

# Modeliranje procesa biološke obrade otpadne vode grada Belog Manastira

---

Vrgoč, Magdalena

Master's thesis / Diplomski rad

2021

*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:159:179184>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-10-11**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

# DIPLOMSKI RAD

Zagreb, prosinac 2021.

Magdalena Vrgoč

**MODELIRANJE PROCESA  
BIOLOŠKE OBRADNE OTPADNE  
VODE GRADA BELOG  
MANASTIRA**

Rad je izrađen u Kabinetu za osnove inženjerstva na Zavodu za procesno inženjerstvo Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Mirjane Čurlin i na uređaju za pročišćavanje otpadnih voda grada Belog Manastira uz stručnu pomoć Igora Franjića, mag. ing. techn. aliment.



*Hvala mentorici, prof. dr. sc. Mirjani Čurlin, na pruženoj prilici za izradu ovoga rada, stručnim savjetima i profesionalnoj podršci, a što je još važnije na izrazito ugodnom, pristupačnom, iskrenom i ljudskom pristupu pri izradi ovog diplomskog rada.*

*Zahvalna sam mag. ing. techn. aliment. Igoru Franjiću na suradnji, dobroj volji i nesebičnoj pomoći pri izradi ovog diplomskog rada.*

*Hvala mom ocu Dragi, sestri Adriani i bratu Antunu na ljubavi pruženoj kroz čitavo obrazovanje i što su razlog za moj trud i napredak.*

*Hvala mojim bližnjima koji su me na mnoge načine podupirali kroz život, što je dovelo i do ovog uspjeha.*

*Najveća hvala Bogu. Ps 23, Ps 100.*

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu

Prehrambeno-biotehnološki fakultet

Zavod za procesno inženjerstvo

Kabinet za osnove inženjerstva

Diplomski rad

**Znanstveno područje:** Biotehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Biotehnologija

**Diplomski sveučilišni studij:** Bioproceno inženjerstvo

### MODELIRANJE PROCESA BIOLOŠKE OBRADNE OTPADNE VODE GRADA BELOG MANASTIRA

*Magdalena Vrgoč, univ. bacc.ing. biotechn. 0058206898*

**Sažetak:** Obrada otpadne vode s aktivnim muljem izrazito je složen proces, a nestalnost sastava i protoka otpadne vode te vremenski promjenjive reakcije mikroorganizama uvjetuju njegovu nelinearnost i dinamičnost. S tim u skladu i njegovo je optimalno vođenje otežano, i odgovarajući matematički model mogao bi biti odgovor na ovaj izazov. U ovom radu analiziran je proces biološke obrade komunalne otpadne vode grada Belog Manastira u određenom razdoblju. Mjerenja različitih parametara provode se svakodnevno s ciljem uvida u učinkovitost procesa obrade na navedenom uređaju. Na temelju baze podataka, izrađeni su viševarijantni linearni modeli (MLR) i lokalni linearni modeli (PLR) s različitim brojevima varijabli u svrhu predviđanja izlaznih vrijednosti kemijske potrošnje kisika (KPK) i biološke potrošnje kisika ( $BPK_5$ ) kao glavnih pokazatelja organskog opterećenja komunalnih otpadnih voda. Modeli su ocijenjeni i uspoređeni na temelju vrijednosti pripadajućih regresijskih koeficijenata čija je vrijednost za sve izrađene modele prelazila 0,89, što ukazuje na zadovoljavajuću točnost.

**Ključne riječi:** otpadna voda, aktivni mulj, biološka obrada, viševarijantni linearni model, model lokalne linearne regresije

**Rad sadrži:** 52 stranice, 25 slika, 9 tablica, 40 literaturnih navoda, 0 priloga

**Jezik izvornika:** hrvatski

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

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

**Pomoć pri izradi:** *Igor Franjić, mag. ing. techn. aliment.*

**Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:**

1. prof. dr. sc. Tibela Landeka Dragičević (predsjednik)
2. prof. dr. sc. Mirjana Čurlin (mentor)
3. prof. dr. sc. Tonči Rezić (član)
4. doc. dr. sc. Dijana Grgas (zamjenski član)

**Datum obrane:** 20. prosinca 2021.

## **BASIC DOCUMENTATION CARD**

**University of Zagreb**

**Graduate Thesis**

**Faculty of Food Technology and Biotechnology**

**Department of Process Engineering**

**Section for Fundamental Engineering**

**Scientific area:** Biotechnical Sciences

**Scientific field:** Biotechnology

**Graduate university study programme:** Bioprocess Engineering

### **MODELING OF THE PROCESS OF BIOLOGICAL TREATMENT OF WASTEWATER OF THE TOWN OF BELI MANASTIR**

*Magdalena Vrgoč, univ. bacc. ing. biotechn. 0058206898*

**Abstract:** Wastewater treatment with activated sludge is a very complex process, and nonstationary behavior of pollutant concentration and time variation of microbial activity results in nonlinearity and dynamic character of the process. Based on these characteristics optimal process control is difficult, and an appropriate mathematical model could be the solution to this challenge. This paper analyzes the process of biological treatment of municipal wastewater in the town of Beli Manastir in a certain period. Measurements of various parameters are performed daily in order to gain insight into the efficiency of the process in this specific plant. Based on the database, multivariate linear regression (MLR) and piecewise linear regression (PLR) models with different numbers of variables were developed with the aim of predicting the output values of chemical oxygen demand (COD) and biological oxygen demand (BOD<sub>5</sub>) as the main indicators of municipal wastewater organic load. The models were evaluated and compared based on the values of the corresponding regression coefficients whose value for all developed models exceeded 0,89, which indicates satisfactory accuracy.

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

**Thesis contains:** 52 pages, 25 figures, 9 tables, 40 references, 0 supplements

**Original in:** Croatian

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

**Mentor:** *Mirjana, Čurlin, PhD, Full professor*

**Technical support and assistance:** *Igor Franjić, mag. ing. techn. aliment.*

#### **Reviewers:**

1. Tibela, Landeka Dragičević, PhD, Full professor (president)
2. Mirjana, Čurlin, PhD, Full professor (mentor)
3. Tonči, Rezić, PhD, Full professor (member)
4. Dijana, Grgas, PhD (substitute)

**Thesis defended:** December 20<sup>th</sup>, 2021

## Sadržaj

<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1. KARAKTERISTIKE OTPADNIH VODA</b> .....	<b>3</b>
2.1.1. Vrste i pokazatelji onečišćenja .....	3
2.1.2. Podrijetlo otpadnih voda.....	4
<b>2.2. POSTUPCI OBRARDE OTPADNE VODE</b> .....	<b>6</b>
2.2.1. Ciljevi pročišćavanja i propisi .....	6
2.2.2. Predobrada .....	7
2.2.3. Primarna obrada.....	9
2.2.4. Sekundarna obrada .....	9
2.2.5. Tercijarna obrada.....	11
<b>2.3. MODELIRANJE PROCESA</b> .....	<b>12</b>
2.3.1. Upotreba modeliranja u pročišćavanju otpadnih voda .....	12
2.3.2. Nestrukturirani modeli.....	13
2.3.3. Empirijski modeli .....	14
2.3.3.1. Linearni modeli.....	15
2.3.4. Napredne metode modeliranja.....	16
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>18</b>
<b>3.1. MATERIJALI</b> .....	<b>18</b>
3.1.1. Uređaj za pročišćivanje otpadnih voda (UPOV) grada Belog Manastira.....	18
3.1.2. Mjerene veličine i određivanje parametara .....	23
3.1.2.1. Određivanje temperature i pH-vrijednosti .....	25
3.1.2.2. Određivanje koncentracije otopljenog kisika.....	25
3.1.2.3. Određivanje ukupne suhe tvari .....	25
3.1.2.4. Određivanje ukupne suspendirane tvari (TSS) .....	25
3.1.2.5. Određivanje volumena istaloženog mulja.....	26
3.1.2.6. Određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK) .....	26
3.1.2.7. Određivanje biokemijske potrošnje kisika (BPK <sub>5</sub> ) .....	27
3.1.3. Izrada baze podataka .....	28
<b>3.2. METODE</b> .....	<b>30</b>
3.2.1. Korelacijska matrica .....	30
3.2.2. Viševerijantni linearni model (MLR).....	30
3.2.3. Model lokalne linearne regresije (PLR) .....	31

<b>4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>33</b>
<b>4.1. IZRADA KOLERACIJSKE MATRICE .....</b>	<b>34</b>
<b>4.2. VIŠEVARIJANTNI LINEARNI MODEL (MLR) .....</b>	<b>35</b>
<b>4.3. MODEL LOKALNE LINEARNE REGRESIJE (PLR) .....</b>	<b>40</b>
<b>5. ZAKLJUČCI.....</b>	<b>48</b>
<b>6. LITERATURA.....</b>	<b>49</b>

# 1. UVOD

Voda je najvažniji ograničen resurs za čitav planet. Zalihe pitke vode dragocjene su i potrebno je istima odgovorno, savjesno, razumno, promišljeno, osviješteno, stručno i uređeno gospodariti. Velike količine vode koriste se u svim industrijama i za čovjekovu osobnu upotrebu. Neizbježan rezultat su velike količine otpadne, onečišćene vode koja predstavlja opasnost za okoliš i za čovjekovo zdravlje. Nadalje, povećanjem ljudske populacije, potražnja vode dramatično se povećala tijekom prošlog stoljeća te otprilike jedna trećina svjetskog stanovništva danas živi u područjima s nedostatkom vode. S obzirom na sve rečeno, recikliranje otpadnih voda postaje imperativ za održivi rast ljudskog društva. Pored očuvanja vode, pročišćavanje vode kritičan je način prevladavanja problema nestašice vode. Potrebno je razumjeti izvore otpadnih voda, klasificirati ih na temelju prisutnih nečistoća, proučiti njihov utjecaj na okoliš i primijeniti postupke njihovog pristupačnog i učinkovitog pročišćavanja kako bi se ona ponovno upotrijebila ili sigurno ispustila natrag u okoliš (Gothandam i sur., 2020).

Biološki postupci pročišćavanja otpadnih voda temelje se na principima samopročišćavanja, kao temeljnog svojstva prirodnog okoliša. Proces s aktivnim muljem trenutačno je najčešće primjenjivan biološki postupak pročišćavanja otpadnih voda u razvijenom svijetu. S tehno-ekonomskog stajališta nadmašuje sve druge biološke postupke pročišćavanja otpadnih voda, a uspjeh se očituje u visokoj učinkovitosti cjelokupnog sustava (Vuković Domanovac, 2021). Ukorak s novim svjetskim izazovima treba ići i unaprjeđivanje postojećih sustava za obradu otpadnih voda.

Matematičko modeliranje jedan je od glavnih alata na raspolaganju modernim stručnjacima, istraživačima i inženjerima koji se bave obradom otpadne vode. Ono im omogućuje istraživanje i razumijevanje složenih pojava na kojima se temelji fizički, kemijski i biološki rad uređaja za pročišćavanje otpadne vode. Modeli se mogu koristiti za predviđanje kvalitete otpadnih voda u procesu pročišćavanja i pravodobno poduzimanje mjera za sprječavanje pogoršanja kvalitete izlazne otpadne vode. Moderna postrojenja proizvode i prikupljaju velike količine podataka iz laboratorijskih analiza i online senzorskih mjerenja koji se analiziraju inovativnim alatima. U tom kontekstu, empirijski linearni modeli uspješno se primjenjuju u pročišćavanju otpadnih voda (Abouzari i sur., 2021; Newhart i sur., 2019).

U ovom radu analiziran je proces biološke obrade otpadne vode na komunalnom uređaju za pročišćavanje otpadnih voda grada Belog Manastira. Cilj rada bila je izrada prikladnog modela procesa temeljem analize podataka prikupljenih tijekom gotovo 5 godina

rada uređaja. Izlazna veličina tih modela ima zadaću predviđanja vrijednosti kemijske potrošnje kisika (KPK) i biološke potrošnje kisika ( $BPK_5$ ) u izlaznom toku nakon završene obrade. Izrađeni model trebao bi vjerno opisivati proces, te poslužiti kao model za predviđanje rada uređaja, odnosno kvalitetu efluenta pri različitim uvjetima i konačno, omogućiti optimalno vođenje procesa. Izrađeni su viševarijantni linearni modeli i modeli lokalne linearne regresije sa različitim brojevima zavisnih varijabli.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. KARAKTERISTIKE OTPADNIH VODA

#### 2.1.1. Vrste i pokazatelji onečišćenja

Otpadne vode su po svom kemijskom sastavu vrlo složene tekućine koje sadrže onečišćujuće tvari otopljene, emulgirane ili suspendirane u vodi. Upotrebom vode dolazi do promjene njenih fizikalnih, kemijskih i bioloških karakteristika (Liu i Liptak, 2000). Onečišćujuće tvari ili toplina ljudskom se djelatnošću izravno ili neizravno unose u vodu, što može biti štetno za ljudsko zdravlje, kakvoću vodnih i kopnenih ekosustava te uzrokovati štetu za materijalnu imovinu (Zakon o vodama).

