statističara Waltera Shewharta. Shewhartovi grafikoni sadrže gornje i donje kontrolne granice za procesne varijable pri čemu se dodaje ili oduzima standardna devijacija σ od srednje vrijednosti varijable ($\sigma = 3$ za industrijske standarde) (Shewhart, 1926). Kod uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, ova metoda se koristi za varijable koje su uglavnom stacionarne: retencijsko vrijeme u bioreaktoru ili postotak povrata vode tijekom membranske obrade vode (Montgomery, 2007).

b) Analiza glavnih sastavnica (eng. *Principal component analysis*, PCA)

PCA je statistička metoda kojom se nadgleda veliki broj izlaznih varijabli, a čiji je cilj smanjiti taj veliki broj varijabli na što manju količinu podataka. Ovom metodom se promatra određena komponenta pri čemu se želi definirati što više varijabli koje su u visokoj korelaciji sa promatranom komponentom kako bi se opisala veza između različitih varijabli i željene komponente (Čurlin i Lipoveci, 2018; Tomita i sur., 2002).

c) Djelomična regresija najmanjeg kvadrata

Djelomična regresija najmanjeg kvadrata (eng. *Partial least squares*, PLS) za razliku od PCA-a razlikuje ulazne i izlazne varijable i tako reducira svaki set varijabli posebno. Korištenjem PLS metode promatraju se samo izlazne varijable na koje utječu ulazne varijable. Također, razlika PLS-a od PCA-a je to što ukoliko se tijekom procesa zabilježi nešto izvan normalnih granica, ali kvaliteta izlazne vode ostane ista, kod PLS metode to neće biti detektirano dok kod PCA analize će se javljati greška (Tomas i sur., 2017).

Što se tiče predviđanja varijabli, tijekom procesa obrade otpadnih voda je potrebno predviđati određene izlazne varijable pod posebnim uvjetima, tj. predviđanje njihovih vrijednosti ovisno o ulaznim varijablama. Koriste se različiti pristupi obrađeni u znanstvenoj literaturi, a Newhart i sur. (2019) u svom radu navode da su najčešće korišteni modeli aktivnog mulja, modeli funkcije prijenosa, višestruka regresija te neuronske mreže. Modeli funkcije prijenosa opisuju vezu između ulaznih i izlaznih jedinica linearnog sustava koristeći matematičke funkcije. Najčešće korištena funkcija prijenosa je ARIMA (eng. *Autoregressive integrated moving average*) model. U procesu pročišćavanja otpadnih voda, ARIMA se koristi za predviđanje zamućenosti u sedimentacijskom bazenu ili za predviđanje biokemijske potrošnje kisika (BPK) (Park i Koo, 2015).

2.3.1. Nestrukturirani modeli

Nestrukturirani modeli (eng. *white box models*) klasični su inženjerski modeli velike praktične vrijednosti. Nestrukturirani modeli su modeli koji zahtijevaju dobro poznavanje procesa i veliki broj parametara koji opisuju postrojenje za provođenje procesa (reaktori, volumeni pojedinih reaktora, protoci, vrijeme zadržavanja, itd.) i kinetičke parametre mikroorganizma aktivnog mulja. Pretpostavka nestrukturiranih modela je idealno miješanje u bioreaktoru, nema promjene temperature te volumen u bioreaktoru je konstantan (Čurlin, 2008). Nestrukturirani modeli procesa biološke obrade otpadne vode s aktivnim muljem su osnovani na bilancama mase i jednadžbama koje opisuju brzinu rasta mikroorganizama, potrošnju supstrata i formiranje proizvoda (Gernaey i sur., 2004). Yordanova i Noikova (1996) jednadžbama su dale opći opis rasta pojedinog mikroorganizma na supstratu, tj. organske tvari u otpadnoj vodi. Kombinacijom jednadžbi (1) i (2) opisuje se očita nelinearnost cijelog procesa, a u jednadžbi (3) se prikazuje Monodova ovisnost brzine rasta mikroorganizma.

$$\frac{d\gamma_S(t)}{dt} = -\frac{\mu * \gamma_X(t)}{Y} \quad [1]$$

$$\frac{d\gamma_X(t)}{dt} = \mu * \gamma_X(t) \quad [2]$$

$$\mu = \frac{\mu_m * \gamma_S(t)}{k_S + \gamma_S(t)} \quad [3]$$

μ = specifična brzina rasta mikroorganizama (h^{-1})

μ_m = maksimalna specifična brzina rasta mikroorganizama (h^{-1})

k_S = koncentracija zasićenja supstratom (g/L)

$\gamma_S(t)$ = koncentracija supstrata u vremenu „t“ (g/L)

$\gamma_X(t)$ = koncentracija biomase u vremenu „t“ (g/L)

Y = stupanj pretvorbe supstrata u biomasu; koeficijent iskorištenja (g/g)

Najpoznatiji nestrukturirani modeli koji se koriste u procesima obrade otpadnih voda su modeli aktivnog mulja (eng. *Activated Sludged Model*, ASM). Ovisno o razini složenosti, razlikuju se ASM1, ASM2 i ASM3 pri čemu je model ASM2 najsloženiji (19 varijabli i 22 procesa). Ovi modeli uključuju veliki broj parametara i bioloških procesa, a opisuju dvije najvažnije faze procesa obrade otpadnih voda: biološku oksidaciju i naknadno (sekundarno) taloženje. Koja varijacija modela će se izabrati ovisi o tome uključuje li proces obrade nitrifikaciju i denitrifikaciju te uklanjanje fosfora.

Varijable kakvoće vode se mogu predvidjeti s već kalibriranim osnovnim modelima. Najrašireniji deterministički model je model ASM1 koji se koristi za opisivanje uklanjanja ugljika i dušika na uređajima za obradu otpadnih voda na kojima se obrađuje komunalna voda. ASM1 prikazuje simulaciju potrošnje kisika i nitrata, koji su akseptori elektrona, uz predviđanje rezultata obrade otpadne vode aktivnim muljem. Model ASM1 postao je referenca za različite znanstvene i praktične projekte (Henze i sur., 1987.) pa je iz tog razloga znatno proširivan, a rezultat tog proširivanja su ASM2 i ASM2d modeli. Navedeni modeli imaju dodatne parametre koji uključuju fermentaciju te poboljšano biološko uklanjanje fosfora kao i kemijsko uklanjanje fosfora (Henze i sur., 1995). Naknadno osmišljen model, ASM3, ima iste ciljeve kao i ASM1, a osmišljen je kako bi popravio nedostatke prisutne u modelu ASM1. Model ASM3 opisuje nitrifikaciju i denitrifikaciju pri čemu se nitrit smatra samo kao međuprodukt jer je on „kratkoživuci“ intermedijer koji se lako oksidira u nitrat. Glavna razlika između modela ASM1 i ASM3 je u tome što ASM3 uvodi koncept rasta heterotrofnih organizama zbog skladištenja organskih tvari (polimera), pod pretpostavkom da se sav biorazgradivi supstrat pohranjuje u stanicu u obliku polimera te se kasnije koristi za rast mikroorganizma (Iacopozzi, 2007).

Svi oblici ASM modela su složeni, a ovisno o stupnju obrade otpadne vode bira se i željeni model. Na temelju jednadžbi bilance tvari definirane su jednadžbe modela (Reichl, 2003):

$$\frac{d\gamma_{Si}}{dt} = (\gamma_{Si,ul} - \gamma_{Si}) * \frac{q_{v,ul}}{V} - r_{S,i} \quad [4]$$

$$\frac{d\gamma_{O_2}}{dt} = (\gamma_{O_2,ul} - \gamma_{O_2}) * \frac{q_{v,ul}}{V} - r_{O_2} + r_{aer} \quad [5]$$

$$\frac{d\gamma_{Xi}}{dt} = (\gamma_{Xi,ul} - \gamma_{Xi}) * \frac{q_{v,ul}}{V} + r_{Xi} - r_{d,i} \quad [6]$$

γ_{Si} = koncentracija otopljenog supstrata i (kg/m^3); $i = \Sigma\{\text{biorazgradiva organska tvar, inertna organska tvar, dušik u obliku amonijaka, nitrata, itd}\}$

γ_{O_2} = koncentracija otopljenog kisika (kg/m^3)

γ_{Xi} = koncentracija pojedinog mikroorganizma u sastavu aktivnog mulja (kg/m^3);

$i = \Sigma\{\text{heterotrofne bakterije, autotrofne bakterije, protozoa, bičaći, itd.}\}$

$r_{S,i}$ = brzina razgradnje pojedinog supstrata ($\text{kg}/\text{m}^3 \text{ h}$)

r_{O_2} = brzina potrošnje kisika od strane mikroorganizama ($\text{kg}/\text{m}^3 \text{ h}$)

$r_{aer} = K_{La} * (c_s - c_L)$; brzina aeracije ($\text{kg}/\text{m}^3 \text{ h}$)

K_{La} = volumni koeficijent brzine prijenosa kisika (h^{-1})

c_S = maksimalna moguća koncentracija otopljenog kisika (kg/m^3)

c_L = koncentracija otopljenog kisika (kg/m^3)

r_{X_i} = brzina odumiranja pojedinog mikroorganizma ($\text{kg/m}^3 \text{ h}$)

$r_{d,i}$ = brzina rasta pojedinog mikroorganizma ($\text{kg/m}^3 \text{ h}$)

$q_{v,ul}$ = protok sirove otpadne vode, ulazni tok (m^3/h)

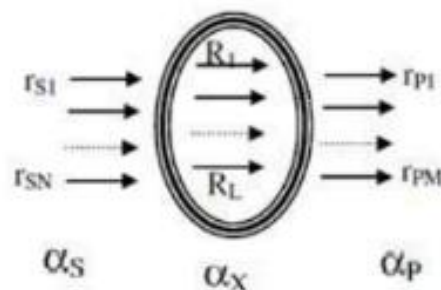
V = volumen aeracijskog bazena (m^3)

2.3.2. Strukturni modeli

Strukturnim modelima se razdvaja model stanja bioloških veličina (proces u stanici) od abiotičkih stanja (proces na razini reaktora). Zasnivaju se na definiranju intracelularnih dinamičkih veličina stanja pri čemu se intracelularne veličine stanja, koje su zavisne varijable modela, bitno razlikuju od ekstracelularnih veličina (abiotičke veličine). Razdvajanjem dvaju modela stanja je omogućeno zasebno modeliranje različitih reaktorskih sustava i moguće ih je povezati s jedinstvenim biološkim modelima intracelularnih stanja (Čurlin, 2008).

Biološki procesi su prisutni tijekom cjelokupne obrade (bez obzira radi li se samo sekundarna obrada ili i tercijarna), što uvelike utječe na modeliranje sustava. Stanice su nepredvidljive i zato se često opisuju strukturnim modelima koji razdvajaju reakcije u stanici od onih u okolini. Pomoću strukturnih modela se mogu modelirati reakcije koje uključuju razne mikroorganizme, ali su poprilično složeni (Čurlin i sur., 2017). Na slici 4. je pojednostavljeni prikaz modeliranja strukturnim modelom. Uključene su tri uzastopne reakcije:

1. Reakcije prijenosa (asimilacije) supstrata iz okoline stanice (podloge) u stanicu.
2. Reakcije u stanici (intracelularna) kojima se dobiva energija, metaboliti (produkti) te dolazi do rasta stanice.
3. Izlučivanje (ekskrecija) intracelularnih produkata iz stanice u okolinu (podlogu).



Slika 4. Modeliranje strukturnim modelom (Čurlin, 2018).

r_{SN} – reakcija asimilacije supstrata

R_L – intracelularna reakcija

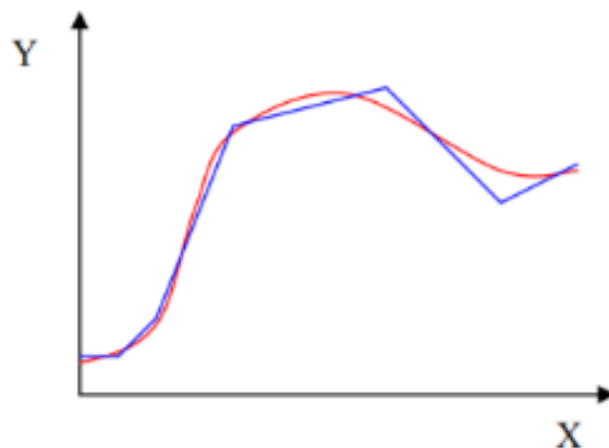
r_{PM} – reakcija ekskrecije produkata

α_S , α_X i α_P – pripadajuće stehiometrijske matrice (Čurlin, 2018).