Razlikujemo više vrsta onečišćenja otpadne vode. **Kemijsko onečišćenje** čine topivi i netopivi kemijski sastojci organskog i anorganskog podrijetla. Anorganski zagađivači uključuju vrlo toksične i kancerogene teške metale, opasne spojeve kao što su nitrati, sulfati, fosfati, fluoridi, kloridi i oksalati te spojeve kao što su amonijak i fosfor koji se mogu ponovno upotrijebiti i na taj način ukloniti iz otpadne vode. Organski sastojci koji doprinose kemijskom onečišćenju su ugljikovodici, alkoholi, aldehidi, ketoni, proteini, lignin i različiti lijekovi, a vrlo toksični organski zagađivači koji se mogu naći u otpadnoj vodi su primjerice pesticidi, insekticidi, herbicidi, fungicidi, policiklički aromatski ugljikovodici, fenoli, halogenirani aromatski ugljikovodici, formaldehid, bifenili, deterdženti, ulja i masti. **Biološko onečišćenje** čine suspendirane, koloidno dispergirane ili otopljene različite vrste patogenih organizama (npr. *Escherichia Coli*, koliformne bakterije) ili organizama koji mogu provoditi biološke procese razgradnje sastojaka u otpadnoj vodi. Najčešće su to bakterije, gljive, alge, planktoni, protozoe, metazoe, amebe i virusi. **Fizikalni pokazatelji onečišćenja** otpadne vode neizravni su pokazatelji mogućeg odstupanja od uobičajene kakvoće čiste vode: suspendirane čestice, filtracijski ostatak, mutnoća, boja, miris, gustoća, salinitet, električna provodnost, pH-vrijednost i temperatura (Gothandam i sur., 2020; Glancer-Šoljan i sur., 2001).

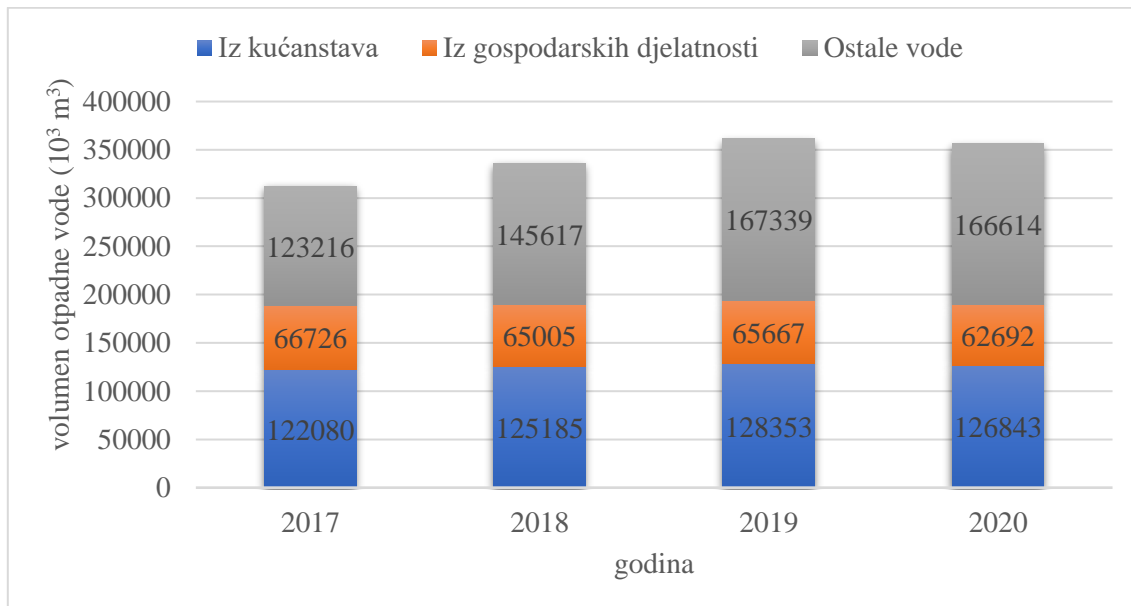
Zbog svog složenog sastava, onečišćenje otpadnih voda ocjenjuje se preko kemijskih, bioloških i fizikalnih nespecifičnih pokazatelja. Nespecifični pokazatelji brzo i lako se određuju i daju informaciju o porijeklu otpadne vode, kao i o mogućem slijedu postupaka pročišćavanja. Najčešće se za ocjenu kakvoće vode koriste kemijska potrošnja kisika (KPK) i biokemijska potrošnja kisika (BPK<sub>5</sub>) kojima se izražava sadržaj organske tvari u otpadnoj vodi (Perić, 2012).



### 2.1.2. Podrijetlo otpadnih voda

Sastav otpadne vode funkcija je namjene kojoj je voda bila podvrgnuta. Uporaba vode te posljedično sastav otpadne vode i vrste onečišćenja, značajno se razlikuju ovisno o klimi, društvenoj i ekonomskoj situaciji, navikama stanovništva, tehnologiji u kućanstvima, sustavu snabdijevanja i odvodnje i drugim čimbenicima. Bitno je poznavati podrijetlo otpadne vode jer iz njega proizlazi omjer između različitih komponenti u otpadnoj vodi koji značajno utječe na složeni proces odabira tehnologije i vođenja procesa pročišćavanja (Henze i sur., 2008).

**Kućanske otpadne vode** nazivaju se još gradske, fekalne ili sanitarne otpadne vode, a nastaju u seoskim i gradskim naseljima ispuštanjem vode nakon korištenja iz stambenih i uslužnih objekata, te uglavnom potječu iz ljudskog metabolizma i aktivnosti kućanstava. Vrlo su raznolika sastava, sastoje se približno od 99,9 % vode i 0,1 % onečišćenja koje uključuje suspendirane i otopljene krute tvari, mikroorganizme, anorganske tvari i sadrže velik udio organskoga otpada, za razgradnju kojega je potrebna velika količina kisika (von Sperling i sur., 2007). Prema državnom zavodu za statistiku Republike Hrvatske koji godišnjim statističkim istraživanjem prikuplja podatke o javnoj odvodnji, od svih vrsta otpadnih voda u ukupnoj količini otpadnih voda u Hrvatskoj u zadnje četiri godine, najznačajniji je udio otpadne vode iz kućanstava (slika 1).



**Slika 1.** Količina otpadne vode u Hrvatskoj prema podrijetlu (prema Državnom zavodu za statistiku Republike Hrvatske, 2021 i 2019)

**Industrijske otpadne vode** nastaju provedbom različitih tehnoloških postupaka kao sporedni proizvod osnovnog industrijskog procesa i ispuštaju se iz prostora korištenih za

obavljanje trgovine ili industrijske djelatnosti (Zakon o vodama). Ovisno o tehnološkom procesu, sirovinama i dobivenom proizvodu ovisit će i kakvoća otpadnih voda. Otpadne vode porijeklom iz primjerice prehrambene industrije sadrže biološki lako razgradive sastojke, dok su u otpadnoj vodi podrijetlom iz kemijske, petrokemijske, metaloprerađivačke, farmaceutske, celulozne i tekstilne industrije prisutni teško biorazgradivi anorganski i organski spojevi, tzv. ksenobiotici ili kemikalije otrovne za bakterije, što onemogućuje biološku razgradnju (Glancer-Šoljan i sur., 2001). Kako bi se ove vode mogle prikupljati sustavom javne odvodnje i čistiti na komunalnim uređajima, djelomično se pročišćavaju na uređaju za prethodno pročišćavanje otpadnih voda u vlastitom industrijskom pogonu prije ispuštanja i miješanja sa gradskom otpadnom vodom (Višić i sur., 2015). U industriji se također upotrebljavaju **rashladne vode** za hlađenje postrojenja. Takve otpadne vode imaju višu temperaturu od uobičajene temperature vode i time je u njima prisutno toplinsko onečišćenje. Dugotrajnom uporabom (kruženjem i reciklacijom) u rashladnim vodama mogu se javiti alge, bakterije i protozoe koje čine mikrobiološko onečišćenje (Glancer-Šoljan i sur., 2001).

Nadalje, voda je neophodna za **poljoprivredu**. Višak vode koji otječe s poljoprivrednog zemljišta je otpadna voda koja se prikuplja i odvodi djelatnošću detaljne melioracijske odvodnje (Zakon o vodama). Time se sprječava ispiranje poljoprivrednog tla oborinama i prodor nepročišćene vode u podzemlje čime bi se onečistile zalihe pitke podzemne vode. Poljoprivredna gospodarstva i poljoprivredna zemljišta znatno su kontaminirana organskim otpadom od neutrošenih fosfornih i dušičnih gnojiva, ostacima usjeva, životinjskim otpadom i kemikalijama - nerazgrađenim herbicidima i pesticidima koje je zahtjevno izdvojiti iz otpadne vode (Gothandam i sur., 2020). U otpadnim vodama podrijetlom **sa stočnih uzgajališta** (farmi svinja, goveda, peradi i drugih životinja) prisutne su visoke koncentracije organskog opterećenja, ali ti su sastojci većinom biorazgradivi (Glancer-Šoljan i sur., 2001).

**Oborinske vode** su vode u kojima su prisutna onečišćenja dospjela prolaskom vode kroz atmosferu, zemljište, ispiranjem oborinama s površina prometnica, parkirališta ili drugih površina (Zakon o vodama). Onečišćenje oborinskih voda (padalina) prolazom kroz atmosferu iznad industrijskog područja nastaje uslijed otapanja plinovitih sastojaka iz onečišćenog zraka u kapljicama vode. Još jedna vrsta otpadne vode nastaje uslijed padalina - **procjedne otpadne vode** koje ispiranjem odlagališta smeća nakupljaju visoke koncentracije različitih i vrlo teško biorazgradivih tvari, posebice sa deponija na koje se odlaže gradski i industrijski čvrsti otpad (Glancer-Šoljan i sur., 2001).

Na sastav otpadne vode koja pristiže na komunalne uređaje za pročišćavanje znatno utječe način sustava javne odvodnje za skupljanje otpadne vode koji može biti mješoviti i/ili razdjelni. U većini razvijenih zemalja koriste se razdjelni sustavi kojima se oborinske vode odvede sustavom oborinske odvodnje odvojeno od sustava javne odvodnje kojim se odvede sanitarne i industrijske otpadne vode. Stara urbana područja mogu imati mješovite kanalizacijske sustave u kojima se miješaju različite vrste otpadnih voda (Hanze, 2008). Često se sanitarne otpadne vode sustava javne odvodnje miješaju s otpadnim vodama iz različitih malih obrta, podzemnim vodama, oborinskim vodama ili industrijskim vodama određene aglomeracije i tada se nazivaju komunalne otpadne vode (Zakon o vodama).

## **2.2. POSTUPCI OBRARDE OTPADNE VODE**

### **2.2.1. Ciljevi pročišćavanja i propisi**

S obzirom na ekonomsku i ekološku održivost, otpadnu vodu potrebno je obraditi kako bi se zadovoljili propisani zakonski kriteriji za ispušt u prirodne recipijente. Opasnost od zagađenja sprječava se tehnološkim postupcima pročišćavanja otpadnih voda načinom prilagođenim njihovu sastavu. Ciljevi postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda su ispunjavanje standarda kvalitete otpadnih voda koje su uspostavila državna (Ministarstvo regionalnog razvoja, šumarstva i vodnoga gospodarstva) i regionalna regulatorna tijela. U idealnom slučaju, postrojenje za pročišćavanje otpadnih voda treba poticati korisnu upotrebu otpadnih voda i nusproizvoda te pospješiti rast i razvoj zajednice. Kako vremenom sve više informacija postaje dostupno o karakteristikama otpadnih voda, učinkovitosti procesa pročišćavanja i učincima na okoliš, tako su propisi (zahtjevi i ograničenja efluenta otpadnih voda, minimalni nacionalni standardi za sekundarnu obradu) podložni promjenama (Qasim i Zhu, 2018). Za održavanje što boljeg ekološkog statusa rijeka, jezera i oceana mora se uzeti u obzir kretanje vode preko geopolitičkih granica i sučeljavanje različitih politika i modela upravljanja vodnim tijelima. U tom kontekstu, Europska unija (EU) uređuje i potiče regionalnu i međunarodnu suradnju svojih članica kao neizostavan dio svoje politike o vodi (EEA, 2018). Od smjernica i propisa EU, na strogu kontrolu onečišćenja i obradu otpadnih voda odnosi se Direktiva o pročišćavanju komunalnih otpadnih voda (91/271/CEE).

Potreban stupanj pročišćavanja zakonski se definira ovisno o osjetljivosti područja (kategorizaciji vodotoka) i veličini aglomeracije (kapaciteta promatranog sustava izraženog kao ekvivalent stanovnik, ES), kako bi se postigla odgovarajuća kvaliteta obrađene otpadne vode. Ako se efluent ispušta u prirodni recipijent, treba biti u skladu sa zahtjevima Pravilnika o graničnim vrijednostima opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama. Druge potencijalne

upotrebe obrađene otpadne vode (npr. navodnjavanje, rekreacijska jezera, industrijska voda) diktiraju kvalitetu efluenta, a time i stupanj pročišćavanja (Pravilnik, 2020).

Trenutno je najčešća praksa u postrojenjima grupirati nekoliko jediničnih operacija i procesa u kojima se kombiniraju različiti fizikalni, kemijski i biološki procesi s ciljem potpunog uklanjanja onečišćujućih tvari ili smanjenja njihove koncentracije do zakonom propisanih vrijednosti. Razine obrade su (1) prethodna, (2) primarna, (3) sekundarna i (4) tercijarna. Odabir odgovarajućeg postupka ili kombinacije postupaka ovisi o podrijetlu i koncentraciji onečišćenja, količini vode koja dolazi na obradu, željenom stupnju obrade i ekonomskim čimbenicima (Zrnčević, 2019).

### 2.2.2. Predobrada

Predobrada obuhvaća fizikalne procese pripreme za poboljšanje obradivosti otpadne vode primarnom obradom, a to su: rešetanje, taloženje, flotacija i ujednačavanje (Zrnčević, 2019). Navedeni postupci pročišćavanja mogu se podijeliti u dvije velike skupine prema principu djelovanja: oprema koja radi na principu razlike u veličini (rešetke, sita, filteri) i oprema koja radi na principu razlike u gustoći (taložnici, pjeskolovi, mastolovi). Prema veličini i fizičkim svojstvima, krupni otpadni materijal može biti: plutajući (drvo, papir, tekstilni otpad, plastika i slično - osobito iz kombiniranih kanalizacijskih sustava), sedimentirajući (šljunak, komadi stakla) i finije suspendirane tvari (Droste i Gehr, 2019).

Mehaničko pročišćavanje otpadnih voda jedna je od najstarijih korištenih metoda te je i danas u širokoj upotrebi jer smanjuje opterećenje procesa obrade koji slijede za njim (Karches, 2020). Prvi i najjednostavniji dio opreme za pročišćavanje otpadne vode su **rešetke i sita** kojima se mehanički uklanja krupni plutajući organski i anorganski materijal iz otpadne vode (Gupta i Bux, 2019). Prema razmaku šipki, rešetke i sita klasificiraju se kao: grube rešetke (20 - 50 mm), srednje rešetke (10 - 20 mm), fine rešetke (2 - 10 mm) i mikrosita. Uloga grubih rešetki je uklanjanje većih kontaminanata radi zaštite strojeva u tehnološkoj liniji od potencijalnih oštećenja i rasterećenje naknadne procesne opreme. Fine rešetke uklanjaju materijale koji mogu blokirati ventile i mlaznice, usporiti protok ili začepiti kanale i cjevovode u uređaju ili ometati rad pumpi. Tako su spriječeni ozbiljni problemi u radu i održavanju postrojenja i otpadna voda spremna je za sljedeće tehnološke korake (Karches, 2020). Tijekom procesa, materijali zaostali na rešetki moraju se ukloniti redovitim strojnim ili ručnim čišćenjem, dehidrirati, transportirati u kontejnere i odgovarajuće zbrinuti. Rešetke se najčešće koriste ispred crpne stanice ili prije primarnog taložnika. U upotrebi su razne izvedbe,

primjerice košara za prosijavanje i rotacijski bubanj (engl. *Drum Screen*) (Manasa i Alka, 2020).

Gruba rešetka nezaobilazan je dio opreme koji uklanja velike predmete, a u modernim postrojenjima slijedi fina rešetka ili čak mikrosita kojima se uklanjaju sitne čestice, osobito ako postrojenje koristi membranske bioreaktore za naknadnu biološku obradu. Fina sita postaju sve popularnija kao zamjena za predobradu i primarni tretman za uklanjanje suspendiranih krutina i BPK<sub>5</sub>. Također su razvijene primjene mikrofiltera za sekundarnu i tercijarnu obradu otpadne vode filtracijom (Droste i Gehr 2019; Qasim i Zhu, 2018).

Nakon finih rešetki, u konvencionalnom postrojenju za pročišćavanje otpadnih voda slijedi **pjeskolov**. Radi se o spremniku za uklanjanje zrnatih materijala u kojemu se pažljivo kontrolira protok tekućine (min. 0,3 m s<sup>-1</sup>) kako bi se brzo taložili isključivo šljunak, pijesak i drugi sitni čvrsti inertni anorganski materijali (veličine 5 - 20 cm) koji pristižu s tekućinom iz kombinirane kanalizacijske mreže. Ovi materijali prisutni u otpadnoj vodi izazivaju abraziju i ubrzano trošenje pokretnih dijelova uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (Gupta i Bux, 2019).

**Flotacija** (isplivavanje) se koristi za uklanjanje ulja, masti, kapljica benzina, koloidnih čestica i razdvajanje emulzija. Značajne količine otapala, nafte i ulja najčešće se javljaju u industrijskim otpadnim vodama (Russell, 2019). Prisutnost masti i ulja u vodi smanjuje učinkovitost pročišćavanja jer pridonosi povećanju ulaznih vrijednosti BPK<sub>5</sub> i KPK. Najčešći postupak uklanjanja masnoća odvija se u kombinaciji s uklanjanjem pijeska, koristeći prednost stimuliranog flotacijskog učinka upuhivanja komprimiranog zraka u aerirani pjeskolov-mastolov. Usto se uvođenjem zraka osvježava otpadna voda čime se smanjuju neugodni mirisi te poboljšava primarno bistrenje (Droste i Gehr, 2019). Izdvojeni sloj se s površine odstranjuje automatski pomoću strugača. Za učinkovit rad opreme potrebno je osigurati odgovarajuću površinu i vrijeme zadržavanja 2 - 5 min (Karches, 2020).

**Ujednačavanje** (egalizacija) koristi se u slučaju velikih kolebanja protoka i organskog opterećenja influenta. Prekomjerni protok usmjerava se u bazene za skladištenje gdje se otpadni tok odgovarajuće miješa i prozračuje kako bi se kontrolirao miris i taloženje krutih tvari. Pohranjeni višak influenta zatim se pumpa natrag u proces obrade tijekom razdoblja niskog protoka. Time je omogućen optimalan rad uz stabilno organsko i hidrauličko opterećenje ispod maksimalnog hidrauličkog kapaciteta postrojenja (Drinan i Spellman, 2012).

### 2.2.3. Primarna obrada

Nakon jedinica za prethodnu obradu, otpadna voda još uvijek sadrži sitne suspendirane taložive krutine i koloidne disperzije koje se uklanjaju primarnom obradom koja obuhvaća fizikalno-kemijske postupke taloženja i koagulacije/flokulacije. Mnoga moderna postrojenja nemaju primarnu obradu jer se kasnijim procesima može podnijeti puno opterećenje. Međutim, primarni stupanj pročišćavanja prisutan je u pogonima srednjeg i velikog kapaciteta jer je učinkovit i isplativ, premda su investicijski troškovi visoki.

**Primarni taložnik** radi na principu razlike u gustoći, što je omogućeno sporim protokom otpadne vode i gravitacijskom silom. Značajni dio suspendiranih krutina čine organske tvari. Učinkovit primarni taložnik može rezultirati uklanjanjem 20 - 50 % BPK<sub>5</sub> i 55 - 70 % malih suspendiranih i plutajućih čestica (engl. *Total Suspended Solids*, TSS). Na taj se način jednostavnim procesom kao što je sedimentacija postiže smanjenje organskog opterećenja koje dopijeva na sekundarnu obradu, gdje je njegovo uklanjanje skuplje (Karches, 2020).

Učinkovitost gravitacijskog taloženja, flotacije ili filtracije tvrdokornih suspendiranih i koloidnih tvari može se značajno povećati dvama međusobno ovisnim fizikalno-kemijskim procesima: **koagulacijom i flokulacijom**. Zbog naboja i veličine ( $10^{-9}$  -  $10^{-6}$  m) koloidne čestice imaju koagulativnu i kinetičku stabilnost. Koagulacijom (zgrušavanjem) iz koloidnog disperznog sustava otpadna voda prelazi u dvofazni sustav zbog neutralizacije istovrsnog naboja koloidnih čestica kemijskim sredstvima ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , organski polielektroliti). Flokulacijom se od sitnih, destabiliziranih koloidnih čestica oblikuju velike nakupine (aglomerati zvani pahuljice), što je pospješeno povećanjem gradijenta brzine u masi vode (miješanjem ili diferencijalnim taloženjem) (Karches, 2020; Višić i sur., 2015). Pomoćna sredstva za koagulaciju (glina, natrijev silikat, kalcijev karbonat, diatomit, aktivni ugljen) koriste se u vodama koje imaju nisku koncentraciju čestica i stoga imaju mali broj mjesta za stvaranje pahuljica. Pomoćna sredstva za flokulaciju (aktivirani silicij i natrijev silikat) stabiliziraju pahuljice. Doziranje pomoćnih tvari pažljivo se kontrolira kako bi se izbjeglo smanjenje kvalitete vode (Davis, 2020).

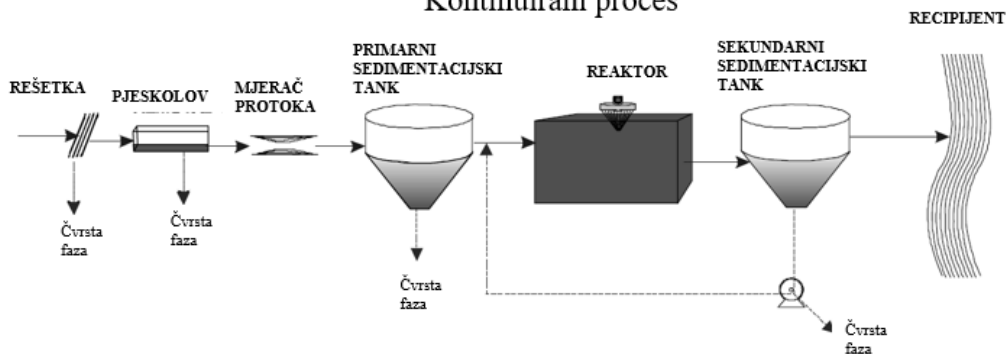
### 2.2.4. Sekundarna obrada

Nakon faze primarnog pročišćavanja otpadnih voda vrlo često ili uvijek potrebna je daljnja sekundarna obrada kako bi voda koja izlazi iz pročišćavanja bila u skladu s propisima. Glavni je cilj ovog stupnja obrade ukloniti preostale otopljene organske i anorganske tvari i suspendirane čestice zaostale iz prethodnih procesa. Princip biološke obrade otpadne vode je

stvaranje povoljnih uvjeta za rast i razvoj mikroorganizama na otpadnoj vodi kao višekomponentnom supstratu (Zrnčević, 2019). Za sekundarnu obradu koriste se npr. sustavi s aktivnim muljem, reaktori s aerobnim biofilmom (prokapnici), aerirana stabilizacijska jezera ili lagune, anaerobni digestori, sustavi zbrinjavanja na zemljištu (von Sperling i sur., 2007). Proces s aktivnim muljem trenutno je najčešće primjenjivan biološki postupak pročišćavanja otpadnih voda u razvijenom svijetu. Tehnički i ekonomski gledano napredniji je od drugih bioloških postupaka pročišćavanja otpadnih voda i koristi se za obradu velikih količina slabo i srednje opterećenih otpadnih voda (npr. komunalne vode), ali je prilagodljiv i na druge vrste otpadne vode (Vuković Domanovac, 2021). U upotrebi su konvencionalni postupak (slika 2), postupak s ozračivanjem, sekvencijalni šaržni reaktor (engl. *Sequencing Batch Reactor*, SBR), membranski bioreaktor (engl. *Membrane Bioreactor*, MBR) rotacijski biološki kontaktor (engl. *Rotating Biological Contactor*, RBC) te njihove modifikacije.

**Obrada aktivnim muljem** uključuje dvije različite operacije koje se izvode u dva odvojena spremnika: prozračivanje i taloženje. U **aeracijskom bazenu** nalazi se suspenzija aktivnog mulja i otpadne vode, tzv. miješana tekućina (engl. *Mixed Liquor*, ML) te se prozračivanjem uvodi kisik. Prisutni mikroorganizmi otopljene organske heterotrofne sastojke iz otpadne vode iskorištavaju kao supstrat u metaboličkim reakcijama biooksidacije, sinteze i endogene respiracije. Produkti su ugljični dioksid, voda i stanični materijal, tj. nova biomasa kao rezultat rasta i razmnožavanja mikroorganizama. U procesu sudjeluje mješovita zajednica organizama: bakterije, protozoe, rotifere, kvasci i drugih koji proliferiraju u otpadnoj vodi. Međusobno povezani mikroorganizmi i suspendirane tvari u veće ili manje nakupine zvane pahuljice čine aktivni mulj. Bakterije (rodovi *Pseudomonas*, *Zooglea*, *Achromobacter*, *Flavobacterium*, *Nocardia* i drugi) čine oko 95 % od ukupne biomase aktivnog mulja i odgovorne su za oksidaciju i transformaciju većine organske tvari. Imaju najveću biokemijsku aktivnost zbog brzog staničnog rasta te raznolikog enzimskog potencijala i proizvode ekstracelularnu polimernu tvar koja omogućuje flokulaciju, odnosno stvaranje pahuljica aktivnoga mulja. Mikroorganizmi se „aktiviraju“ dovodom atmosferskog zraka, tj. kisika kao temeljne komponente aerobnog procesa biološke razgradnje organske tvari. Povoljni uvjeti okoline koji se održavaju za optimalan rast i razvoj biomase su temperatura, pH, otopljeni kisik, hidrauličko vrijeme zadržavanja, kakvoća otpadne vode, prisutnost toksičnih tvari i drugi. Nužno je optimalno miješanje kako bi se spriječilo taloženje mikroorganizama i postigla velika aktivna kontaktna površina između pahuljica aktivnog mulja, hranjivih tvari i kisika (Glancer-Šoljan i sur., 2001).