2.3.3. Empirijski modeli

Empirijski ili statistički (eng. *black box*) modeli su najjednostavniji modeli i ne zahtijevaju poznavanje procesa, a najčešće daju bolje rezultate od nestrukturiranih modela. Također, empirijski modeli zahtijevaju veliki broj eksperimentalnih podataka. Kako bi se eliminirale varijable koje nemaju izravan utjecaj na proces potrebno je provesti prethodnu obradu podataka. S preostalim varijablama se utvrđuje njihova međusobna zavisnost koja se prikazuje funkcijom – jednadžbom modela. Ovisno o prirodi funkcije razlikuju se linearni i nelinearni modeli (Tomas i sur., 2017).

Linearni empirijski modeli se primjenjuju za opisivanje linearnih, ali i nelinearnih procesa među koje se ubrajaju i biotehnološki procesi. Pri tome se njihova primjena temelji na pretpostavci da se nelinearni procesi mogu lokalno aproksimirati linearnom funkcijom. Izgradnja modela temelji se na primjeni viševarijantne linearne regresije (eng. *Multiple Linear Regression*, MLR) i modela lokalne linearne regresije (eng. *Piecewise Linear Regression*, PLR) (Čurlin, 2018). Nelinearnim modelima se proces može aproksimirati nekom od uobičajenih nelinearnih funkcija poput logaritamske, eksponencijalne ili kvadratne funkcije. Biotehnološki procesi su po prirodi uglavnom nelinearni pa ovi modeli daju bolje rezultate od linearnih za većinu biotehnoloških procesa.



Slika 5. Prikaz aproksimacije nelinearne funkcije pomoću linearnih funkcija (Perišić, 2012).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

3.1.1. Uređaj za pročišćivanje otpadnih voda (UPOV) grada Donjeg Miholjca

Grad Donji Miholjac nalazi se u istočnoj Hrvatskoj u sjevernom dijelu Slavonije na akumulacijskoj nizini rijeke Dravu na granici s Republikom Mađarskom. Na području Donjeg Miholjca, s prigradskim naseljima, živi 9491 stanovnik, dok u samom gradu živi 6240, prema popisu stanovništva iz 2011. godine. Na sustav odvodnje otpadnih voda priključena su domaćinstva i veći dio gospodarskih djelatnosti na području grada Donjeg Miholjca.

U ovom radu je analiziran proces obrade otpadnih voda na Uređaju za pročišćivanje otpadnih voda grada Donji Miholjac (Miholjački vodovod d.o.o.). Uređaj za pročišćivanje je projektiran na II. stupanj pročišćavanja, dakle provodi se mehanička i biološka obrada otpadnih voda.



Slika 6. Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda grada Donjeg Miholjca (Anonymous, 2020).

Tablica 1. Objekti označeni brojevima na slici 6.

1. Prihvat influenta s retencijskim bazenom	11. Crpna stanica mulja
2. Kišni preljev s odvodnim kanalom	12. Ugušćivač mulja
3. Kanal grube rešetke	13. Objekt dehidracije mulja (uređaj za pripremu i doziranje polielektrolita, belt preša)
4. Ulazna crpna stanica	14. Odlagalište stabiliziranog i dehidriranog mulja
5. Objekt fine rešetke	15. Stanica za prihvat septika (fina rešetka, bazen za prihvat)
6. Dovodni kanal bioeracijskog bazena (pjeskolov sa klasirerom pijeska i ulazna crpna stanica II)	16. Upravno - pogonska zgrada (laboratorij)
7. Bioeracijski bazen – tip Orbal	17. Trafostanica
8. Sekundarne taložnice	18. Agregatorska stanica
9. Odvodni kanal za pročišćenu vodu	19. Spremište radnih strojeva i opreme
10. Dodatni taložni bazen pročišćene vode (bazen za kontrolu efluenta, UV stanica)	20. Ispust u recipijent

Pročišćavanje otpadnih voda na UPOV-u grada Donjeg Miholjca provodi se nizom postupaka, a prvi postupak je mehaničko obrađivanje ulaznog supstrata (otpadna voda). Supstrat ulazi u prelivnu stanicu uz koju se nalazi retencijski bazen koji služi za prihvatanje otpadne vode u slučaju velikog dotoka vode u kratkom vremenskom razdoblju. Također, bitan faktor retencijskog bazena je i zaštita mikrobiološke populacije i održavanje ujednačenog sadržaja organskog opterećenja. Dolazni supstrat nastavlja na kanal grupe rešetke (slika 7.) za uklanjanje većih komada smeća koji se odlažu u komunalni spremnik. Otpadna voda se otprema prema daljnjoj obradi pomoću dvije crpke (cijevna i pužna) brzinom 30 L/s (slika 8) te supstrat odlazi na finu automatsku rešetku gdje se uklanjaju neugodni mirisi pomoću aktivnog ugljena te onečišćenja koja su do 5 mm veličine. Nakon prolaska kroz finu rešetku (slika 9.), uklanja se zaostali pijesak na pjeskolovu te se sakupljaju masti i ulja koji se na kraju odvođe u kontejnere. Mehanički pročišćena voda odvođe se pomoću crpki do bioaeracijskog bazena (tip Orbal) na daljnju obradu.



Slika 7. Gruba rešetka (Anonymous, 2020).



Slika 8. Ulazna crpna stanica (Anonymous, 2020).



Slika 9. Fina rešetka (Anonymous, 2020).

Bazen za biološku obradu otpadne vode (slika 10. i 11.), sastoji se od triju koncentričnih kanala pri čemu je ukupan volumen bazena 2800 m^3 , a radni volumen iznosi 1597 m^3 . Kisik iz zraka koji je potreban za aeraciju i miješanje biomase unosi se u bazen rotacijskim diskovima koje pokreću četiri elektromotorna pogona smještena na stjenkama bazena. Dakle, pročišćavanje otpadne vode provodi se prolaskom vode kroz tri bazena: vanjski, srednji i unutarnji bazen. Nakon mehaničke obrade, otpadna voda ulazi u prvi vanjski bazen čiji je volumen 1260 m^3 . U ovom bazenu se provodi proces denitrifikacije pa je potrebno održavati koncentraciju otopljenog kisika na 0 mg/L jer su prisutni anaerobni mikroorganizmi. U vanjski bazen se uvodi reciklirani aktivni mulj. Slijedi srednji bazen koji ima volumen 924 m^3 u kojem vladaju aerobno-anaerobni uvjeti. Projektirana koncentracija otopljenog kisika u drugom kanalu je 1 mg/L no stvarna koncentracija ovisi o dnevnom opterećenju dotoka. Posljednji, unutarnji bazen je volumena 616 m^3 u kojem vladaju aerobni uvjeti te je projektirana koncentracija otopljenog kisika 2 mg/L . U unutarnjem bazenu dolazi do djelovanja mikroorganizama (aktivni mulj). Dolazi do unutrašnje recirkulacije vode, iz trećeg u prvi kanal, čime se omogućava uklanjanje ukupnog dušika od 95% i više.



Slika 10. Bazen za biološku obradu otpadne vode (Anonymus, 2020).



Slika 11. Kanali bioaeracijskog bazena (Anonymus, 2020).

Ukupna tekućina, tj. mehanički i biološki pročišćena otpadna voda iz bioaeracijskog bazena (unutarnjeg bazena) odlazi prema sekundarnim taložnicima (slika 12.) kako bi se izdvojio mulj od pročišćene vode. Razdvajanje mulja od pročišćene vode odvija se u dva serijski spojena sekundarna taložnika kružnog oblika. Izdvajanje mulja postiže se usporenim protokom vode kroz taložnike pri čemu se čestice mulja talože na dno djelovanjem gravitacije. Dio istaloženog mulja se recirkulacijskom pumpom odvodi natrag u bioaeracijski bazen, a ostatak se pumpa cjevovodom u ugušćivač mulja. Pročišćena voda se preljeva u odvodni kanal te odvodi do bazena u kojem se odvaja zaostali sediment, eventualno doziraju aditivi za poboljšanje kakvoće izlazne vode te se pri kraju bazena nalazi stanica za automatsko uzorkovanje pročišćene vode. U slučaju povećanja mikrobioloških pokazatelja u izlaznoj vodi, voda iz bazena prolazi kroz izlaznu cijev u kojoj se nalazi UV lampa za dezinfekciju vode. Na kraju, iz ispusnih kanala, obrađena otpadna voda se odvodi do konačnog recipijenta - rijeke Drave.



Slika 12. Sekundarni taložnik (Anonymous, 2020).

3.1.2. Mjerene veličine i određivanje parametara

Pročišćavanje otpadnih voda na UPOV-u grada Donjeg Miholjca je potpuno automatizirano, a sustav je daljinski upravlján što omogućuje minimalnu nazočnost radnika. Svi izmjereni parametri se prate sustavom SCADA (eng. *Supervisory Control And Data Acquisition*) na računalima, a podaci se bilježe u memoriju sustava s mogućnošću ispisivanja. Analizirani parametri moraju biti sukladni prema Pravilniku o izmjenama i dopunama Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda NN 43/4 NN 03/16 i NN 26/20. Uzimaju se kompozitni uzorci, tj. tijekom 24 sata se svakih sat vremena uzima uzorak kako bi rezultati bili što precizniji. Parametri koji ukazuju na sastav i kakvoću otpadne vode nakon obrade, a neposredno prije ispuštanja u prirodni recipijent, određuju se u laboratoriju, uobičajenim analitičkim metodama propisanim u "A Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater". U tablici 2. nalaze se pokazatelji uspješnosti procesa sa pripadajućim mjernim jedinicama.

Tablica 2. Mjerene veličine sa pripadajućim mjernim jedinicama koje se analiziraju na uređaju za obradu otpadnih voda grada Donjeg Miholjca.

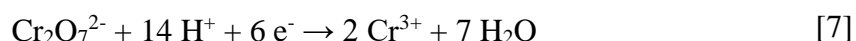
<i>Parametar ispitivanja</i>	Mjerna jedinica	Korištena oznaka	
		U sirovoj otpadnoj vodi	U obrađenoj otpadnoj vodi
Temperatura zraka	°C	$T_{\text{zrak,ul}}$	$T_{\text{zrak,iz}}$
Temperatura vode	°C	$T_{\text{voda,ul}}$	$T_{\text{voda,iz}}$
Suspendirana tvar	mg/L	$\text{susp.tv}_{\text{ul}}$	$\text{susp.tv}_{\text{iz}}$
KPK	mg/L	KPK_{ul}	KPK_{iz}
BPK₅	mg/L	$\text{BPK}_{5,\text{ul}}$	$\text{BPK}_{5,\text{iz}}$
Ukupni dušik	mg N/L	N_{ul}	N_{iz}
Ukupni fosfor	mg P/L	P_{ul}	P_{iz}

3.1.2.1. Određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK)

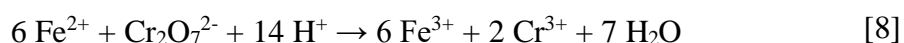
Određivanje indeksa kemijske potrošnje kisika (KPK) metodom HRN ISO 15705:2003. Uzorak otpadne vode, iz kojeg će se određivati kemijska potrošnja kisika, potrebno je kuhati 2 sata uz povratno hladilo u kiseloj okolini. Kisela okolina se postiže dodavanjem sulfatne kiseline, a kao sredstvo za oksidaciju koristi se kalijev bikromat. Također, dodaje se srebrov (III) sulfat koji služi kao katalizator za oksidaciju teže razgradljivih tvari. Ovom metodom se organski sastojci iz otpadne vode reduciraju pri čemu dolazi do oksidacije $\text{K}_3\text{Cr}_2\text{O}_7$ u Cr^{3+} , a suvišak bikromata se određuje titracijom s fero-amonij-sulfatom $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2]$ uz feroin kao indikator. Isti postupak je potrebno provesti i s destiliranom vodom koja služi kao slijepa proba. Količina bikromata koja se utroši za oksidaciju uzorka određuje se mjerenjem apsorbancije nastalog Cr (III) pri valnoj duljini od $600 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$.

Proces se može prikazati i jednadžbama:

(1) Redukcija kalijevog bikromata do Cr^{3+}



(2) Titracija neizreagirano bikromata s $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$

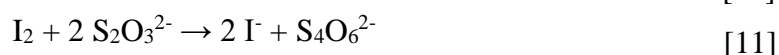
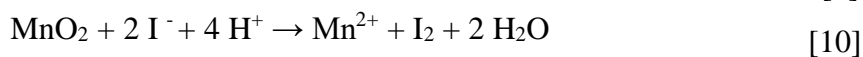
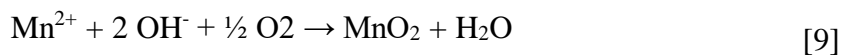


Ova metoda je primjenjiva za nerazrijeđene uzorke s KPK vrijednostima do $1000 \text{ mg O}_2/\text{L}$.

3.1.2.2. *Određivanje biokemijska potrošnje kisika (BPK)*

Određivanje indeksa biokemijske potrošnje kisika (BPK) metodom HRN EN1899-1:2004. Pod biokemijsku potrošnju kisika podrazumijeva se količina kisika koja je potrebna da se u vodi razgrade organske tvari pod utjecajem mikroorganizama u prisustvu kisika tijekom 5 dana pri temperaturi od 20 °C. BPK vrijednost se određuje mjerenjem koncentracije otopljenog kisika kemijskom metodom po Winkleru na temelju razlike koncentracije kisika neposredno nakon pripreme uzorka otpadne vode i koncentracije kisika nakon pet dana inkubacije. Princip određivanja BPK: kisik iz vode oksidira Mn^{2+} u Mn^{4+} u lužnatoj okolini, zatim se otopina zakiseljava klorovodičnom kiselinom, uz prisustvo KI pri čemu se oslobađa ekvivalentna količina joda. Jod se titrira otopinom natrijeva tiosulfata uz škrob kao indikator.

Jednadžbe su sljedeće:



3.1.2.3. *Određivanje suspendiranih tvari*

Određivanje suspendirane tvari metodom HRN EN 872:2008. Suspendiranu tvar predstavljaju sve krutine koje se odvajaju iz vode filtriranjem, a otopljena tvar predstavlja ostatak nakon filtracije i uparavanja do suhog na vodenoj kupelji. Količina suspendirane tvari se određuje filtracijom kroz filter od staklenih vlakana pod sniženim tlakom. Nakon filtracije, filter se suši na 105 ± 2 °C, a zaostala masa se na filteru izvaže. Razlika u masi uzoraka na kraju analize i na početku analize se podijeli s volumenom uzorka te se dobiva količina suspendiranih čestica izraženih u mg/L.

3.1.2.4. *Određivanje ukupnog dušika*

Određivanje ukupnog dušika metodom HRN EN 25663:2008. Određivanje dušika po Kjeldahlu se temelji na prevođenju prisutnih oblika dušika u otpadnim vodama u amonijak u ukupno tri koraka. Spomenuta tri koraka su: digestija, destilacija i titracija. Digestija se provodi u kiselom okruženju, u prisustvu sumporne kiseline koja se dodaje uzorku otpadne vode uz prisustvo katalizatora (selenij oksid). U prvom koraku, organski dušik se prevodi u amonijev sulfat, a cijeli postupak se provodi pri temperaturi većoj od 330 °C. Nakon digestije, tj. konvertiranja dušika u amonijak, slijedi destilacija. Otopini se dodaje NaOH kako bi se povećao pH te kako bi se preostali amonijevi ioni (NH_4^{+}) konvertirali u amonijak. Destilacija se provodi 5-10 minuta. Zadnji korak je titracija; u otopinu se dodaje 1 %-tna borna kiselina uz

odgovarajuće indikatore, a sve skupa se titrira klorovodičnom kiselinom poznate koncentracije do promjene boje.

3.1.2.5. *Određivanje ukupnog fosfora*

Određivanje ukupnog fosfora metodom HRN EN ISO 6878:2008. Prije određivanja ukupnog fosfora, potrebno je prevesti sve fosfatne spojeve u orto-fosfate tako što se uzorku doda sumporna kiselina i vodikov peroksid. Mehanizam reakcije određivanja još nije u potpunosti razjašnjen, ali pretpostavlja se da se reakcija odvija u dva koraka: 1. reakcija orto-fosfata s ionom molibdata u kiselom mediju; 2. redukcija do nastajanja plavo obojene heterpoli kiseline uz prikladan reducirajući reagens (askorbinska kiselina ili SnCl_2). Na kraju, intenzitet obojenja se mjeri spektrofotometrijski pri 700 nm te izračuna koncentracija prisutnog fosfora u uzorku (Vojnović i sur., 2007).

3.1.3. Izrada baze podataka

Na uređaj za pročišćivanje otpadnih voda grada Donjeg Miholjca prihvaćaju se najvećim dijelom komunalne otpadne vode koje uključuju oborinske i sanitarne otpadne vode. Uz komunalne otpadne vode, prihvaćaju se i tehnološke otpadne vode koje se ispuštaju iz industrijskih objekata. Također, na uređaj pritječe otpadna voda iz triju općina koje uključuju ukupno 19 naselja.

U ovom diplomskom radu uzeti su parametri koji opisuju onečišćenje otpadnih voda s UPOV grada Donjeg Miholjca. Ulazni parametri (uzorkovanje otpadne vode na ulazu u uređaj) i izlazni parametri (na izlazu iz uređaja, tj. u bazenu efluenta) su temperatura zraka, temperatura vode, suspendirana tvar, kemijska potrošnja kisika (KPK), biološka potrošnja kisika (BPK_5), ukupni dušik i ukupni fosfor. Na temelju baze podataka sa uređaja od 2015. do 2019. godine proveden je postupak pročišćavanja podataka. Pročišćena baza se sastojala od 14 varijabli pomoću koje su izrađeni empirijski modeli.

U ovom radu odabrane zavisne varijable za izradu modela su parametri KPK i BPK_5 na izlazu iz uređaja. Odabrane varijable najbolje ukazuju na stanje procesa, tj. pokazatelji su kvalitete obrade otpadnih voda jer njime se prikazuje organsko onečišćenje vode čija vrijednost mora biti što manja za kvalitetnu vodu. Ukoliko su KPK_{iz} i BPK_{iz} zavisne varijable, ostale ulazne i izlazne varijable su nezavisne varijable s pomoću kojih se izrađuje matematički model i želi se prikazati zavisnost izlaznih veličina o nezavisnim varijablama. Za analizu rada uređaja i provedbu viševarijabilne analize te izradu modela korišten je računalni program Statistica (www.StatSoft.com) te za grafički prikaz rezultata i izračun pogreške modela korišten je Microsoft Excel.

Kako bi se opisala pouzdanost dobivenih rezultata, koristi se prethodno određena razina signifikantnosti rezultata (p). Vrijednost razine signifikantnosti p predstavlja mjeru za pouzdanost rezultata, i što je ona veća, manja je vjerojatnost da je opažena korelacija između varijabli u uzorku pouzdani pokazatelj njihove korelacije u stvarnom sustavu. Dakle, ukoliko dobiveni rezultat prihvatimo kao važeći, razina signifikantnosti p se objašnjava kao vjerojatnost pogreške što dovodi do toga da je pouzdanost rezultata jednaka $1-p$. U provedenim statističkim analizama, odabrana razina signifikantnosti p je $p \leq 0,05$ što se u industrijskom procesima smatra kao granična vrijednost za pouzdanost rezultata što dovodi do zaključka da postoji 5 % vjerojatnosti pogreške da je odnos između varijabli takav i u stvarnom sustavu (Perišić, 2012).

Za opisivanje pouzdanosti je određena razina signifikantnosti rezultata p , a kako bi se prosudila točnost modela i omogućila njihova međusobna usporedba, koristi se referentni parametar regresijski koeficijent R^2 . Regresijskim koeficijentom mjeri se postotak proporcija varijance zavisne varijable oko njezine srednje vrijednosti. Vrijednost regresijskog koeficijenta R^2 može biti u granicama od 0 do 1 pri čemu je bitno naglasiti da što je vrijednost R^2 bliže 1, točnije se može objasniti regresijska funkcija i bolje predvidjeti zavisna varijabla KPK ili BPK₅ čime je model reprezentativniji (Perišić i sur., 2012).

Koeficijent regresije se može izračunati prema formulama:

$$R^2 = 1 - \frac{SSE}{SST} \quad [12]$$

$$SSE = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad [13]$$

$$SST = SSE + SSR \quad [14]$$

$$SSR = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad [15]$$

SSE = „sum of squared errors“; suma kvadratnih odstupanja modelom predviđenih vrijednosti od pripadajućih eksperimentalno utvrđenih vrijednosti promatrane zavisne varijable y

SSR = „sum of squared residuals“; suma kvadratnih odstupanja modelom predviđenih vrijednosti od srednje vrijednosti eksperimentalno utvrđenih vrijednosti zavisne varijable y

SST = „total sum of squares“; ukupna suma svih kvadratnih odstupanja

\hat{y}_i = modelom predviđena vrijednost $\hat{y}_i = f(x_i)$

\bar{y} = srednja vrijednost eksperimentalno utvrđenih vrijednosti promatrane zavisne varijable y

3.2. METODE

3.2.1. Korelacijska matrica

Korelacijska matrica pokazuje međusobne korelacije pojedinih promatranih varijabli i ukazuje na njihovu linearnu zavisnost koja se iskazuje Pearsonovim koeficijentom korelacije. Koeficijent korelacije se u statistici koristi kao mjera povezanosti dviju varijabli. Povezanost znači da je vrijednost jedne varijable moguće, s određenom vjerojatnošću, predvidjeti na osnovi saznanja o vrijednosti druge varijable. Pearsonov koeficijent korelacije se koristi kao mjera jakosti i smjera linearne statističke povezanosti dviju varijabli. Vrijednost Pearsonovog koeficijenta korelacije kreće se od +1 do -1 (Benesty i sur., 2009).

3.2.2. Viševarijantni linearni model (MLR)

Cilj viševarijantnog linearnog modela je modeliranje linearnog odnosa između zavisne i nezavisne varijable. Uz pomoć podataka koje postoje za više nezavisnih varijabli može se predvidjeti, tj. utvrditi korelacija s jednom, zavisnom varijablom. Varijabla y je zavisna varijabla čije se promjene odražavaju pomoću nezavisnih varijabli x_1, x_2, \dots

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

U ovom radu, promatrane zavisne veličine su vrijednosti KPK_{iz} i BPK_{iz} te je analiziran utjecaj ostalih parametara na zavisne varijable analizom signifikantnih regresijskih koeficijenata β .

Pri izradi, model je prilagođavan eksperimentalno utvrđenim podacima uzastopnim minimiziranjem srednjih kvadratnih odstupanja između modelom određene i eksperimentalno utvrđene vrijednosti odabrane izlazne veličine, metodom najmanjih kvadrata. Analizom se određuju vrijednosti parametara b koji izražava udio pojedine nezavisne varijable u modelu.

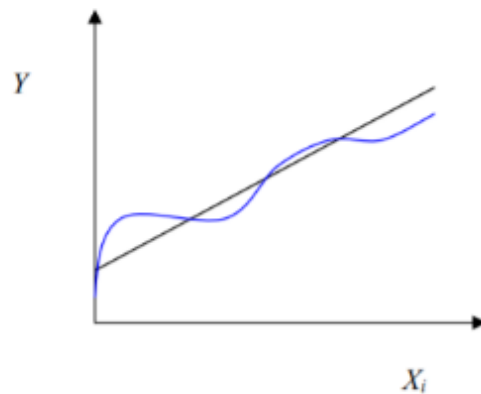
Modelna jednadžba viševarijantne linearne regresije ima oblik:

$$y = b_0 + b_1 * x_1 + b_2 * x_2 + \dots + b_n * x_n$$

za normalizirani model

$$y^* = \beta_1 * x_1^* + \beta_2 * x_2^* + \dots + \beta_n * x_n^*$$

Kada su neovisne varijable standardizirane, jačina utjecaja ulazne varijable na izlaznu varijablu je direktno proporcionalna veličini β_n (Newhart i sur., 2019).



Slika 13. Opći grafički prikaz jednostavne linearne aproksimacije nelinearne zavisnosti (Čurlin i sur., 2008).

3.2.3. Model lokalne linearne regresije (PLR)

Razni nelinearni procesi se mogu prikazati i linearnim funkcijama, ali u nekim slučajevima postoji jasna točka loma (eng. *breakpoint*) koja razgraničava dvije linearne funkcije te se takvi procesi mogu prikazati modelom lokalne linearne regresije (PLR). Budući da se nelinearne funkcije mogu aproksimirati linearnim funkcijama, to znatno pojednostavljuje izradu modela nelinearnih procesa (slika 14.).