## KLASIČNA OBRADA S AKTIVNIM MULJEM Kontinuirani proces



**Slika 2.** Shema klasičnog sustava obrade s aktivnim muljem (prema von Sperling i sur., 2007)

Druga operacija je odvajanje biomase i drugih suspendiranih krutina iz otpadne vode. To se postiže u **sekundarnom taložniku** dizajniranom u skladu s principima sedimentacije trećeg tipa (koncentracije krutih tvari postanu visoke pa sile između čestica postaju značajne, a taloženje je otežano dodatnim otporom kretanju koji pružaju druge čestice). Biomasa se može odvojiti u sekundarnom taložniku zbog svog prirodnog svojstva flokulacije. Mnoge bakterije imaju želatinozni matriks koji im omogućuje aglutinaciju pa dimenzije pahuljica rastu, što olakšava taloženje. Dio suspendiranih organskih tvari apsorbiran u pahuljicama mulja istaložit će se s biomasom ili ukloniti putem membranskog odvajanja (von Sperling i sur., 2007). Pročišćeni efluent je relativno bez ikakvih suspendiranih čestica u usporedbi s influentom u taložnik. Dio mulja s dna sekundarnog taložnika obično se vraća u aeracijski bazen, dok se višak mulja odgovarajuće obrađuje i zbrinjava. Sekundarni taložnik sve se više zamjenjuje membranskom separacijom ili drugim novim procesima koji daju pročišćeni efluent (Droste i Gehr, 2019; Gupta i Bux, 2019).

### 2.2.5. Tercijarna obrada

Kada je nužan vrlo visok stupanj pročišćavanja provodi se tercijarna (konačna, napredna) obrada otpadnih voda. Kod komunalnih otpadnih voda ovaj stupanj pročišćavanja najčešće se primjenjuje za uklanjanje dušika i fosfora, kako bi se u vodoprijemniku spriječila eutrofikacija. Biološko uklanjanje P i N postiže se pomoću nekoliko različitih procesa koji uključuju kombinaciju anaerobnih, anoksičnih i oksidativnih procesa određenim redoslijedom. Dušik se uklanja biološkim procesom u dva stupnja: oksidacija amonijaka do nitrita uz oslobađanje energije pa oksidacija nitrita do nitrata. Tek nakon što je dušik potrošen, posebna klasa organizama koji uklanjaju polifosfate (*Acinetobacter*, *Proteobacteria* i drugi) u



anaerobnom okruženju prevodi fosfor u topivi oblik i asimilira ga. Alternativno, fosfat se može ukloniti kemijski, taloženjem metalnim ionima (aluminijeve ili željezne soli) (Russel, 2019). Nadalje, naprednom obradom uklanjaju se preostali patogeni mikroorganizmi, teški metali, pesticidi, deterdženti i druge organske i suspendirane tvari u procesima kao što su filtracija, ionska izmjena, adsorpcija, neutralizacija, elektrodijaliza i UV dezinfekcija. Kloriranje se izbjegava zbog niza mogućih kancerogenih, genotoksičnih i citotoksičnih međuprodukata te korozije cjevovoda i ostalih uređaja. Sekundarni i tercijarni procesi višestruko su skuplji za rad u usporedbi s primarnim i sekundarnim procesima obrade jer uključuju stalni rad visokoenergetske opreme i/ili kemikalije (Zrnčević, 2019).

## **2.3. MODELIRANJE PROCESA**

### **2.3.1. Upotreba modeliranja u pročišćavanju otpadnih voda**

Matematički model je matematički izraz, odnosno izrazi (matematičke jednačbe, statističke relacije, računalni programi) kojima su svrhovito opisane relevantne značajke stvarnog sustava od interesa (Čurlin, 2018). Budući da su biotehnološki procesi previše komplicirani sustavi da bi se detaljno opisali, modeli su više ili manje drastično pojednostavljeni opisi stvarnosti uz brojne pretpostavke (Dochain i Vanrolleghem, 2015). Zbog ove racionalizacije, modele je potrebno rigorozno verificirati, validirati odgovarajućim metodama i jasno definirati uvjete unutar kojih se očekuje da će model uspješno funkcionirati (Henze i sur., 2008). Modeliranje se može promatrati kao iterativni proces koji je usmjeren na specifične ciljeve. Obično se s prvim modelom dobiva samo vrlo grub opis sustava, koji se u daljnjim koracima mora doraditi (Kremling, 2014). Modeli mogu poslužiti kao iznimno korisni alati na raspolaganju modernim stručnjacima, istraživačima i inženjerima koji se bave obradom otpadne vode. Na osnovi matematičkih modela vrši se:

- istraživanje i razumijevanje složenih pojava na kojima se temelji fizički, kemijski i biološki rad uređaja za pročišćavanje otpadne vode u različitim vremenskim i prostornim okvirima (Sin i Gernaey, 2016),
- teoretska procjena učinka modifikacija operativnih varijabli na odgovor sustava (alternativne izvedbe procesa i operativne strategije mogu se usporediti na računalu bez potrebe za fizičkim ispitivanjem svakog scenarija, što proučavanje čini daleko manje rizičnim, jeftinijim i bržim u usporedbi s izvođenjem eksperimenata) (Rustum, 2009),
- sveobuhvatna analiza i tumačenje podataka dobivenih iz niza eksperimentalnih metoda iz laboratorija, kao i pilot studija za karakteriziranje, istraživanje i prijenos procesa iz laboratorijskog mjerila u poluindustrijsko i industrijsko mjerilo (Sin i Gernaey, 2016),

- odabir optimalne tehnologije između više usporedivih opcija (Serdarevic i Dzubur, 2016),
- identificiranje ključnih parametara pri projektiranju novih procesa (Henze i sur., 2008),
- kvantifikacija parametara sustava kako bi se osigurala optimalna izvedba,
- kontrola uređaja i upravljanje (automatizacija) rada procesa,
- nadzor, unaprijedno i optimalno upravljanje procesom (mogućnost brzog korektivnog reagiranja na svaku promjenu u procesu, čime se održava stabilnost i kvaliteta efluenta te sprječava zagađenje recipijenta) (Čurlin i sur., 2008),
- donošenje odluka o složenim problemima (odabir tehnologije za naknadno poboljšanje; validacija strategija kontrole i optimizacije) (Sin i Gernaey, 2016),
- procjena ekonomičnosti procesa (cilj je postići optimalne konfiguracije procesa koje zadovoljavaju standarde kvalitete efluenta uz istovremeno smanjenje kasnijih proizvodnih troškova i troškova zbrinjavanja otpada i nusprodukata),
- racionalno gospodarenje prirodnim izvorima u skladu s modernim zahtjevima u razvoju održivih procesa (Perišić, 2012),
- procjena utjecaja procesa na okoliš,
- razvoj i prijenos inovativnih i isplativih tehnologija za pročišćavanje otpadnih voda u industrijske primjene te u zemlje u razvoju ili tranziciji (van Loosdrecht i sur., 2016).

Matematičkom modeliranju procesa s aktivnim muljem u posljednja tri desetljeća posvećuje se velika pozornost. Modeli obrade otpadne vode aktivnim muljem mogu se podijeliti prema dijelu postrojenja koji se modelira (na primjer primarni taložnik, reaktor za aeraciju i sekundarni taložnik) i prema vrsti modela koja se koristi, pri čemu se ističu skupina nestrukturiranih modela i skupina empirijskih modela (Rustum, 2009; Čurlin i sur., 2008).

### 2.3.2. Nestrukturirani modeli

Nestrukturirani modeli u obradi otpadnih voda uglavnom su usmjereni na kinetičke odnose između supstrata, proizvoda i biomase, a sama heterotrofna radna stanica mikroorganizma opisuje se jednom varijablom stanja kao da je jedna kemijska komponenta. Zasnivaju se na uobičajenim bilancama mase i jednadžbama koje opisuju brzinu rasta mikroorganizama, potrošnju supstrata i formiranje produkta (Perišić, 2012). Nestrukturirani modeli ne uzimaju u obzir promjene u sastavu biomase pa u tom smislu u vrlo dinamičnim okruženjima mogu pokazati nešto lošija predviđanja od strukturiranih modela u kojima se postavljaju jednadžbe za pojedinačne komponente stanice (npr. metabolite, proteinske frakcije

ili DNA). Međutim, popularnost nestrukturiranih kinetičkih modela u inženjerskim aplikacijama proizlazi upravo iz izbjegavanja dodatne nepotrebne složenosti i računskog opterećenja povezanog s mnogim strukturiranim modelima (Kremling, 2014).

Na uređajima za pročišćavanje komunalne otpadne vode kao dokazano uspješan alat za procesne inženjere ističe se nestrukturirano modeliranje procesa s aktivnim muljem pomoću ASM (engl. *Activated Sludge Model*) obitelji modela (Sin i Gernaey, 2016). Radi se o klasičnom *gray-box* modelu. Različiti funkcionalni aspekti mulja specificirani su za populacijski model u kojem su odabrane mikrobne zajednice definirane unutar aktivnog mulja i kao takve ugrađene u model. Mulj je podijeljen na relevantne odjeljke: inertna organska tvar, nitrificirajuće bakterije, heterotrofne bakterije, denitrifikacijske bakterije i bakterije koje uklanjaju fosfate (Henze i sur., 2008). *Activated Sludge Model No. 1* (ASM1) konsenzusni je model koji može realno predvidjeti izvedbu procesa obrade komunalne otpadne vode s aktivnim muljem u kojemu se odvija biološka oksidacija i sekundarno taloženje. Vrlo je složen: sastoji se od 18 parametara (5 stehiometrijskih i 13 kinetičkih koeficijenata) i modelira osam procesa koji uključuju 13 različitih varijabli koje opisuju stanje sustava (lužnatost, TSS, masene koncentracije: različitih frakcija organske tvari, biomase, dušika) od kojih se većina ne mjeri rutinski niti u velikim postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda. Radi preglednosti, model se prikazuje u obliku matrice s procesima u redcima matrice i varijablama stanja u stupcima. Jednadžbe procesa za svaku varijablu stanja očitaju se zbrajanjem svih unosa u određenom stupcu s kinetičkim koeficijentima procesa, koji se obično nalaze u krajnjem desnom stupcu matrice (Rustum, 2009).

Daljnji razvoj modeliranja postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda s aktivnim muljem rezultirao je nadogradnjama ASM1 modela različitih složenosti (ASM2, ASM2D, ASM3) koje se razlikuju ovisno o stupnju obrade otpadne vode u pojedinom sustavu (uključuje li nitrifikaciju, denitrifikaciju, uklanjanje fosfora) (Rustum, 2009). Postoje i druge varijante ovog modela prilagođene posebnim zahtjevima za pročišćavanjem, primjerice za obradu industrijske otpadne vode podrijetlom iz proizvodnje antibiotika razvijen je ASM-X (engl. *Activated Sludge Model for Xenobiotics*) (Polesel i sur., 2016).

### 2.3.3. Empirijski modeli

Prednosti empirijskih modela pred ostalima su: jednostavnost, ne zahtijevaju prethodno poznavanje procesa koji je objekt modeliranja i daju bolje rezultate. Empirijski modeli su tipični *black-box* modeli koji se tradicionalno i uspješno primjenjuju u pročišćavanju otpadnih

voda. Temelje se na mjerenju parametara sirove i pročišćene otpadne vode i ne zahtijevaju razumijevanje procesa unutar UPOV-a. Rezultat mjerenja je velik broj numeričkih vrijednosti koje se obrađuju metodama matematičke statistike. Velik broj eksperimentalnih podataka pridonosi većoj točnosti modela (Henze i sur., 2008). Za istraživanje i kvantificiranje povezanosti među varijablama koristi se korelacijska analiza, a za utvrđivanje analitičkoga izraza povezanosti među varijablama (funkcija, jednadžba modela) služi regresijska analiza. Prema funkciji kojom se opisuje zavisnost varijabli, osnovni tipovi empirijskih modela mogu biti linearni ili nelinearni. Primjena linearnih modela za opisivanje nelinearnih procesa, poput složenih biotehnoloških procesa, temelji se na pretpostavci da se i nelinearni procesi mogu lokalno aproksimirati linearnom funkcijom (Čurlin i sur., 2008).

### 2.3.3.1. Linearni modeli

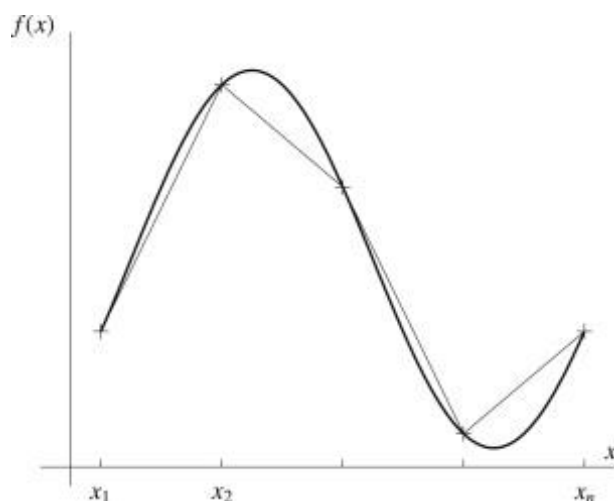
Izgradnja linearnih modela temelji se na primjeni postupaka modeliranja poput viševarijantne linearne regresije (engl. *Multiple Linear Regression*, MLR) ili metode djelomičnih najmanjih kvadrata (engl. *Partial Least Squares*, PLS) (Čurlin i sur., 2008). Regresijski modeli opisuju odnos između zavisne varijable (izlazna, varijabla odgovora) i nezavisnih (ulaznih, eksplanatornih, prediktorskih) varijabli. Kvantitativnim izražavanjem međusobne ovisnosti varijabli predviđaju se ishodi zavisne varijable koja je inherentno povezana s više nezavisnih varijabli. U modeliranju biološke obrade otpadnih voda linearnim regresijskim modelima koristi se baza podataka s velikom količinom brojčanih vrijednosti mjerenih procesnih veličina.