Za uzastopnu minimalizaciju odstupanja modela od eksperimentalno utvrđenih vrijednosti primjenjuje se približna Newtonova metoda (eng. *quasi Newton method*). Na taj način su određene vrijednosti KPK_{iz} i BPK_{iz} (koja očituje točku loma y_0) i veličine modela b koji ukazuju na jakosti i prirodu utjecaja nezavisnih varijabli (Tomas i sur., 2017).

Opća jednadžba za model lokalne linearne regresije je:

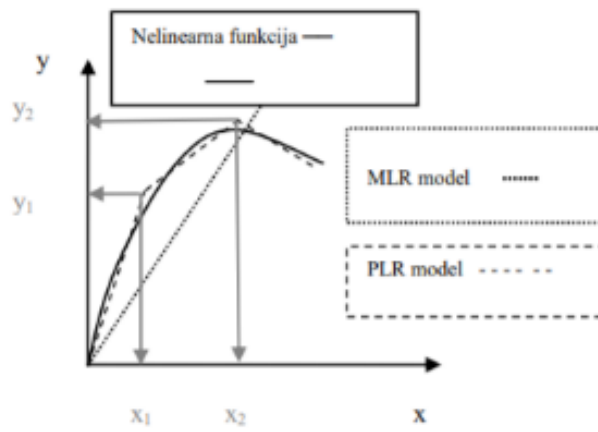
$$y \leq y_0; y_1 = b_{1,0} + b_{1,1} * x_1 + b_{1,2} * x_2 + \dots + b_{1,n} * x_n \quad [11]$$

$$y \geq y_0; y_2 = b_{2,0} + b_{2,1} * x_1 + b_{2,2} * x_2 + \dots + b_{2,n} * x_n \quad [12]$$

pri čemu je

y_0 – vrijednost odabrane izlazne veličine koja predstavlja točku loma

$b_{i,0}$ – odsječak na osi y linearne aproksimacije funkcije y_i



Slika 14. Prikaz nelinearne funkcije (Čurlin i sur., 2008).

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. IZRADA KORELACIJSKE MATRICE

Prvi korak u izradi viševarijantnog linearnog modela modela i modela lokalne linearne regresije je izrada korelacijske matrice. Korelacijska matrica prikazana u tablici 3. predstavlja vrijednosti Pearsonovih koeficijenata (r) i pokazuje međusobni odnos svih promatranih varijabli odnosno parametara kakvoće otpadne vode na biološkom uređaju grada Donjeg Miholjca. Postojanje značajnije linearne povezanosti među varijablama, čime se može pomoću vrijednosti jedne varijable predvidjeti vrijednost druge varijable, prikazano je Pearsonovim koeficijetima u crvenoj boji. Iz prikazanih značajnih vrijednosti vidljivo je postojanje pozitivne ili negativne korelacije za pojedine promatrane parametre. Predznak koeficijenta nas ne upućuje na snagu korelacije nego na smjer korelacije koji je ili pozitivan ili negativan (Perišić i sur., 2012).

Tablica 3. Korelacijska matrica pokazatelja onečišćenja.

Korelacijska matrica parametara kvalitete vode													
Variable	Tvodaul	Tvodaiz	Tzrakul	Tzrakiz	susp.tv ul	susp.tv iz	KPKul	KPKiz	BPKul	BPKiz	Nul	Niz	Pul
Tvodaul	1,00	0,78	0,77	0,77	-0,23	-0,11	-0,22	-0,13	-0,30	0,13	-0,22	-0,22	-0,09
Tvodaiz	0,78	1,00	0,75	0,75	-0,22	-0,16	-0,25	-0,20	-0,30	0,06	-0,24	-0,16	-0,00
Tzrakul	0,77	0,75	1,00	1,00	-0,32	-0,02	-0,29	0,01	-0,35	0,15	-0,26	-0,11	-0,07
Tzrakiz	0,77	0,75	1,00	1,00	-0,32	-0,03	-0,29	0,01	-0,34	0,15	-0,26	-0,11	-0,07
susp.tv ul	-0,23	-0,22	-0,32	-0,32	1,00	0,16	0,87	0,02	0,81	-0,08	0,66	0,21	0,64
susp.tv iz	-0,11	-0,16	-0,02	-0,03	0,16	1,00	0,28	0,60	0,21	0,43	-0,05	0,68	-0,35
KPKul	-0,22	-0,25	-0,29	-0,29	0,87	0,28	1,00	0,14	0,84	-0,02	0,80	0,32	0,54
KPKiz	-0,13	-0,20	0,01	0,01	0,02	0,60	0,14	1,00	0,16	0,71	-0,06	0,56	-0,31
BPKul	-0,30	-0,30	-0,35	-0,34	0,81	0,21	0,84	0,16	1,00	-0,03	0,69	0,26	0,59
BPKiz	0,13	0,06	0,15	0,15	-0,08	0,43	-0,02	0,71	-0,03	1,00	-0,21	0,40	-0,40
Nul	-0,22	-0,24	-0,26	-0,26	0,66	-0,05	0,80	-0,06	0,69	-0,21	1,00	0,11	0,62
Niz	-0,22	-0,16	-0,11	-0,11	0,21	0,68	0,32	0,56	0,26	0,40	0,11	1,00	-0,19
Pul	-0,09	-0,00	-0,07	-0,07	0,64	-0,35	0,54	-0,31	0,59	-0,40	0,62	-0,19	1,00
Piz	0,24	0,35	0,30	0,30	-0,12	0,13	-0,16	-0,01	-0,21	-0,05	-0,12	0,16	0,05

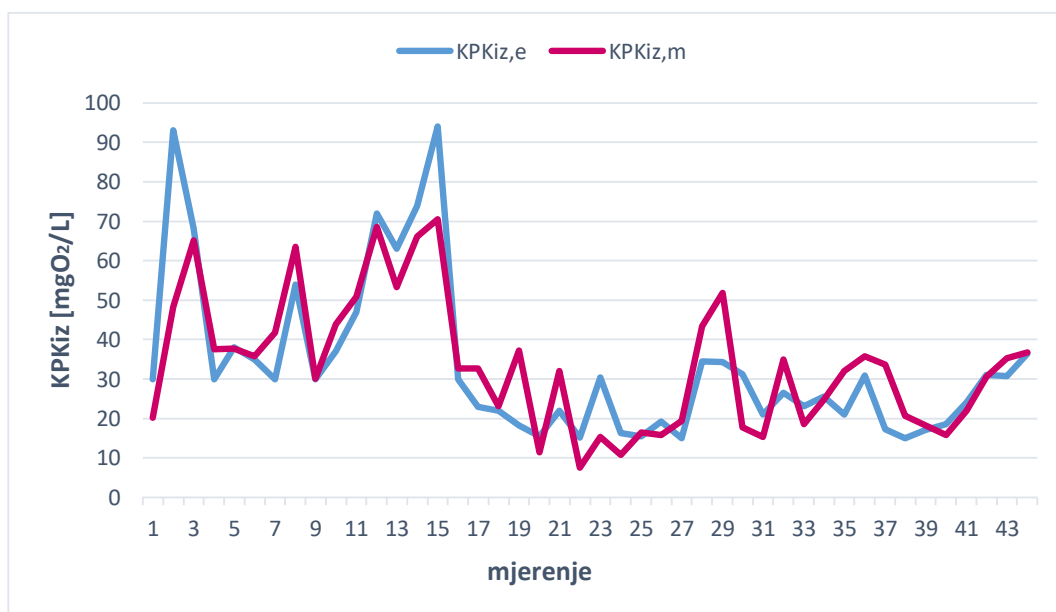
Visoke vrijednosti Pearsonovih korelacijskih koeficijenata ukazuju na jaku linearnu vezu između temperatura zraka i vode kao i na pozitivnu linearnu zavisnost parametra KPK i BPK₅. Ova linearna zavisnost je uobičajena s obzirom na izvedbu biološkog procesa obrade otpadnih voda. Nadalje, jaka pozitivna linearna veza može se istaknuti za parametre KPK i BPK₅ te N_{iz}. Suspendirane tvari uzrokuju zamućenje vode što je vezano za vrijednosti KPK i BPK₅. Tijekom određivanja kemijske potrošnje kisika, određuje se ukupna koncentracija oksidabilnih sastojaka što uključuje i sastojke koji sadrže dušik (amonijak, nitrat). Dušični spojevi se uklanjaju nitrifikacijom isključivo u aerobnim uvjetima te su zbog toga u uskoj vezi sa KPK. U negativnoj korelaciji s KPK_{iz} i BPK_{iz} je koncentracija fosfora. Fosfor se tijekom

aerobnih procesa nakuplja u stanicama mikroorganizama, a kada se prijeđe u anaerobni dio bazena, tj. anaerobne uvjete, dolazi do ispuštanja fosfora iz stanica. Kako se na uređaju za pročišćivanje prvo provodi denitrifikacija, na ulazu dolazi do nakupljanja fosfora u bazenu, dok istovremeno u drugom bazenu dolazi do aerobnih procesa što objašnjava negativnu korelaciju KPK_{iz} i BPK_{iz} s nezavisnom varijablom P_{ul} .

4.2. VIŠEVARIJANTNI LINEARNI MODEL

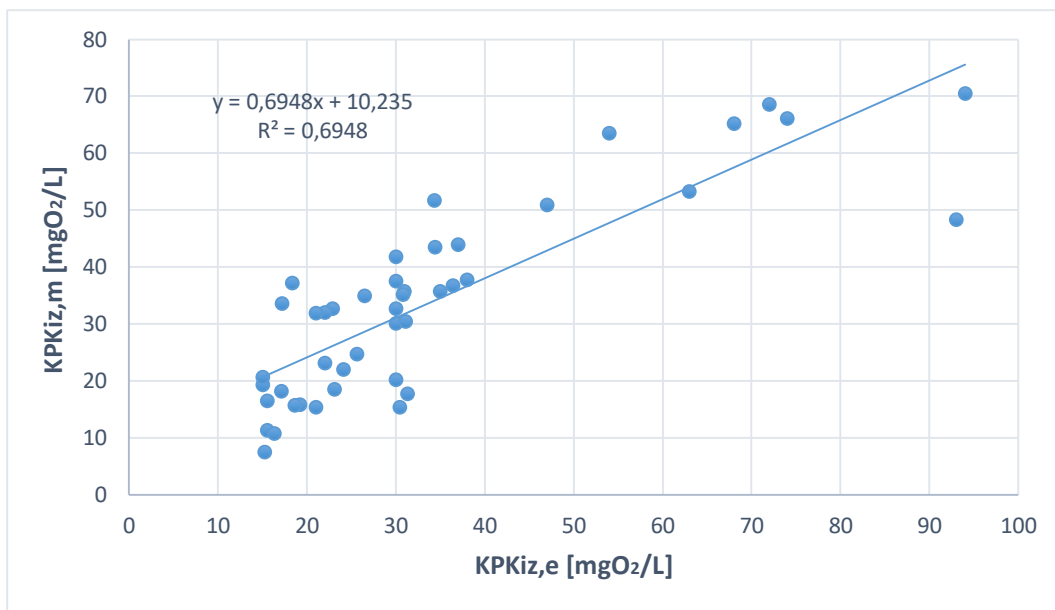
Pri izradi viševarijantnog linearnog modela kao zavisne varijable korištene su KPK i BPK na izlazu iz uređaja. Za modele s KPK_{iz} kao zavisnom varijablom te modele s BPK_{iz} kao zavisnom varijablom broj nezavisnih varijabli uključenih u model postepeno je smanjivan na osnovi Pearsonovih koeficijenata (tablica 3), a modeli su izrađeni uz razinu signifikantnosti $p \leq 0,05$.

Izrađeni viševarijantni linearni model s 13 nezavisnih varijabli za predikciju $KPK_{iz,m}$ prikazan je linijskim grafičkim prikazom na kojem su rezultati modela uspoređeni s eksperimentalno dobivenim vrijednostima KPK. Rezultati su prikazani na slici 15.



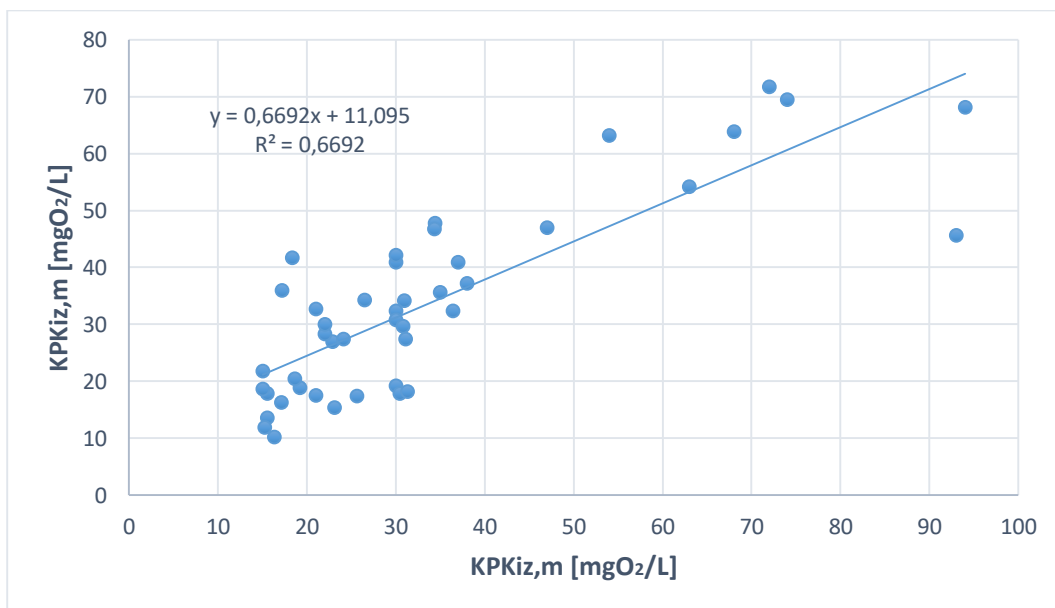
Slika 15. Linijski grafički prikaz KPK_{iz} dobivenih MLR_{13} modelom i eksperimentalno izmjerenih vrijednosti KPK_{iz} .

Slaganje modela s eksperimentalnim vrijednostima KPK_{iz} iskazanih preko koeficijenta regresije R^2 koji za MLR_{13} model iznosi $R^2=0,6948$ prikazano je na slici 16.

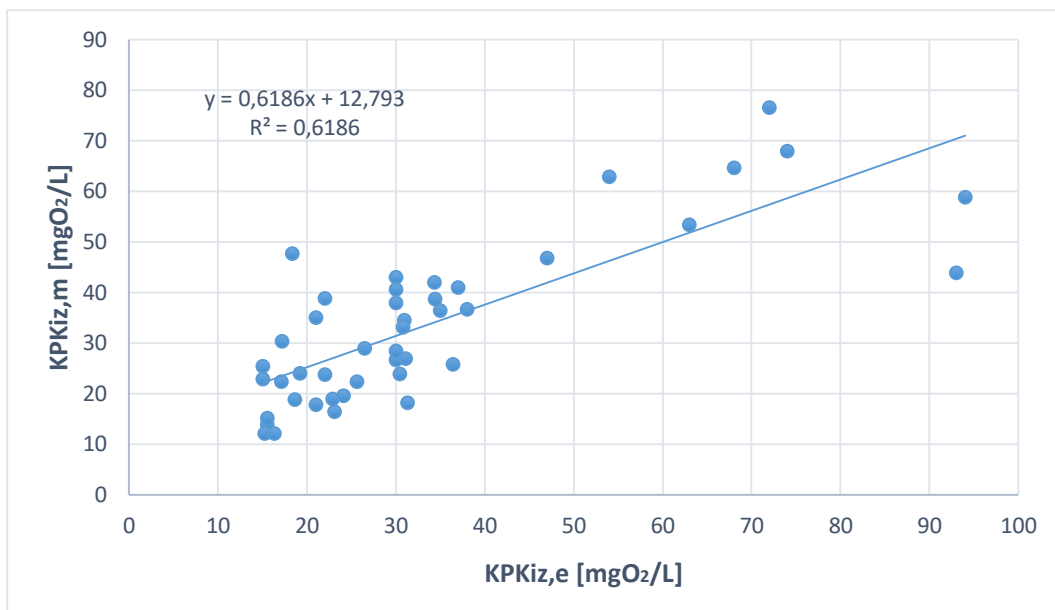


Slika 16. Grafički prikaz slaganja eksperimentalno određenih vrijednosti ($KPK_{iz,e}$) i modelom predviđenih vrijednosti ($KPK_{iz,m}$) za model MLR_{13} .

Na slikama 17. i 18. prikazano je grafičko slaganje $KPK_{iz,e}$ i $KPK_{iz,m}$ za modele s 11 i 6 varijabli u kojem se vidi promjena regresijskog koeficijenta.



Slika 17. Grafički prikaz slaganja eksperimentalno određenih vrijednosti ($KPK_{iz,e}$) i modelom predviđenih vrijednosti ($KPK_{iz,m}$) za model MLR_{11} .



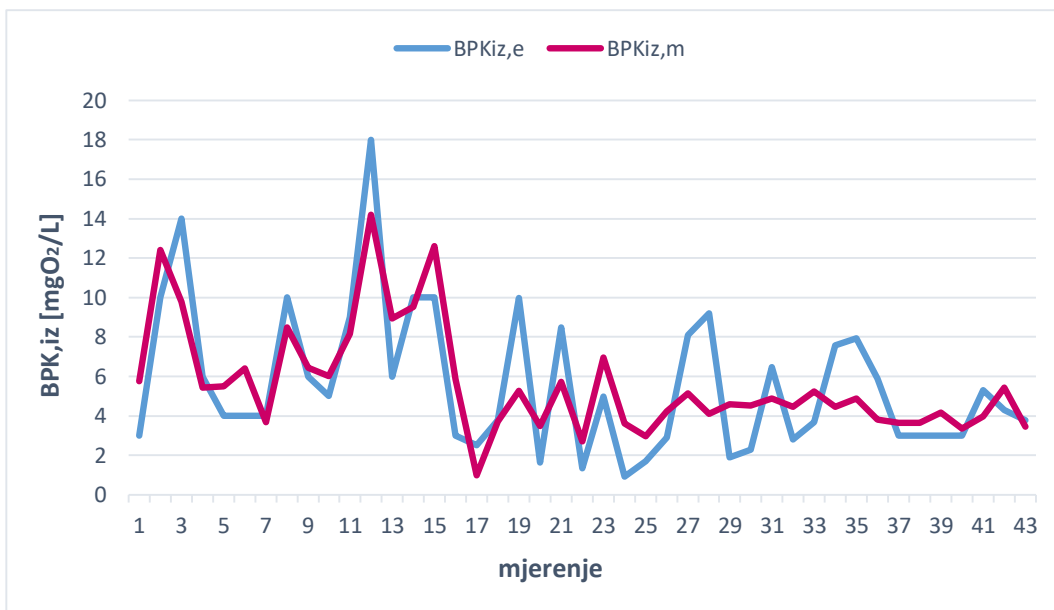
Slika 18. Grafički prikaz slaganja eksperimentalno određenih vrijednosti ($KPK_{iz,e}$) i modelom predviđenih vrijednosti ($KPK_{iz,m}$) za model MLR_6 .

Rezultati smanjivanja nezavisnih varijabli pri izradi viševarijantnog modela za izlazne vrijednosti KPK te njihov pripadajući regresijski koeficijent prikazani su u tablici 4.

Tablica 4. Usporedba regresijskih koeficijenata za različiti broj nezavisnih varijabli.

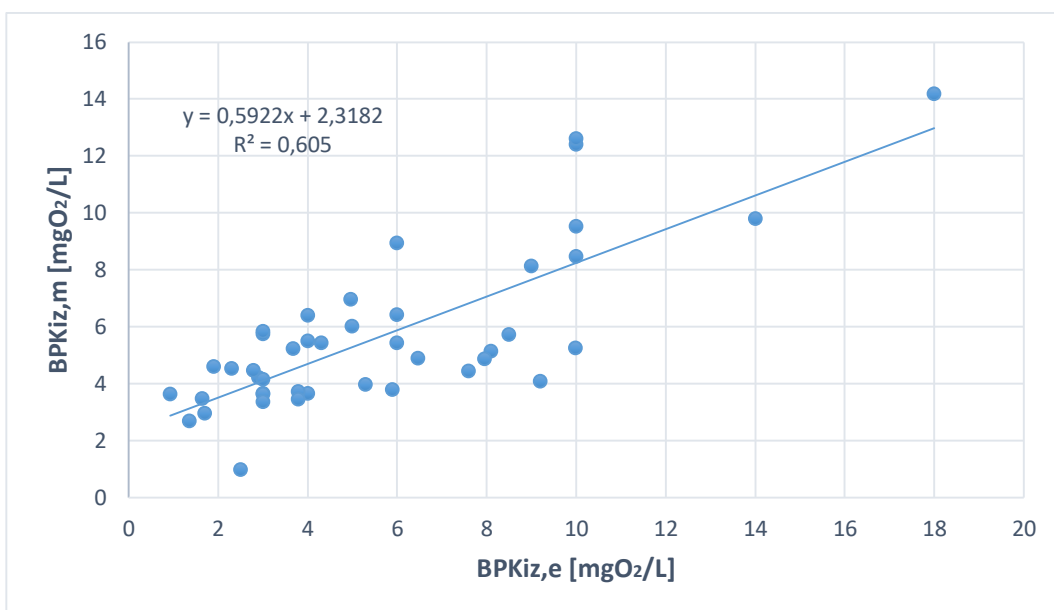
<i>Model</i>	MLR_{13}	MLR_{11}	MLR_9	MLR_8	MLR_6	MLR_5	MLR_4
R^2	0,6948	0,6692	0,6481	0,6321	0,6186	0,616	0,6039

Iz iste baze podataka kao i za izradu modela MLR za zavisnu varijablu KPK_{iz} , uzimaju se podaci za izradu MLR modela za BPK_{iz} . Smanjivanjem broja nezavisnih varijabli prema korelacijskoj matrici, dobiveni su modeli linearne regresije za 13, 11, 9, 7, 6 i 5 nezavisnih varijabli. Za predikciju $BPK_{iz,m}$ izrađen je MLR model s 13 nezavisnih varijabli te su rezultati modela uspoređeni s eksperimentalno dobivenim vrijednostima BPK. Linijska grafička usporedba prikazana je na slici 19.



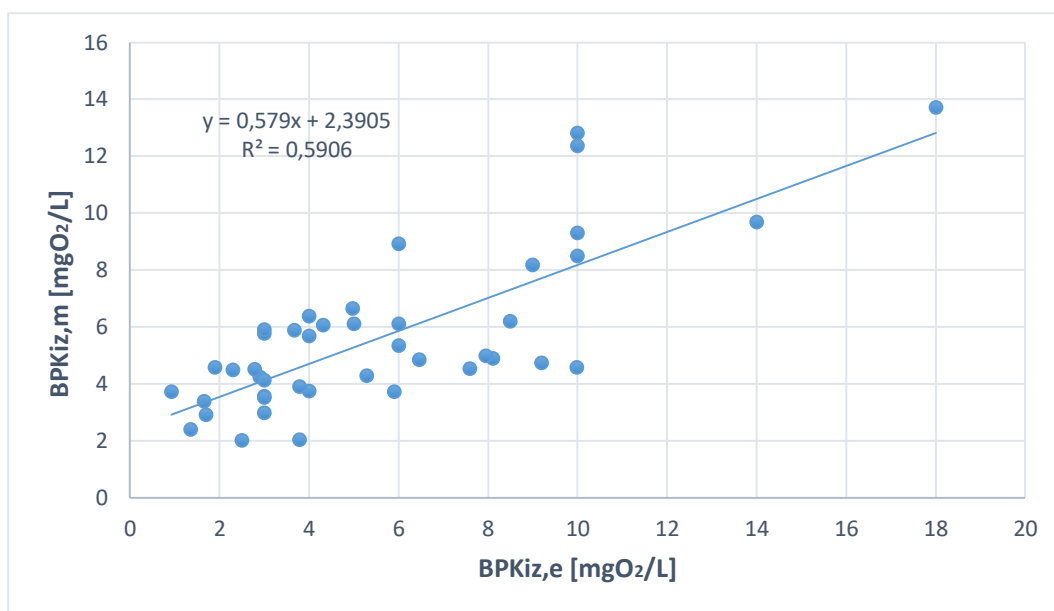
Slika 19. Linijski grafički prikaz BPK_{iz} dobivenih MLR_{13} modelom i eksperimentalno izmjerenih vrijednosti KPK_{iz} .

Slaganje modela s eksperimentalnim vrijednostima BPK_{iz} iskazanih preko koeficijenta regresije R^2 koji za MLR_{13} model iznosi $R^2=0,605$ prikazano je na slici 20.