**MLR** je regresijski model (analitički izraz funkcionalne zavisnosti dviju ili više varijabli) koji izražava vezu između jedne zavisne varijable i dviju ili više nezavisnih varijabli. Modelom jednostavne regresije pokušava se izraziti željena veličina (zavisna varijabla) preko više drugih veličina (nezavisnih varijabli). Analizom se dolazi do zaključaka o karakteristikama ovisnosti (korelacije) zavisne varijable o nezavisnim varijablama. Neki od pokazatelja stupnja statističke povezanosti koji se promatraju prilikom analize su primjerice koeficijent višestruke linearne korelacije (Pearsonov koeficijent,  $R$ ) kojim se može utvrditi postojanje linearne veze jedne varijable u ovisnosti o dvije ili više drugih varijabli. Važan pokazatelj reprezentativnosti regresijskog modela je kvadrat koeficijenta korelacije, tzv. koeficijent determinacije ( $R^2$ ). Temelji se na analizi varijance i daje informaciju o jakosti funkcijske veze između pojedine zavisne i nezavisne varijable (mjera koliko su dobro promatrani ishodi prilagođeni empirijskim modelom) (Šnajder, 2017; Rustum, 2009). Kada je broj utjecajnih varijabli (regresora) malen i kad one nisu međusobno kolinearne te imaju

razumljiv utjecaj na ponašanje sustava ili promatranu zavisnu veličinu, MLR modeli mogu prilično dobro opisivati složene nelinearne procese (Čurlin i sur., 2008).

Iako se parametri linearnog regresijskog modela obično procjenjuju običnom metodom najmanjih kvadrata (engl. *Ordinary Least Squares*, OLS), ova metoda koristi pretpostavke vrlo osjetljive na velika odstupanja u skupu podataka, što ishod čini upitnim. Za prevladavanje ovog nedostatka, postoje druge metode koje se rjeđe koriste, kao što su primjerice robusna regresija (engl. *Robust Regression*), hrbatna regresija (engl. *Ridge Regression*) i Whiteova regresijska metoda. PLS se koristi za predviđanje trendova u podacima na sličan način kao i analiza višestruke regresije, a posebno je korisna u slučaju velikog skupa prediktora koji su visoko kolinearni (leže na ravnoj liniji) (Abouzari i sur., 2021).

**Model lokalne linearne regresije** (engl. *Piecewise Linear Regression*, PLR) je svojevrsan prijelaz između linearnih i nelinearnih modela kojemu se pribjegava zbog nelinearne prirode biotehnoških procesa. Njime se pomoću više linearnih funkcija aproksimira nelinearna funkcija (slika 3). Umjesto jedne složene polinomne funkcije koja se dobije nelinearnom regresijom, ovom se metodom ulazni podaci dijele na konačan broj jednako segmenata s prijelomnim točkama ili čvorovima (engl. *breakpoints*, *knots*) na unaprijed određenim mjestima, nakon čega se linearnom funkcijom opisuje svaki pojedini segment.



**Slika 3.** Aproximacija nelinearne funkcije linearnim funkcijama (D'Ambrosio i sur., 2010)

#### 2.3.4. Napredne metode modeliranja

Tehnologija umjetne inteligencije (engl. *Artificial Intelligence*, AI), također zvana strojna inteligencija, nudi rješenja složenih, interaktivnih i dinamičkih izazova pročišćavanja otpadnih voda. Umjetne neuronske mreže (engl. *Artificial Neural Networks*, ANN), algoritmi neizrazite logike i genetski algoritmi (GA) osnovna su tri modela umjetne inteligencije koja se

pretežno koriste u sektoru otpadnih voda. Glavne prednosti AI tehnologije pred do sada opisanim modelima su točnije predviđanje  $R^2$  i manja prosječna pogreška bez korištenja složenih matematičkih formula i detaljnih informacija o odnosu između ulaznih i izlaznih varijabli (Malviya i Jaspal, 2021). Abouzari i sur. (2021) uspješno su proveli predviđanje i procjenu izlaznih parametara sustava za pročišćavanje otpadnih voda korištenjem već dobro poznatih ANN-a, samoorganizirajuće neuronske mreže radijalnih baznih funkcija i regresije potpornog vektora te su upotrijebili još novije nelinearne AI metode: programiranje ekspresije gena i multivarijabilnu adaptivnu regresijsku krivulju.

**Neuronske mreže** koriste jednostavne matematičke izraze sa složenim odnosima u kojima su ulazi procesa nelinearno povezani s izlazima bez prethodnog znanja o procesu. Matematički model ANN sastoji se od velikog broja neurona. Ulazi i izlazi procesa povezani su neuronima koji su organizirani u tri sloja: ulazni, unutarnji i izlazni sloj. Neuron ulaznog sloja distribuira stvarnu ulaznu varijablu procesa neuronima u prvom unutarnjem sloju. Neuroni u unutarnjem sloju normaliziraju i ponderiraju višestruke ulaze, transformiraju vrijednost aktivacijskom funkcijom i proizvode normalizirani izlazni signal. ANN može imati više unutarnjih slojeva povezanih ulaznim transformacijama i izlaznim signalima. Izlazni sloj je ponderirani zbroj izlaznog signala konačnog unutarnjeg sloja. Za razliku od linearnih statističkih modela, parametri ANN modela nemaju istu interpretabilnost (nemaju fizički, kemijski ili biološki značaj). Stoga su za identificiranje parametara svakog neurona u ANN modelu potrebni različiti opsežni i zamršeni algoritmi učenja (Newhart i sur., 2019).

**Neizrazita logika** (engl. *Fuzzy Logic*: mutna, nejasna logika) napredni je sustav modeliranja utemeljen na logičkom sustavu u kojem istinitost neke tvrdnje može poprimiti bilo koju vrijednost između 1 (istina) i 0 (laž). Takav je pristup mnogo širi od binarne logike, na kojoj se zasniva rad današnjih računala, pa omogućuje matematičko modeliranje nepreciznih podataka. Osobito se rabi na područjima automatizacije i umjetne inteligencije. Neizrazita logika može biti promatrana kao jezik koji dopušta prevođenje sofisticiranih izvješća iz prirodnog jezika u matematičku formu (Perišić, 2012). Neizrazita logika oponaša attribute ljudskog rasuđivanja „zamagljivanjem“ ulaza i pravila kako bi se omogućila „djelomična“, stupnjevita istina. Da bi se to postiglo, neizrazita logika koristi lingvističke varijable umjesto numeričkih varijabli, definira odnose među varijablama grupiranjem (engl. *clustering*) pomoću ako - onda (engl. *if - then*) izjava koje dopuštaju različite stupnjeve istine i karakterizira odnose neizrazitim algoritmima. Klasični pristup razvoju pravila za neizrazite modele je eksplicitno pisanje *if - then* odnosa, što je dugotrajno i zahtjevno (Newhart i sur., 2019).

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. MATERIJALI

##### 3.1.1. Uređaj za pročišćivanje otpadnih voda (UPOV) grada Belog Manastira

Grad Beli Manastir administrativni je i industrijski centar Baranje, smješten u trokutu između rijeke Drave, Dunava i državne granice prema Republici Mađarskoj (Nadilo, 2004). Prostor Baranje pripada sjeveroistočnom pretežno nizinskom, ravničarskom dijelu geografske cjeline Istočne Hrvatske. Beli Manastir ima 8 034 stanovnika i djelomično izgrađen kanalizacijski sustav. Najveći dio naselja sačinjavaju obiteljske kuće s manjim ili srednjim okućnicama. Na sustav odvodnje otpadnih voda priključena su domaćinstva i industrijski subjekti na području grada Belog Manastira, od kojih su veći onečišćivači (preko 10 000 m<sup>3</sup> god<sup>-1</sup>) Belje d.d. Tvornica mliječnih proizvoda Beli Manastir i Belje d.d. PC Baranjka.



**Slika 4.** Uređaj za pročišćivanje otpadnih voda grada Belog Manastira (popis objekta označenih brojevima nalazi se u tablici 1) (Anonymous, 2021)

U ovom radu je analiziran proces obrade otpadnih voda na Uređaju za pročišćivanje otpadnih voda (UPOV) grada Beli Manastir (Baranjski vodovod d.o.o.). Postojeći UPOV Beli Manastir (slika 4; tablica 1) smješten je na sjevernom rubu grada Belog Manastira uz odvodni kanal Karašicu, na površini od oko 27 500 m<sup>2</sup>. Pročišćava otpadne vode iz grada Beli Manastir i dijela naselja Šećerane mehaničkim i biološkim pročišćavanjem otpadnih voda. Drugi stupanj pročišćavanja zadovoljava važeću zakonsku regulativu. Veličina uređaja je 8 000 ES (ekvivalent stanovnik, ES) s tendencijom proširenja za dodatnih 8 000 ES. Uređaj za pročišćavanje otpadnih voda namijenjen je za pročišćavanje ukupne otpadne vode korištene od strane potrošača sakupljene putem kanalizacijske mreže ili dovezenom specijalnim vozilom kao sadržaj vodonepropusnih sabirnih jama. Kao recipijent UPOV-a se koristi odvodni kanal Karašica ili tzv. „Crni kanal“ (slika 8 b), koji prolazi sjeverno od grada Beli Manastir, između grada i naselja Šećerane. Vode iz „Crnog kanala“ se na svojoj krajnjoj točki prebacuju u rijeku Karašicu (slivno područje „Baranja“).

**Tablica 1.** Popis objekta UPOV-a Beli Manastira označenih brojevima na slici 4

1. Glavni kolektor (dovod influenta)	12. Crpna stanica za povrat mulja (recirkulaciju)
2. Preljevni kanal	13. Crpna stanica za višak mulja (evakuaciju)
3. Kanal grube rešetke	14. Zgušnjivač stabiliziranog mulja
4. Ulazna crpna stanica s pužnim crpkama	15. Objekt dehidracije mulja (uređaj za pripremu i doziranje polielektrolita, centrifugalni dekanter)
5. Prostor s ugrađenom automatskom finom rešetkom (sitom)	16. Plato uz dehidrataciju mulja
6. Aerirani pjeskolov - mastolov s klasirerom pijeska	17. Kompresorska stanica s pihalima
7. Prihvatna stanica septika	18. Upravno - pogonska zgrada (laboratorij)
8. Mjerni kanal	19. Trafostanica
9. Razdjelno okno	20. Odvodni cjevovod pročišćene vode u „Crni kanal“
10. Bioaeracijski spremnik	21. Ispust u recipijent
11. Sekundarni taložnik	22. Odvodni kanal Karašica





**Slika 5.** a) Preljevni kanal, b) automatska gruba rešetka (Anonymous, 2021)

Otpadna voda prihvaća se s kanalizacijskih priključaka Belog Manastira na mješovite kanalizacijske kolektore i putem **glavnog kolektora** dovodi se na UPOV Beli Manastir. Na početku tehnološke linije nalazi se **preljevni objekt (odteretni kanal)** (slika 5 a) koji ograničava veličinu dotoka na uređaj propuštanjem maksimalnog kišnog dotoka (iznad  $0,14 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) u vodni recipijent Crna Karašica. Kako bi se osigurao normalan rad biološkog dijela uređaja, u kišnom razdoblju uređaj prima samo dvostruki sušni dotok ( $2 \times 0,07 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ), a prelijevanje ostatka mješavine otpadne i oborinske vode u prijamnik dopušta se u trenutku kada padne koncentracija tvari u otpadnoj vodi uslijed razrjeđenja. Ugrađena ulazna **automatska lančana gruba rešetka** (instalirana snaga  $0,75 \text{ kW}$ ) (slika 5 b) za zaštitu crpki hidrauličkog je kapaciteta  $0,2 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  i odvaja grubi otpad u prihvatni spremnik ( $3 - 5 \text{ m}^3$ ). Voda se transportira u **ulaznu crpnu stanicu** s instalirane dvije pužne pumpe kapaciteta  $0,12 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  i  $0,2 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  (slika 6 a). Iako se i samo postrojenje za pročišćavanje nalazi na niskoj točki kako bi primilo gravitacijski tok iz sustava za prikupljanje otpadne vode, otpadna voda se pužnim crpkama podiže na određeni nivo kako bi se osigurao gravitacijski tok kroz uređaj sve do ispusta UPOV-a. Otpadne vode iz Šećeranskog naselja priključene su u objekt crpne stanice. Otpadna voda dolazi na **automatsku finu rešetku (sito)** promjera rupica  $6 \text{ mm}$  (hidraulički kapacitet  $0,12 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ; instalirana snaga  $0,55 \text{ kW}$ ). Otpad s rešetke sakuplja se u kontejneru i s obzirom da ne sadrži štetne tvari odlaže se na deponiju. Nakon obrade na rešetki otpadna voda se gravitacijskim kanalom transportira na ulaz u **aerirani pjeskolov i mastolov** s horizontalnim protokom (slika 6 b). Odvajanje pijeska i masti pospješuju fini mjehurići zraka koji se upuhuju na dnu pjeskolova pomoću kompresora i aeratora. Pokretnim mostom zgrtača pijesak se sakuplja u ljevkastom dnu te se uronjenom pumpom izravno priključenom na most prebacuje u **klasirer pijeska** u kojem se odvaja od

vode, i zatim pužnim transportom dolazi do kontejnera (slika 6 c). Za uklanjanje masti ugrađen je transporter koji plivajuće tvari prebacuje u kontejner.