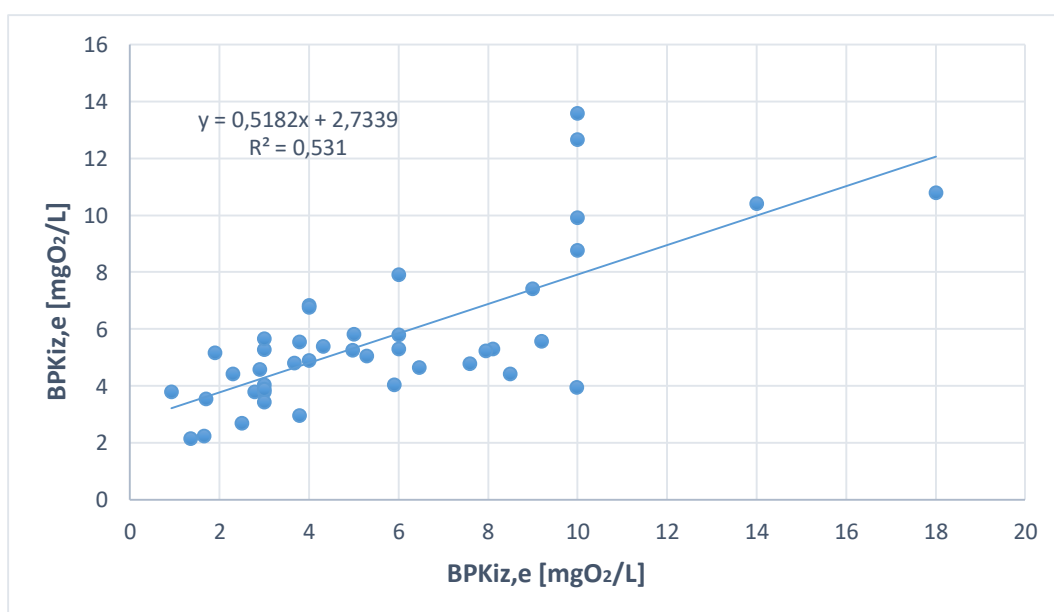


Slika 20. Grafički prikaz slaganja eksperimentalno određenih vrijednosti ($BPK_{iz,e}$) i modelom predviđenih vrijednosti ($BPK_{iz,m}$) za model MLR_{13} .

Za utvrđivanje regresijskog koeficijenta izrađeni su modeli s manje zavisnih varijabli, a grafički prikaz slaganja eksperimentalnih vrijednosti i modelom predviđenih vrijednosti za modele s 11 i 7 nezavisnih varijabli prikazani su na slikama 21. i 22.



Slika 21. Grafički prikaz slaganja eksperimentalno određenih vrijednosti (BPK_{iz,e}) i modelom predviđenih vrijednosti (BPK_{iz,m}) za model MLR₁₁.



Slika 22. Grafički prikaz slaganja eksperimentalno određenih vrijednosti (BPK_{iz,e}) i modelom predviđenih vrijednosti (BPK_{iz,m}) za model MLR₇.

Vrijednosti regresijskog koeficijenta za pojedini model s različitim brojem nezavisnih varijabli prikazane su u tablici 5.

Tablica 5. Usporedba regresijskih koeficijenata za različiti broj nezavisnih varijabli.

<i>Model</i>	MLR ₁₃	MLR ₁₁	MLR ₉	MLR ₇	MLR ₆	MLR ₅
R^2	0,605	0,5906	0,5363	0,531	0,5249	0,5244

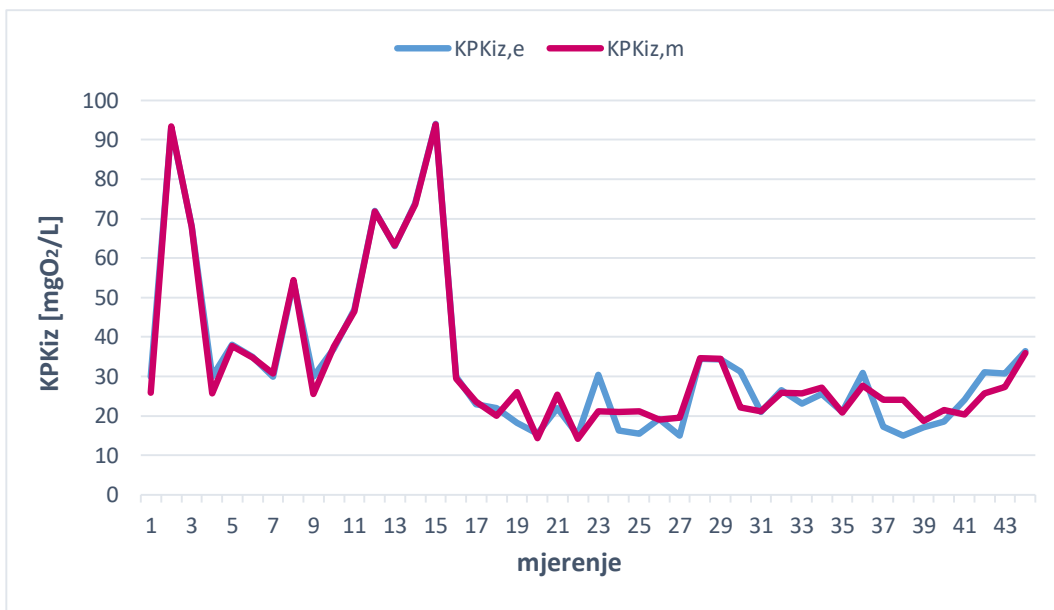
Primjenom viševarijantnog linearnog modela (MLR) pokušava se aproksimirati vrijednosti parametara onečišćenja linearnom funkcijom kako bi se ispitala linearnost procesa. Kako je već napomenuto, proces obrade otpadne vode je vrlo nestacionaran i dinamičan proces te iz tog razloga eksperimentalni podaci odskakuju od podataka dobivenih modelom. Uspješnost samog modela se mijenja ovisno o količini čimbenika koji utječu na izlaznu varijablu, a kako je ovo empirijski model potrebno je imati što više ulaznih varijabli, tj. podataka kako bi model bio što precizniji.

Najveći broj nezavisnih varijabli koji se može koristiti za izradu modela je 13, a izradom grafova 16. i 20. utvrdilo se da je regresijski koeficijent (R^2) jednak 0,6948 u slučaju zavisne izlazne varijable KPK_{iz} , a 0,605 u slučaju izlazne varijable BPK_{iz} . Cilj smanjivanja broja varijabli na temelju korelacijske matrice je bila provjera hoće li se regresijski koeficijent povećati kako bi preklapanje eksperimentalnih i modelom danih podataka bilo što preciznije i točnije. Smanjivanje broja nezavisnih varijabli pomoću korelacijske matrice se radi tako da se smanjuje od varijabli s manjim Pearsonovim koeficijentu prema sve većim Pearsonovim koeficijentima. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da je 13 nezavisnih varijabli za izradu modela optimalan broj i za predikciju KPK_{iz} i BPK_{iz} .

4.3. MODEL LOKALNE LINEARNE REGRESIJE

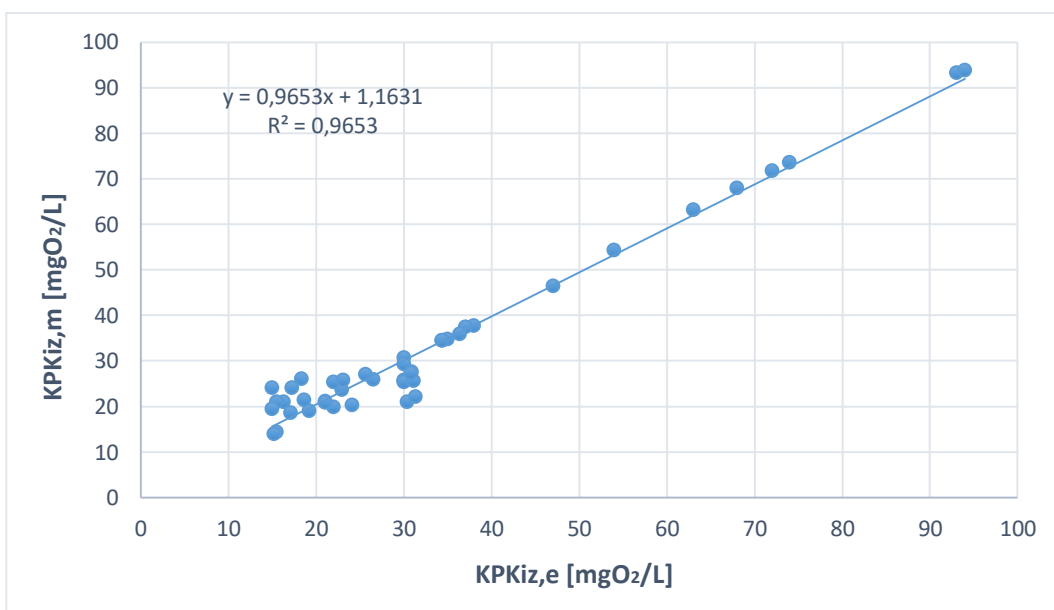
Izrada modela djelomične linearne regresije (PLR) provedena je na isti način kao i kod MLR modela. Postupnim isključivanjem nezavisnih varijabli na temelju Pearsonovih koeficijenata (tablica 3.) izrađeni su PLR modeli s različitim brojem nezavisnih varijabli a kao zavisne varijable odabrane su KPK_{iz} i BPK_{iz} .

Linjski grafički prikaz na slici 23. prikazuje rezultat modela uspoređen s eksperimentalno dobivenim vrijednostima KPK za PLR model s 13 nezavisnih varijabli.



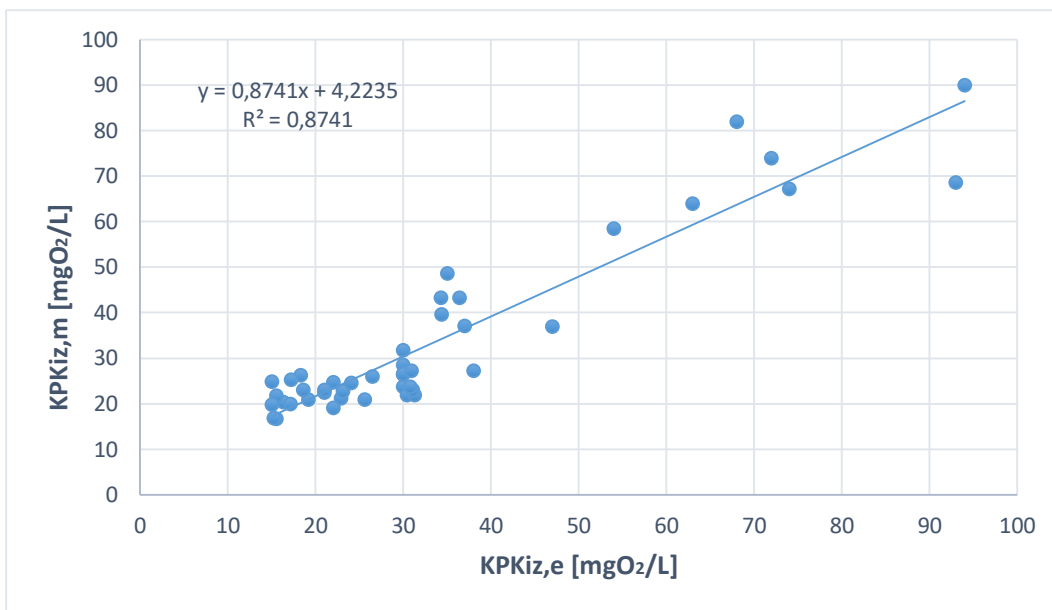
Slika 23. Linijski grafički prikaz KPK_{iz} dobivenih PLR_{13} modelom i eksperimentalno izmjerenih vrijednosti KPK_{iz} .

Vrijednosti dobivene modelom PLR_{13} uspoređene su sa eksperimentalnim vrijednostima KPK pri čemu koeficijent regresije iznosi 0,9653.