**Slika 6.** a) Ulazna crpna stanica s manjom i većom pužnom pumpom, b) aerirani pjeskolov - mastolov, c) separator pijeska (Anonymous, 2021)

Iz mastolova i pjeskolova otpadna voda otječe **kontrolno mjernim kanalom** (opremljen venturi mjeracem protoka i pH-vrijednosti) u kontaktni bazen iz kojeg odlazi u **bioeracijski spremnik** za pročišćavanje aktivnim muljem te nitrifikacijom i denitrifikacijom. Volumen spremnika je 2 400 m<sup>3</sup> (visina bazena iznosi 4 m, nivo vode u bazenu je 3,5 m) i ovalnog je tlocrtnog oblika, gdje se voda zadržava u kružnom toku (slika 7 a). Potreban kisik za održavanje metabolizma mikroorganizama u aktivnom mulju u aerobnom dijelu biološkog stupnja obrade unosi se u sustav upuhivanjem zraka pri dnu aeracijskih bazena. Bazen je opremljen sustavom podnih difuzora za fino mjehuričastu aeraciju i ima ugrađen mjerac otopljenog kisika. Difuzori su jednoliko raspodijeljeni po dnu bazna kako bi se spriječilo stvaranje mrtvih zona u aerobnom procesu. Procesna linija opremljena je sa dva radna niskotlačna kompresora (puhala) za dobavu velike količine zraka, plus jedno puhalo u *stand-by mode*-u, a svaki s pretvaračem frekvencije. Sekundarna (biološka) obrada je jednostupanjski postupak s aktivnim muljem (denitrifikacija - nitrifikacija) uz istovremenu stabilizaciju mulja. Voda je u bioeracijskom spremniku pomiješana s mikroorganizmima i suspendiranim tvarima



preostalim nakon mehaničkog pročišćavanja (slika 7 b). Otpadna voda se uvodi u dio bioaeracijskog spremnika u kojem se održava anoksično stanje. Između anoksičnog i aerobnog dijela spremnika postoji stalno kruženje vode: voda iz anoksičnog dijela utiče u aerobni dio, u kojem se obavlja postupak nitrifikacije, te se voda obogaćena nitratima vraća kružnim tokom vode u anoksični dio. U spremniku se cirkulirano strujanje uspostavlja pomoću instalirana dva potopljena propelerska mješala ( $2 \times 4,4 \text{ kW} = 8,8 \text{ kW}$ ) promjera 2 m s brzinom vrtnje  $40 \text{ o min}^{-1}$ . Potreban broj cijevnih aeratora (340) izračunat je prema potrebnoj količini zraka ( $2 \text{ } 231 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ) u tehnološkom procesu.



**Slika 7.** a) Sekundarna obrada s aeracijskim bazenom (gore) i sekundarnim taložnikom (dolje), b) ML (Anonymous, 2021)

Izdvajanje aktivnog mulja iz pročišćene vode otpadne vode vrši se u uzdužnom pravokutnom **naknadnom (sekundarnom) taložniku** volumena  $756 \text{ m}^3$  (slika 7 a). Otpadna voda ulazi u komoru unutar sekundarnog taložnika koja se ponaša kao Vauklazijanov preljev kako bi se osiguralo ravnomjerno hidrauličko opterećenje u svim uvjetima dotoka otpadnih voda. Zbog dugog vremena zadržavanja (3 - 4 h) i smirivanja toka, muljne naslage se deponiraju na dnu taložnika. Recirkulacija povratnog mulja vrši se **crpnom stanicom za povrat mulja** pomoću dvije pužne crpke kapaciteta  $110 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  ( $2 \times 3 \text{ kW} = 6 \text{ kW}$ ) koje vraćaju

mulj u bioeracijski spremnik. **Višak mulja** se vodi pomoću potopnih centrifugalnih crpki kapaciteta  $1,2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  na postrojenje za obradu mulja. Aerobno stabilizirani mulj se uvodi u zgušnjivač mulja promjera 8 m. U **zgušnjivaču stabiliziranog mulja** se odvaja višak nadmuljne vode ( $32,4 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ ) koji se vraća u bioeracijski bazen. Opremljen je kružnim zgrtačem - mješačem instaliranim na popriječnom statičnom mostu. Zgušnjavanjem se koncentracija mulja povećava na 5 %, te količina ugušćenog mulja u zgušnjivaču iznosi  $3,6 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ . Ekscentrična crpka odvodi mulj s dna zgušnjivača ( $18 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ ) na daljnju obradu strojnom dehidratacijom pomoću **automatskog centrifugalnog dekantera** (slika 8 a). Dehidrirani mulj ( $3,6 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ ) se transportira pužnim transporterom u kontejner za prihvata dehidriranog mulja. Koncentracija dehidriranog mulja je cca. 18 - 25 % suhe tvari. Filtrat s centrifuge (voda) odvodi se internom kanalizacijom na početak biološkog dijela uređaja. Dehidrirani mulj se zatvorenim transporterom vodi u kontejner volumena  $5 \text{ m}^3$ . Dehidrirani mulj privremeno se odlaže na deponiju u sklopu kompleksa za pročišćavanje otpadnih voda. **Odvodni cjevovod pročišćene otpadne vode** iz sekundarnog taložnika u prijemnik predviđen je sa završnom kontrolom izlaznih parametara uzimanjem uzoraka u „završnom oknu“.



**Slika 8.** a) Centrifugalni dekanter, b) recipijent (Anonymous, 2021)

### 3.1.2. Mjerene veličine i određivanje parametara

Interna kontrola sastava i kakvoće otpadne vode UPOV-a provodi se na dnevnoj bazi analitičkim metodama u laboratoriju smještenom u upravnoj zgradi pogona. Tu se provode fizikalne i kemijske analize sirove i pročišćene vode, analiza vode iz bioeracijskog bazena te analize aktivnog mulja (višak mulja, mulj nakon zgušnjivača, mulj nakon dehidratacije) (tablica 2). Službene analize pročišćene otpadne vode obavlja Vodovod Osijek d.o.o., RJ „EKO-laboratorij“. Analizirani parametri moraju biti sukladni Pravilniku o izmjenama i

dopunama Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda NN 43/4 NN 03/16 i NN 26/20 (tablica 3). Trenutačni uzorci uzorkuju se automatski i ručno. Uređajem se upravlja i nadzire rad pomoću računalnog sustava SCADA (engl. *Supervisory Control and Data Acquisition*) iz upravne zgrade.

**Tablica 2.** Mjerene veličine sa pripadajućim mjernim jedinicama koje se analiziraju na uređaju za obradu otpadnih voda grada Belog Manastira

Mjerena veličina	Mjerna jedinica	Korištena oznaka pri modeliranju		
		U sirovoj otpadnoj vodi	U reaktoru	U obrađenoj otpadnoj vodi
pH		pH <sub>ul</sub>	pH <sub>R</sub>	pH <sub>iz</sub>
Temperatura	°C	T <sub>ul</sub>	T <sub>R</sub>	T <sub>iz</sub>
Koncentracija otopljenog kisika	mg L <sup>-1</sup>	DO <sub>ul</sub>	DO <sub>R</sub>	DO <sub>iz</sub>
Kemijska potrošnja kisika	mg L <sup>-1</sup>	KPK <sub>ul</sub>		KPK <sub>iz</sub>
Biološka potrošnja kisika	mg L <sup>-1</sup>	BPK <sub>5ul</sub>		BPK <sub>5iz</sub>
Volumen aktivnog mulja	mL L <sup>-1</sup>		V <sub>a.m.</sub>	
Ukupna suspendirana tvar u sirovoj otpadnoj vodi	mg L <sup>-1</sup>			
Ukupna suspendirana tvar u obrađenoj otpadnoj vodi	mg L <sup>-1</sup>			
Ukupna suha tvar ML	%			
Ukupna suha tvar viška mulja	%			
Ukupna suha tvar mulja nakon zgušnjivača	%			
Ukupna suha tvar mulja nakon dehidratacije	%			

**Tablica 3.** Granične vrijednosti emisija komunalnih otpadnih voda pročišćenih na uređaju drugog stupnja (II) pročišćavanja (prema Pravilniku, 2020)

Pokazatelj	Granična vrijednost
Ukupne suspendirane tvari TSS	35 mg L <sup>-1</sup>
Biokemijska potrošnja kisika BPK <sub>5</sub> (20 °C) bez nitrifikacije	25 mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>
Kemijska potrošnja kisika KPK <sub>Cr</sub>	125 mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>

### *3.1.2.1. Određivanje temperature i pH-vrijednosti*

pH-vrijednost nije izravni pokazatelj onečišćenja otpadne vode ali može ukazati na odstupanja od uobičajene kakvoće čiste vode. Vrijednost pH može se brzo mijenjati kao rezultat kemijskih, fizikalnih ili bioloških reakcija u uzorku vode, te određivanje treba obaviti u što kraćem roku, a najkasnije 24 sata nakon uzimanja uzorka. Mjerenje se provodi trenutno i jednostavno pomoću više-parametarskog laboratorijskog mjernog instrumenta s digitalnim očitavanjem. Elektroda se uroni u uzorak i nakon zvučnog signala koji ukazuje na ustaljenu vrijednost, na zaslonu se očitaju izmjerene vrijednosti za pH (mjerenje pH u cijelom području vrijednosti s rezolucijom 0,01), temperaturu (uređaj razlikuje temperaturne promjene od 0,1 °C) i elektrovodljivost. Baždarenje uređaja provodi se jednom mjesečno sa puferima pH-vrijednosti 4,7 i 10.

### *3.1.2.2. Određivanje koncentracije otopljenog kisika*

Metoda je primjenjiva za mjerenje otopljenog kisika u prirodnim, otpadnim i slanim vodama. Mjerenje se izvodi na način da se osjetljiva membranska kisikova elektroda uroni u uzorak i nakon nekog vremena na zaslonu se očitava izmjerena vrijednost koncentracije otopljenog kisika. Rezultat se izražava u mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>.

### *3.1.2.3. Određivanje ukupne suhe tvari*

Ukupna suha tvar određivana je u uzorcima: (1) miješane tekućine u aeracijskom bazenu, (2) nakon sekundarnog taložnika (višak mulja), (3) mulja nakon zgušnjivača i (4) mulja nakon dehidracije. Mjerenja su provedena u uređaju tzv. analizatoru vlage na način da se u prethodno tarirani aluminijski lončić ulilo minimalno 5 g uzorka mulja te se nakon zvučnog signala očitava izmjerena vrijednost suhe tvari u %.

### *3.1.2.4. Određivanje ukupne suspendirane tvari (TSS)*

Čvrsta faza može biti organskog ili anorganskog podrijetla, može lebdjeti, plivati ili se taložiti (sedimentirati). Ukupna suspendirana tvar je količina u vodi sadržane čvrste faze koja se izdvaja filtriranjem. Određuje se vaganjem nakon sušenja pri temperaturi od 105 °C do konstantne mase. Suspendirana tvar određena je u reprezentativnom volumenu uzorka ulazne i izlazne otpadne vode iz uređaja za pročišćavanje i izražava u mg L<sup>-1</sup>. Prvo se važe standardni membranski filter od staklenih vlakana (90 mm, veličina pore 0,45 μm). Filtar se stavi u vakumski ili tlačni uređaja za filtraciju (Buchnerov lijevak) i navlaži destiliranom vodom. Odmjeri se 500 mL dobro izmiješanog uzorka i filtrira preko prethodno izvaganog filtra. Filter papir i ostatak koji je na njemu zadržan suši se 2 sata u sušioniku na 105 °C. Filtar se ohladi na

sobnu temperaturu u eksikatoru i važe se. Povećanje težine filtera predstavlja TSS ( $\text{mg L}^{-1}$ ) i računa se prema izrazu:

$$TSS = \frac{(A-B)}{V} \quad [1]$$

A – zbroj mase filter papira i mase profiltriranog uzorka (mg)

B – masa filtra prije filtracije (mg)

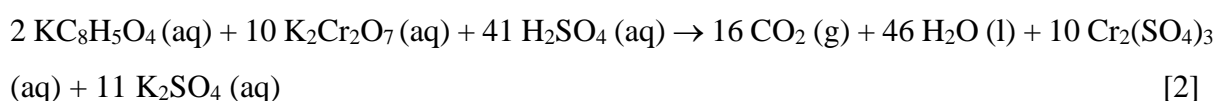
V – volumen uzorka (L)

#### 3.1.2.5. *Određivanje volumena istaloženog mulja*

Volumen istaloženog mulja biološke suspenzije koristan je u rutinskom praćenju bioloških procesa. Za kontrolu postrojenja s aktivnim muljem, 30-minutni volumen taloženog mulja koristi se za određivanje povratnog protoka mulja i viška mulja. Mjerenje se provodi u menzuri na način da se u menzuru ulije 1 000 mL otpadne vode iz bioeracijskog bazena i pusti da se mulj taloži 30 min nakon čega se očita izmjerena vrijednost istaloženog mulja u  $\text{mL L}^{-1}$ .