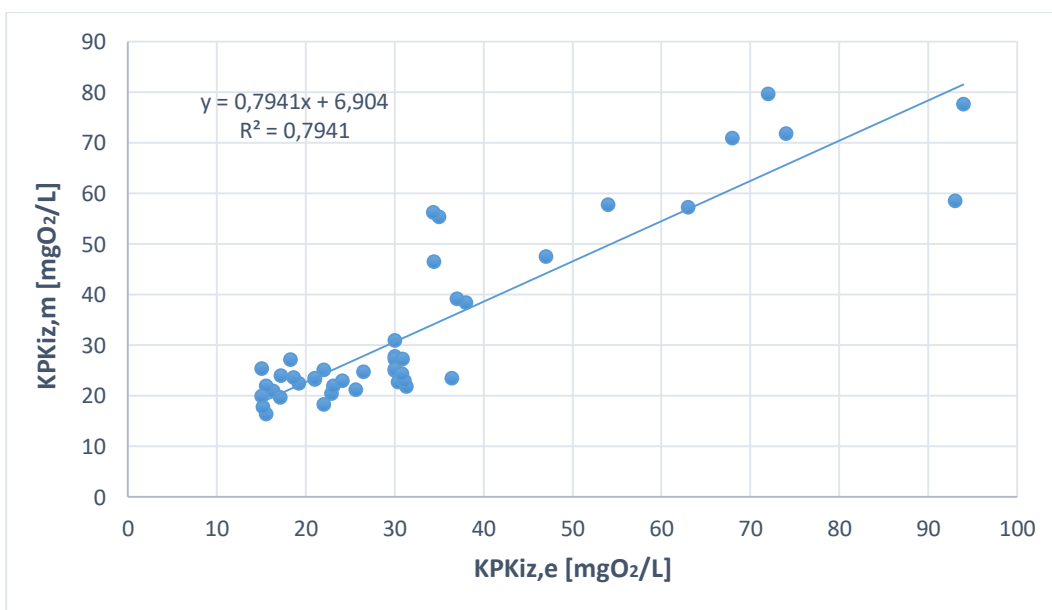


Slika 24. Grafički prikaz slaganja eksperimentalno određenih vrijednosti ($KPK_{iz,e}$) i modelom predviđenih vrijednosti ($KPK_{iz,m}$) za model PLR_{13} .

Kao i kod MLR modela tako se i prilikom izrade PLR modela smanjivao broj zavisnih varijabli i tako su dobiveni modeli s 13, 11, 9,7 i 6 zavisnih varijabli. Na slikama 25. i 26. prikazano je grafičko slaganje $KPK_{iz,e}$ i $KPK_{iz,m}$ za modele s 11 i 6 varijabli.



Slika 25. Grafički prikaz slaganja eksperimentalno određenih vrijednosti ($KPK_{iz,e}$) i modelom predviđenih vrijednosti ($KPK_{iz,m}$) za model PLR9.



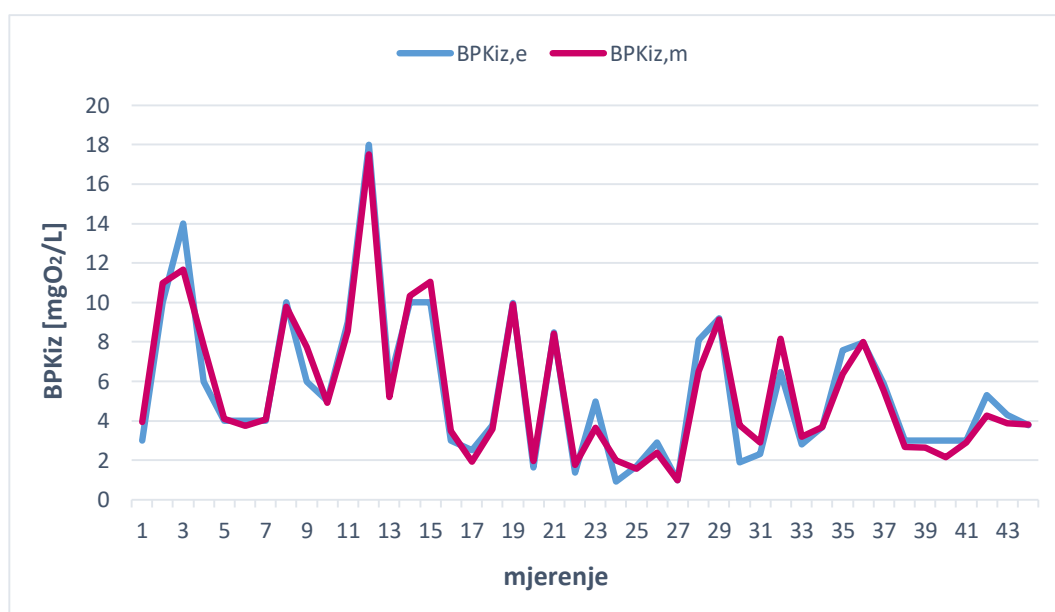
Slika 26. Grafički prikaz slaganja eksperimentalno određenih vrijednosti ($KPK_{iz,e}$) i modelom predviđenih vrijednosti ($KPK_{iz,m}$) za model PLR7.

Za sve izrađene modele dobiveni su regresijski koeficijenti koji su prikazani u tablici 6. za pripadajuće PLR modele.

Tablica 6. Usporedba regresijskih koeficijenata za različiti broj nezavisnih varijabli.

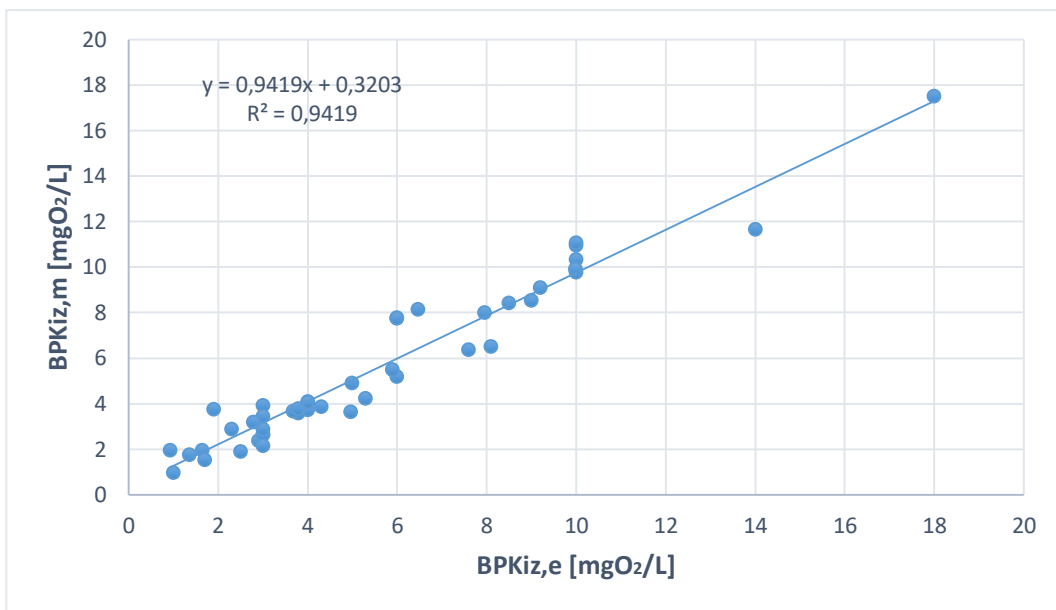
<i>Model</i>	PLR₁₃	PLR₁₁	PLR₉	PLR₇	PLR₆
R^2	0,9653	0,9409	0,8741	0,8006	0,7941

Za predikciju $BPK_{iz,m}$ izrađen je PLR model s 13 nezavisnih varijabli te su rezultati modela uspoređeni s eksperimentalno dobivenim vrijednostima BPK. Linijska grafička usporedba prikazana je na slici 27.

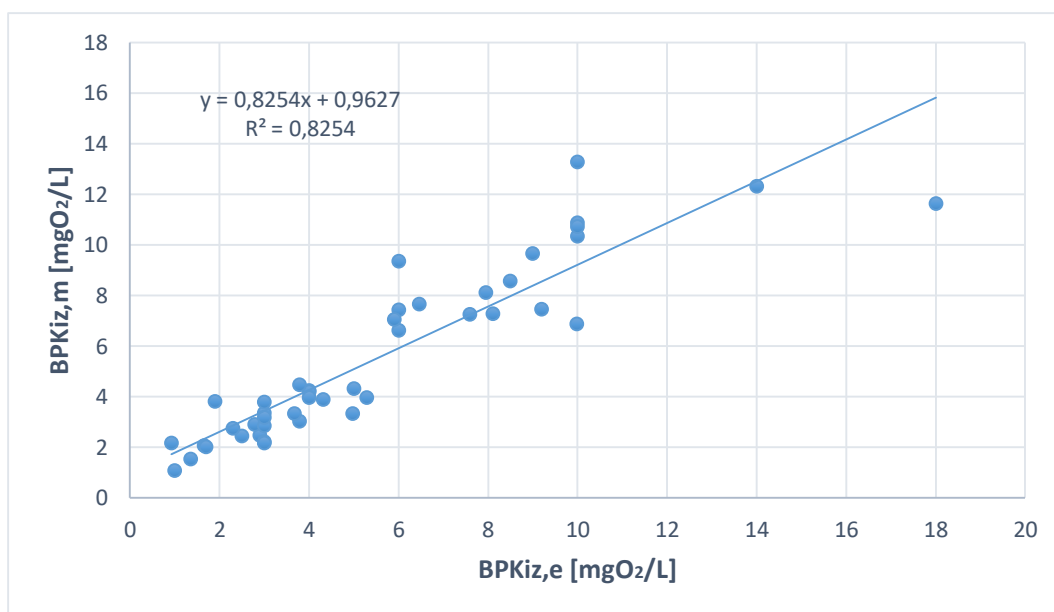


Slika 27 Linijski grafički prikaz BPK_{iz} dobivenih PLR₁₃ modelom i eksperimentalno izmjerenih vrijednosti BPK_{iz} .

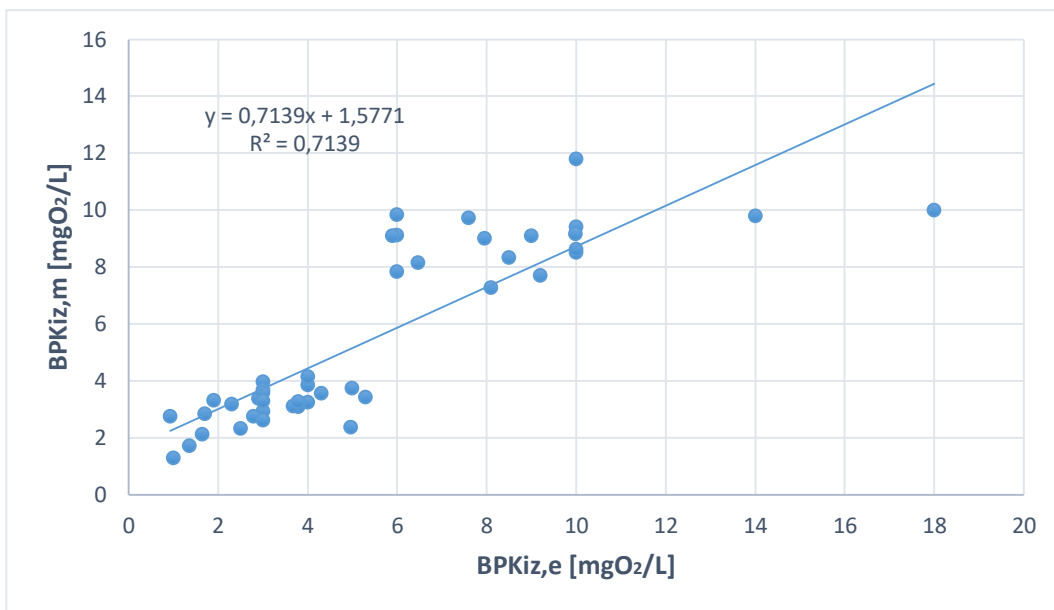
Na slici 28. je grafički prikaz slaganja eksperimentalno određenih vrijednosti ($BPK_{iz,e}$) i modelom predviđenih vrijednosti ($BPK_{iz,m}$) za model PLR₁₃, a na slikama 29. i 30. je grafički prikaz slaganja vrijednosti $BPK_{iz,e}$ i $BPK_{iz,m}$ za modele s 7 i 4 varijabli.



Slika 28. Grafički prikaz slaganja eksperimentalno određenih vrijednosti (BPK_{iz,e}) i modelom predviđenih vrijednosti (BPK_{iz,m}) za model PLR₁₃.



Slika 29. Grafički prikaz slaganja eksperimentalno određenih vrijednosti (BPK_{iz,e}) i modelom predviđenih vrijednosti (BPK_{iz,m}) za model PLR₇.