#### 3.1.2.6. *Određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK)*

Kemijska potrošnja kisika (KPK) je količina utrošenog jakog oksidansa potrebna da se pod određenim uvjetima oksidiraju otopljene i suspendirane organske i anorganske tvari prisutne u otpadnoj vodi, a izražava se ekvivalentnom masenom koncentracijom kisika ( $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$ ). Postupak spektrofotometrijskog određivanja kemijske potrošnje kisika u otpadnoj vodi temelji se na reakciji oksidacije oksidabilnih tvari u uzorku kalijevim bikromatom ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) na povišenoj temperaturi u sumporno kiselom mediju ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) uz srebrov sulfat ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) kao katalizator. Bikromatni ion ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) je oksidans u ovoj metodi zbog svojih jedinstvenih kemijskih svojstava. 2 mL homogeniziranog uzorka (izlaz, ulaz) stavi se u kivetu s test reagensom, začepi i dobro promućka. Nakon toga kivete se ostavljaju u DRB (engl. *Digital Reactor Block*) kroz 2 sata pri  $150^\circ\text{C}$ . Sadržaj u kivetama se hladi na sobnu temperaturu i spektrofotometrijski se mjeri intenzitet zelene boje (apsorbancija) uslijed reduciranog kromnog iona ( $\text{Cr}^{3+}$ ) nastalog prema jednadžbi 2.  $\text{Cr}^{3+}$  apsorbira na valnoj duljini od 620 nm i rezultirajuća apsorbanca je proporcionalna je utrošenoj koncentraciji kisika. Koncentracija nepoznatog uzorka računa se iz baždarnog pravca ovisnosti apsorbancaje o koncentraciji KPK ( $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$ ). Baždarni pravac radi se pomoću otopine kalijevog hidrogenftalata kao standarda.





### 3.1.2.7. Određivanje biokemijske potrošnje kisika (BPK<sub>5</sub>)

Biokemijska potrošnja kisika je masena koncentracija otopljenog kisika utrošena za biološku oksidaciju organskih tvari u vodi pri određenim uvjetima (tijekom 5 dana pri 20 °C). Mjerenje BPK<sub>5</sub> provod se manometarskom metodom respirometrijskim mjernim sustavom OxiTop (vakuumska boca s digitalnim čepom) u inkubatoru pri konstantnoj temperaturi od 20 °C kroz 5 dana. Volumen uzorka se određuje prema očekivanom mjernom području BPK<sub>5</sub> obično priloženom uz upute za uporabu OxiTop sustava. Minimalna priprema uzorka otpadne vode (ulaz, izlaz) uključuje kontrolu pH-vrijednosti koja treba biti između 6,5 i 7,5. Ukoliko je pH otpadne vode prenizak moguće ga je povisiti dodatkom 1 mol L<sup>-1</sup> otopine NaOH, a ukoliko je pH otopine previsok moguće ga je sniziti dodatkom 0,5 mol L<sup>-1</sup> otopinom sulfatne kiseline. Također, uzorak je nekad potrebno filtrirati ili homogenizirati. Uvijek se preporučuje dodati sredstva za inhibiciju nitrifikacije, a ukoliko se očekuju vrijednosti manje od 40 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> i kada se ispituju vode na izlazu UPOV-a, dodavanje ovog sredstva je obavezno. Ukoliko se temperatura uzorka mijenja unutar zatvorenog sustava, OxiTop senzor će odgoditi mjerenje do stabilizacije tlaka odnosno temperature. Promjena temperature za 1 - 1,5 °C može uzrokovati grešku od 5 do 10 %. Mjerenje započinje kada temperatura postane konstantna i odvija se uz stalno miješanje u termostatiranom ormariću. Princip metode je mjerenje nastale razlike tlaka u zatvorenom sustavu (boci sa određenim poznatim volumenom uzorka otpadne vode). Navedena razlika tlaka nastaje aktivnošću mikroorganizama, odnosno njihovom razgradnjom organske tvari uz trošenje prisutnog kisika otopljenog u vodi i otpuštanje CO<sub>2</sub>. Ugljikov dioksid se uklanja dodatkom granula NaOH i alitiouree za sprječavanje nitrifikacije i stvara se vakuum. Elektronski senzor s mikroprocesorom mjeri pad tlaka unutar boce i rezultat izražen u mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> očitava se direktno sa zaslona na čepu OxiTop boce (slika 9).



**Slika 9.** Set od 12 OxiTop boca s pripadajućim senzorima, elektromagnetskom miješalicom i termostatom radi osiguravanja konstantne temperature tijekom određivanja (Perić, 2012)



### 3.1.3. Izrada baze podataka

Za analizu procesa poslužio je zapis o mjerenjima parametara navedenih u tablici 2, u razdoblju od 1. siječnja 2016. do 31. prosinca 2019. i od 1. siječnja 2021 do 5. studenog 2021. Parametri su određivani svakim radnim danom, što daje približno 250 skupova podataka godišnje, ali se pristupilo dodatnom pročišćavanju baze. Uklonjeni su nepotpuni skupovi podataka i podatci za koje je utvrđeno da sadrže grube pogreške koje su nastale prilikom mjerenja ili manipulacije podacima. Nadalje, budući da se 6 parametara određivalo periodički (TSS na ulazi i izlazu, % s.tv. u aeracijskom bazenu, višak mulja, mulj nakon zgušnjivača, i mulj nakon dehidratacije), smanjen je broj varijabli sa 20 na 14 kako bi se dobili cjelokupni podaci za sve mjerene parametre u svakom pojedinom skupu podataka. Na taj je način stvorena baza sa ukupno 1 149 skupa podataka od po 14 varijabli.

Od preostalih 14 varijabli u bazi podataka, određeno je koje će biti zavisne varijable u modelima. Nazivi nezavisna varijabla i zavisna varijabla dolaze iz statistike i izražavaju pretpostavku modela da izlazna varijabla ovisi o ulaznim varijablama, dok ulazne ne ovise o izlaznim. Naziv nezavisne varijable ne znači da su ulazne varijable međusobno nezavisne; naprotiv, ulazne varijable u stvarnim primjenama često su u određenoj mjeri međuovisne (Šnajder, 2017). Zavisna varijabla u modelu je ona varijabla čiju dinamiku se želi objasniti i predvidjeti modelom. S obzirom da je otpadna voda koja se obrađuje na uređaju većinom porijeklom iz kućanstava i prehrambene industrije, u njoj prevladavaju organska onečišćenja koja se kvantitativno izražavaju mjerenjem vrijednosti kemijske potrošnje kisika (KPK) i biokemijske potrošnje kisika (BPK<sub>5</sub>). To su bitne promatrane izlazne veličine koje najbolje ukazuju na uspješnost procesa pročišćavanja otpadne vode i zakonski su zadane njihove granične vrijednosti kao pokazatelji kvalitete efluenta. Zato su kao zavisne varijable u pojedinim modelima odabrane varijable KPK<sub>iz</sub> i BPK<sub>5iz</sub>. Statističkim analizama i modeliranjem želi se promatrati i utvrditi zavisnost izlaznih veličina (zavisne varijable KPK<sub>iz</sub> i BPK<sub>5iz</sub>) o ostalih 13 nezavisnih varijabli. S obzirom da je protok i sastav sirove otpadne vode promjenjiv i nestalan, cilj je modelom predvidjeti vrijednosti KPK<sub>iz</sub> i BPK<sub>5iz</sub> i prikladnim pravovremenim reagiranjem u realnom sustavu osigurati smanjenje izlaznih pokazatelja na prihvatljivu razinu. Za sve statističke analize i izradu modela korišten je računalni program Statistica ([www.StatSoft.com](http://www.StatSoft.com)) te za grafički prikaz rezultata i izračun pogreške modela korišten je Microsoft Excel.

Za opis pouzdanosti dobivenih rezultata tj. jesu li rezultati reprezentativni ili nisu, korištena je razina značajnosti ili signifikantnosti ( $p$ ). Što je  $p$ -vrijednost niža, to je veća

vjerojatnost da je opažena korelacija među varijablama u uzorku pouzdan pokazatelj njihove korelacije u stvarnom sustavu. Prema tome, cilj je što niža  $p$ -vrijednost čime bi se utvrdila što manja šansa da je statistički odnos promatranih varijabli nastao slučajno. U svim provedenim statističkim analizama vezanim za industrijske procese, graničnom vrijednošću za pouzdanost rezultata smatra se razina signifikantnosti  $p \leq 0,05$  %. To označava mogućnost greške od maksimalno 5 % i mogućnost od minimalno 95 % da je pronađeni odnos između varijabli reprezentativan za cijeli osnovni skup.

Mjera za ocjenjivanje točnosti modela te za njihovu međusobnu usporedbu je determinacijski koeficijent ( $R^2$ ) koji je kvadrat regresijskog koeficijenta ( $R$ ). On ukazuje na omjer modelom opisanih varijacija u odnosu na ukupne varijacije podataka i time pokazuje koliko je slaganje između vrijednosti izračunatih modelom i izmjerenih vrijednosti. Vrijednost koeficijenta determinacije kreće se u intervalu  $0 \leq R^2 \leq 1$ . Regresijski model reprezentativniji je ako je ovaj pokazatelj bliži 1. Teorijska granica reprezentativnosti modela je 0,9. U praksi je ponekad vrlo teško pronaći varijablu koja dobro objašnjava ovisnu pojavu pa se ta granica reprezentativnosti spušta i do 0,6. Računa se prema jednadžbama:

$$R^2 = 1 - \frac{SSE}{SST} \quad [3]$$

$$SST = SSE + SSR \quad [4]$$

$$SSE = \sum_{i=1}^{2n} (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad [5]$$

$$SSR = \sum_{i=1}^{2n} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2 \quad [6]$$

$SSE$  – engl. *sum of squared errors*: suma kvadratnih odstupanja modelom predviđenih vrijednosti od pripadajućih eksperimentalno utvrđenih vrijednosti promatrane zavisne varijable  $y$

$SSR$  – engl. *sum of squared residuals*: suma kvadratnih odstupanja modelom predviđenih vrijednosti od srednje vrijednosti eksperimentalno utvrđenih vrijednosti zavisne varijable  $y$

$SST$  – engl. *total sum of squares*: ukupna suma svih kvadratnih odstupanja

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

$\bar{y}_i$  – srednja vrijednost eksperimentalno utvrđenih vrijednosti promatrane zavisne varijable  $y$

## 3.2. METODE

### 3.2.1. Korelacijska matrica

Osnova za istraživanje opće linearne ovisnosti zavisnih varijabli  $KPK_{iz}$  i  $BPK_{5iz}$  o ostalim nezavisnim varijablama jest korelacijska matrica kojom se identificiraju skupine povezanih varijabli. U dijagonali korelacijske matrice su varijance varijabli, a izvan dijagonalni elementi su koeficijenti jednostavne linearne korelacije svakog para varijabli. Korelacijska matrica je simetrična što znači da se koeficijent korelacije između svake dvije varijable nalazi i s gornje i s donje strane glavne dijagonale. Ti koeficijenti zovu se Pearsonovi koeficijenti korelacije ( $R$ ) i mjere stupanj jakosti i smjer linearne zavisnosti. Pearsonovi koeficijenti u korelacijskoj matrici poprimaju različite vrijednosti i različiti su po predznaku. Uvijek je  $-1 \leq R \leq 1$ . Što je vrijednost  $|R|$  bliže 1, stupanj jakosti korelacije je veći, a kada je  $R = 0$ , ne postoji linearna korelacija među ispitivanim varijablama. Računa se prema formuli (7):

$$R = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_x \sigma_y} = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i y_i - \bar{x} \bar{y}}{\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad [7]$$

$\sigma_{xy}$  – kovarijanca

$\sigma_x, \sigma_y$  – standardna devijacija varijable  $x$  i  $y$

$n$  – broj varijabli

### 3.2.2. Viševarijantni linearni model (MLR)

Viševarijantnim linearnim modelom analitički se izražava statistička povezanost jedne zavisne varijable ( $y$ ) i više nezavisnih varijabli ( $x_1, x_2, \dots, x_n$ ). Viševarijantni linearni model je osnovna metoda za ispitivanje utjecaja većeg broja varijabli na ishod procesa. Analizom se dolazi do zaključka ovisi li veličina  $y$  značajno o više varijabli ( $x_1, x_2, \dots, x_n$ ) i dobiva se kvantitativna mjera tog utjecaja, kao i relativna važnost svake od varijabli u odnosu na druge. Postoji li korelacija, promjene nezavisnih varijabli odražavaju se na promjenu zavisne varijable tj. ishoda. Regresijski koeficijent pokazuje za koliko se u prosjeku mijenja vrijednost zavisne varijable  $y$  za jediničnu promjenu vrijednosti nezavisne varijable  $x$ . Opći prikaz jednadžbe viševarijantnog linearnog matematičkog modela je:

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \quad [8]$$

$$y = B_0 + B_1 \cdot x_1 + B_2 \cdot x_2 + \dots + B_n \cdot x_n \quad [9]$$

$B_0$  – odsječak na y-osi

$n$  – broj nezavisnih varijabli

$B_1, B_2, \dots, B_n$  – regresijski koeficijenti pripadajućih nezavisnih varijabli

Za normalizirani viševarijantni linearni model jednadžba glasi:

$$y = \beta_1 \cdot x_1 + \beta_2 \cdot x_2 + \dots + \beta_n \cdot x_n \quad [10]$$

$\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$  – regresijski koeficijenti normaliziranog modela

Postupkom regresije modelirane su numeričke predikcijske izlazne vrijednosti na temelju numeričkih ulaznih vrijednosti. Glavni cilj regresijskih metoda je utvrditi kako izlazna varijabla ovisi o ulaznim varijablama: koje ulazne varijable moguće utječu na izlaznu varijablu i u kojoj mjeri (Pearsonov koeficijent), koliko pouzdano to možemo zaključiti (razina signifikantnosti) te koliko je, ukupno gledano, naš model uspješan u objašnjavanju ponašanja izlazne varijable kao funkcije ulaznih varijabli (koeficijent determinacije) (Šnajder, 2017). U ovom radu navedena metoda je upotrijebljena prvenstveno radi predviđanja: za zadane ulazne podatke, zanima nas što točnije odrediti pripadnu izlaznu vrijednost promatranih veličina  $KPK_{iz}$  i  $BPK_{Siz}$ . MLR izrađen je u svrhu ispitivanja moguće linearnosti procesa, a koeficijent determinacije  $R^2$  korišten je za ocjenu reprezentativnosti modela.