Slika 30. Grafički prikaz slaganja eksperimentalno određenih vrijednosti ($BPK_{iz,e}$) i modelom predviđenih vrijednosti ($BPK_{iz,m}$) za model PLR₄.

U tablici 7. prikazana je usporedba regresijskih koeficijenata za pojedini PLR model.

Tablica 7. Usporedba regresijskih koeficijenata za različiti broj nezavisnih varijabli.

Model	PLR ₁₃	PLR ₁₁	PLR ₉	PLR ₇	PLR ₆	PLR ₅	PLR ₄
R^2	0,9419	0,8941	0,8476	0,8254	0,8187	0,8186	0,7139

Koristeći program Statistica određena je točka loma (*breakpoint*), a zatim su izrađene modelne jednadžbe čime su se dobili modelom određeni podaci $BPK_{iz,m}$ za model PLR₁₃.

Modelne jednadžbe za model PLR₁₃:

točka loma (y_0) = 5,512045

$y \leq y_0$

$$BPK_{iz} = -0,190238 - 0,616561 * T_{zrak,ul} + 0,623419 * T_{zrak,iz} - 0,000937 * susp.tv_{ul} + 0,031117 * susp.tv_{iz} - 0,000682 * KPK_{ul} + 0,088218 * KPK_{iz} + 0,00223 * BPK_{ul} + 0,014216 * N_{ul} - 0,031392 * N_{iz} - 0,020927 * P_{ul} - 0,971847 * P_{iz}$$

$y \geq y_0$

$$BPK_{iz} = -0,860856 + 0,454473 * T_{voda,ul} - 0,111299 * T_{voda,iz} - 4,56464 * T_{zrak,ul} + 4,528523 * T_{zrak,iz} + 0,01034 * susp.tv_{ul} - 0,029148 * susp.tv_{iz} - 0,009982 * KPK_{ul} + 0,083907 * KPK_{iz} + 0,002281 * BPK_{ul} + 0,007646 * N_{ul} + 0,174222 * N_{iz} + 0,197829 * P_{ul} - 0,441741 * P_{iz}$$

Viševarijantnim linearnim modelom se želi pokazati i opisati linearnost procesa, no korištenje modela lokalne linearne regresije (PLR) je vrlo korisno ako se nelinearni procesi žele prikazati linearnim funkcijama. Grafovi 22. i 26. prikazuju gotovo idealno preklapanje eksperimentalnih i modelom predloženih podataka. Razlog tomu je što je model kompleksniji od MLR i učinkovitije reagira na skokovite promjene ulaznih veličina jer koristi metodu djelomične linearizacije po segmentima. Samim time, grafovima je pokazana izrazita dinamičnost i varijabilnost procesa obrade otpadnih voda. Iako je PLR model dao bolje rezultate za opis pokazatelja onečišćenja, PLR model još uvijek nije dovoljno dobar za opis ovako složenog i nelinearnog sustava.

Kao i kod MLR metode, u tablicama 6. i 7. su prikazani regresijski koeficijenti za različit broj varijabli. Prilikom smanjivanja broja varijabli na temelju korelacijske matrice došlo je do pada u točnosti modela pa je izrađen model sa 13 nezavisnih varijabli i za KPK_{iz} i za $BPK_{5,iz}$. Razlog pada regresijskog koeficijenta je to što je premali broj varijabli, ali i premali broj mjerenja tijekom godina. Kod empirijskih modela najbitniji faktor je baza podataka koja mora biti što veća, tj. poželjno je imati što više varijabli i još više mjerenja. Nakon postupka pročišćavanja baze, cjelokupna baza je značajno reducirana zbog nedostataka potrebnih podataka. Iz tog razloga se broj varijabli smanjio na 14 varijabli što značajno utječe na izradu empirijskih modela. Dobivene modele je potrebno uzimati sa rezervom, ali izrađeni modeli, MLR i PLR, svaki na svoj način i svojim stupnjem uspješnosti mogu se primijeniti za opisivanje ovog procesa te predviđanje njegovog ponašanja u različitim uvjetima. Međutim, kada bi povećali broj varijabli i ukupni skup podataka, MLR i PLR modeli bi bili još više prikladni i precizniji za opisivanje procesa obrade otpadne vode na uređaju za pročišćavanje u gradu Donjem Miholjcu.

5. ZAKLJUČCI

1. Korelacijska matrica, kao statistički alat, može se koristiti za prikaz linearne međuzavisnosti parametra na uređaju za obradu otpadne vode grada Donjeg Miholjca.
2. Izrada empirijskih modela za predikciju izlaznih vrijednosti koje ukazuju na rad uređaja (KPK i BPK₅) ne zahtijevaju poznavanje procesa, ali veličina baze podataka na osnovi koje su modeli izrađeni uvelike utječe na točnost modela.
3. Model viševarijantne linearne regresije (MLR) s 13 nezavisnih varijabli dobro opisuje eksperimentalne rezultate pri čemu je regresijski koeficijent za KPK_{iz} iznosio $R^2=0,6948$, a za BPK_{iz} je $R^2=0,605$.
4. Model lokalne linearne regresije (PLR) daje puno bolje rezultate i može se primijeniti za opis nelinearnog procesa obrade otpadne vode uz vrijednosti regresijskog koeficijenta koji je za KPK_{iz} iznosio $R^2=0,9653$, a za BPK_{iz} $R^2=0,9419$.

6. LITERATURA

- Almquist, J., Cvijović, M., Hatzimanikatis, V., Nielsen, J., Jirstrand, M. (2014) Kinetic model sin industrial biotechnology – Improving cell factory performance. *Metabolic Engineering*. **24**, 38-60.
- Anonymous (2008) Biološka obrada otpadnih voda. *Timeco*. **10**, 114 – 116.
- Anonymous (2020) Miholjački vodovod d.o.o., <<https://miholjacki-vodovod.hr/fotogalerija/>>. Pristupljeno 5. kolovoza 2020.
- Benesty, J., Chen, J., Huang, Y., Cohen, I. (2009) Pearson Correlation Coefficient. U: Noise Reduction in Speech Processing., 2. izd., Springer, Berlin/Heidelberg, str. 37-45.
- Blackburne, R., Yuan, Z.G., Keller, J. (2008) Partial nitrification to nitrite using low dissolved oxygen concentration as the main selection factor. *Biodegradation*. **19** (2), 303-312.
- Carucci, A., Dionisi, D., Majone, M., Rolle, E., Smurra, P. (2001) Aerobic storage by activated sludge on real wastewater. *Water Research*. **35**, 3833-3844.
- Čurlin, M. (2018) Modeliranje biotehnoških procesa (podloge za predavanja). Prehrambeno-biotehnoški fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.
- Čurlin, M., Bevetek, A., Ležajić, Z., Deverić Meštrović, B., Kurtanjek, Ž. (2008) Modeliranje procesa biološke obrade otpadne vode na komunalnom uređaju grada Velika Gorica. *Kemija u industriji*. **57** (2), 59-67.
- Čurlin, M., Lipoveci, V. (2018) Methodology of modelling processes as contribution to holistic approach to the environment. Proceedings book of the 1 st International conference the Holistic Approach to Environment. Sisak, str. 97-103.
- Gernaey, K.V., van Loosdrecht, M.C.M., Henze, M., Lind, M., Jørgensen, S.B. (2004) Activated sludge wastewater treatment plant modelling and simulation: state of the art. *Environmental Modelling and Software*. **19**, 763-783.
- Glancer-Šoljan, M., Landeka Dragičević, T., Šoljan, V., Ban S. (2001) Biološka obrada otpadnih voda (interna skripta), Prehrambeno-biotehnoški fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.
- Haramoto, E., Kitajima, M., Hata, A., Torrey, J.R., Masago, Y., Sano, D., Katayama, H. (2018) A review on recent progress in the detection methods and prevalence of human enteric viruses in water. *Water Research*. **135**, 168–186.
- Henze, M., Grady Jr., C.P.L., Gujer, W., Marais, G.V.R., Matsuo, T., (1987) Activated Sludge Model No. 1, 1. izd., IWA, London.

- Henze, M., Gujer, W., Mino, T., Matsuo, T., Wentzel, M. C., Marais, G. (1995) Wastewater and biomass characterization for the activated sludge model no. 2: biological phosphorus removal. *Water Science and Technology*. **31**(2), 13-23.
- Iacopozzi, I., Innocenti, V., Marsili-Libelli, S., Giusti, E. (2007) A modified Activated Sludge Model No. 3 (ASM3) with two-step nitrification-denitrification. *Environmental Modelling & Software*. **22**, 847-861.
- Ikner, L.A., Gerba, C.P., Bright, K.R. (2012) Concentration and recovery of viruses from water: A comprehensive review. *Food and Environmental Virology*. **4**, 41–67.
- Jeppsson, U. (1996) Modelling aspects of wastewater treatment processes. Lund Institute of Technology, Sweden.
- Kitajima, M., Ahmed, W., Bibby, K., Carducci, A., Gerba, C. P., Hamilton, K. A., Haramoto, E., Rose J. B. (2020) SARS-CoV-2 in wastewater: State of the knowledge and research needs. *Science of the Total Environment*. **739**.
- Montgomery, D. C. (2007) Introduction to statistical quality control, 8.izd, John Wiley & Sons, New York.
- Newhart, K. B., Holloway, R. W., Hering, A. S., Cath, T. Y. (2019) Data-driven performance analyses of wastewater treatment plants: A review. *Water Research*. **157**, 498-513.
- Park, S. H., Koo, J. (2015) Application of Transfer Function ARIMA Modeling for the Sedimentation Process on Water Treatment Plant. *International Journal of Control and Automation*, **8** (10), 135-144.
- Peavy, H.S., Rowe, D.R., Tchobanoglous, G. (1985) Environmental Engineering, McGraw-Hill, New York, 212-222.
- Perišić, M. (2012) Modeliranje pokazatelja onečišćenja komunalne otpadne vode grada Splita, (doktorski rad), Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, Split.
- Perišić, M., Čurlin, M., Bralić, M., Buzuk, M., Šimac-Peraica, Lj. (2012) Multivariate analysis of pollution indicators of municipal wastewater in Split area. *The Holistic Approach to Environment*. 121-131.
- Rashed, I. G. A. A., Afify, H. A., Ahmed, A. E. M., Ayoub, M. A. E. S. (2013) Optimization of chemical precipitation to improve the primary treatment of wastewater. *Desalination and Water Treatment*. **51**(37-39), 7048-7056.
- Reichl, G. (2003) *Wastewater a Library for Modelling and Stimulation of Wastewater Treatment Plants in Modelica*. 3rd International Modelica Conference. Linköpings Universitet, Linköping, Sweden. str. 171-176.

Shewhart, W. A. (1926) Quality control charts. *The Bell System Technical Journal*, **5**(4), 593-603.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1996) American Public Health Association (APHA), Washington.

Tchobanoglous, G. (1991) *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse*, McGraw-Hill Inc., Metcalf and Eddy, New York, 394-453.

TIBCO Statistica, v. 13.3.0, TIBCO Software Inc, Palo Alto, CA, USA; 2017. Dostupno na: <https://www.statsoft.com>.

Tomas, D., Čurlin, M., Senta Marić, A., Assessing the surface water status in Panonian ecoregion by water quality indeks model. *Ecological Indicators*. **79**, 182-190.

Tomita, R.K., Park, S.W., Sotomayor, A.Z. (2002) Analysis of activated sludge process using multivariate statistical tools – a PCA approach. *Chemical Engineering Journal*. **90**, 283-290.

Vojnović, B., Bokić, Lj., Kozina, M., Kozina, A. (2007) Optimiranje analitičkog postupka određivanja fosfata u deterdžentima i otpadnim vodama praonica. *Tekstil*. **56**, 147-157.

Wunderlin, P., Mohn, J., Joss, A., Emmenegger, L., & Siegrist, H. (2012). Mechanisms of N₂O production in biological wastewater treatment under nitrifying and denitrifying conditions. *Water research*. **46** (4), 1027-1037.

Yordanova, S., Noikova, N. (1996) An investigation of the model of aerobic waste water treatment processes. *Bioprocess Engineering* **15**, 201–203.



Izv. prof.dr.sc. Mirjana Čurlin
Zavod za procesno inženjerstvo
Kabinet za osnove inženjerstva

Zagreb, 10. studenoga 2020.

IZJAVA O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je ovaj diplomski rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio/la drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

Maria Jurčević

(vlastoručni potpis)