### 3.2.3. Model lokalne linearne regresije (PLR)

Kada podaci pokazuju nelinearni trend, moguće je podijeliti nezavisne varijable u zasebne intervale (lokalne grupe podataka kojima bi se mogla pripisati linearna funkcija) i modelirati svaki interval linearnom regresijom. Model lokalne linearne regresije (PLR) koristi se za opis nelinearnog procesa pomoću više linearnih funkcija u slučaju kada postoji jasna točka loma (engl. *breakpoint*) koja razgraničava dvije linearne funkcije. Aproksimacijom nelinearne funkcije linearnim funkcijama znatno je pojednostavljena izrada modela nelinearnih procesa. Metodom lokalne linearne regresije predviđa se zavisna varijabla na temelju više ulaznih nezavisnih varijabli. Metoda se bazira na dijeljenju zavisne varijable na intervale i procjeni linearnog modela za svaki od segmenata.

Za uzastopnu minimalizaciju odstupanja modela od eksperimentalno utvrđenih vrijednosti primjenjuje se približna Newtonova metoda (engl. *quasi Newton method*). Približna Newtonova metoda je metoda nelinearne procjene koja odgovara funkciji svakoj točki u svakom koraku izračunavanjem prve i druge derivacije s ciljem minimiziranja funkcije gubitka

koja će dovesti do optimizacije modela. Na taj su način određene vrijednosti  $KPK_{iz}$  i  $BPK_{5iz}$  (koja očituje točku loma  $y_0$ ) i veličine modela  $b$  koji ukazuju na jakost i prirodu utjecaja nezavisnih varijabli (Abouzari i sur., 2021; Tomas i sur., 2017).

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

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

pri čemu je

$y_0$  – vrijednost odabrane izlazne veličine koja predstavlja točku loma

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

PLR izrađen je uzimajući u obzir podatke zabilježene tijekom eksperimentalnih analiza UPOV-a Beli Manastir. Nezavisne varijable koje se uzimaju u obzir su sažete u tablici 2. Provedena je lokalna linearna regresija kako bi se generirao najbolji model i procijenjene su vrijednosti  $R^2$ .

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Analiza rada uređaja za obradu komunalnih otpadnih voda grada Belog Manastira kroz gotovo petogodišnje razdoblje provedena je primjenom metodologije modeliranja biotehnoloških procesa. Cilj svakog izrađenog modela je što vjerniji opis procesa i predviđanje kvalitete efluenta pri različitim uvjetima. Odabran je empirijski model za opis rada uređaja te su izrađeni modeli viševarijantne linearne regresije (MLR) i modeli lokalne linearne regresije (PLR), a kao izlazne varijable za predikciju odabrane su najznačajnije varijable koje pokazuju uspješnost rada uređaja. Oba modela izrađena su s različitim brojem nezavisnih varijabli, a kao zavisne varijable odabrane su KPK i BPK<sub>5</sub> na izlazu iz uređaja.

Navedeni empirijski modeli zasnovani su na pozamašnoj bazi podataka sastavljenoj od velikog broja skupova podataka, točnije 1 149. Svaki skup podataka iz baze podataka sastavljen je od 14 numeričkih vrijednosti pripadajućih mjenjenih parametara. Tijekom gotovo pet godina na uređaju u Belom Manastiru svakim radnim danom mjereno je 14 parametara koji su poslužili za izradu baze podataka: pH (ulaz, reaktor, izlaz), temperatura (ulaz, reaktor, izlaz), koncentracija otopljenog kisika (ulaz, reaktor, izlaz), kemijska potrošnja kisika (ulaz, izlaz), biološka potrošnja kisika (ulaz, izlaz), volumen aktivnog mulja (reaktor).

Za sve statističke analize i izradu modela korišten je računalni program Statistica. Međusoban odnos varijabli i njihova potencijalno značajna linearna povezanost ispitana je korelacijskom matricom pokazatelja onečišćenja i kvantificirana Pearsonovim koeficijentima u matrici, što je prikazano u potpoglavlju 4.1. Ovaj alat poslužio je za identificiranje nezavisnih varijabli o kojima zavisna varijabla nema značajnu linearnu ovisnost kako bi se ispitaio utjecaj smanjenja broja nezavisnih varijabli na točnost modela, što je dio potpoglavlja 4.2 i 4.3. Osim toga, regresijskom analizom utvrđeni su analitički izrazi povezanosti među varijablama, tj. jednadžbe modela iz kojih su izračunate modelom predviđene vrijednosti zavisnih varijabli. Primjer jednadžbi modela dan je jednadžbama 13 i 14 (str. 45 i 46). Za grafički prikaz rezultata i izračun pogreške modela korišten je Microsoft Excel. U ovom radu uslijed velikog broja skupova podataka i poradi preglednosti, linijskim dijagramima prikazana je podudarnost eksperimentalnih i modelom predviđenih vrijednosti zavisnih varijabli za modele s 13 nezavisnih varijabli. Što je model točniji, to je bolje slaganje linijski prikazanih vrijednosti. Raspršenim grafikonima prikazano je slaganje eksperimentalno određenih vrijednosti i modelom predviđenih vrijednosti za sve modele te je za svaki izrađeni model izračunata vrijednost  $R^2$  koja služi za ocjenu točnosti svakog pojedinog modela.

#### 4.1. IZRADA KOLERACIJSKE MATRICE

Empirijski modeli spadaju u skupinu *black-box* modela, temelje se na odnosu ulaznih i izlaznih varijabli i za njihovu izradu nije potrebno poznavanje procesa stoga je analiza i pročišćavanje baze podatka značajan korak pri izradi modela. Određivanje parametara provedbe procesa obrade na uređaju provodi se svakodnevno za 14 parametara koji su korišteni za izradu modela, a preostalih 6 parametara koji su određuju povremeno nisu sadržani u pročišćenoj bazi podataka. Također su u postupku pročišćavanja baze podataka uklonjeni svi parametri koji su ukazivali na grube pogreške u mjerenju. Ukupna pročišćena baza podataka za gotovo petogodišnje razdoblje za izradu oba modela sastojala se od 1 149 skupova podataka po 14 varijabli.

**Tablica 4.** Korelacijska matrica pokazatelja onečišćenja

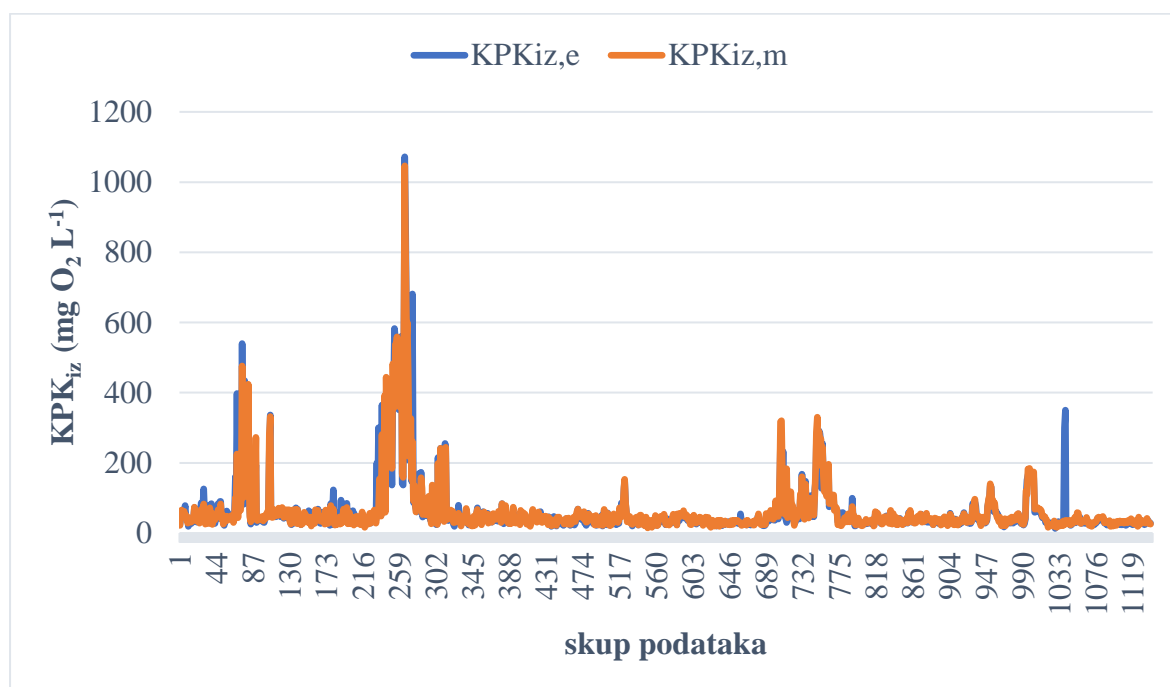
Variable	pH ul	pH R	pH iz	T ul	T R	T iz	DO ul	DO R	DO iz	KPK ul	KPK iz	BPK <sub>5</sub> ul	BPK <sub>5</sub> iz	V a.m.
pH ul	1.000000	0.647135	0.035706	0.042247	0.027156	0.032925	0.016143	0.095882	0.209701	-0.142531	-0.079028	-0.173899	-0.094686	-0.033875
pH R	0.647135	1.000000	0.052303	0.014219	0.020735	0.009024	-0.014863	0.163243	0.049722	0.065332	0.168048	0.044627	0.164929	0.056724
pH iz	0.035706	0.052303	1.000000	-0.025276	-0.037153	-0.043524	-0.002616	0.017954	0.060219	-0.004304	0.013513	-0.001345	0.023707	0.027659
T ul	0.042247	0.014219	-0.025276	1.000000	0.508354	0.507385	-0.034794	-0.193218	-0.079413	-0.024267	-0.143245	-0.022267	-0.160535	-0.327206
T R	0.027156	0.020735	-0.037153	0.508354	1.000000	0.981130	-0.060749	-0.351813	-0.160597	-0.013460	-0.252490	-0.003050	-0.288019	-0.552892
T iz	0.032925	0.009024	-0.043524	0.507385	0.981130	1.000000	-0.059696	-0.370435	-0.150145	-0.026259	-0.294773	-0.015449	-0.334267	-0.564606
DO ul	0.016143	-0.014863	-0.002616	-0.034794	-0.060749	-0.059696	1.000000	0.003415	0.004376	0.043656	0.003900	0.046621	0.004464	0.047638
DO R	0.095882	0.163243	0.017954	-0.193218	-0.351813	-0.370435	0.003415	1.000000	0.083271	-0.133210	0.222751	-0.164492	0.228658	0.144766
DO iz	0.209701	0.049722	0.060219	-0.079413	-0.160597	-0.150145	0.004376	0.083271	1.000000	-0.180805	-0.371918	-0.173972	-0.414088	0.011213
KPK ul	-0.142531	0.065332	-0.004304	-0.024267	-0.013460	-0.026259	0.043656	-0.133210	-0.180805	1.000000	0.193054	0.848319	0.209776	0.075933
KPK iz	-0.079028	0.168048	0.013513	-0.143245	-0.252490	-0.294773	0.003900	0.222751	-0.371918	0.193054	1.000000	0.186807	0.908978	0.291469
BPK <sub>5</sub> ul	-0.173899	0.044627	-0.001345	-0.022267	-0.003050	-0.015449	0.046621	-0.164492	-0.173972	0.848319	0.186807	1.000000	0.176115	0.070722
BPK <sub>5</sub> iz	-0.094686	0.164929	0.023707	-0.160535	-0.288019	-0.334267	0.004464	0.228658	-0.414088	0.209776	0.908978	0.176115	1.000000	0.323428
V a.m.	-0.033875	0.056724	0.027659	-0.327206	-0.552892	-0.564606	0.047638	0.144766	0.011213	0.075933	0.291469	0.070722	0.323428	1.000000

Prvi korak u analizi međusobnog odnosa promatranih varijabli je izrada korelacijske matrice. Korelacijska matrica, prikazana u tablici 4, predstavlja vrijednosti Pearsonovih koeficijenata (R) i pokazuje međusobni odnos svih promatranih varijabli odnosno parametara kakvoće otpadne vode na biološkom uređaju grada Belog Manastira. Postojanje značajnije linearne povezanosti među varijablama označeno je crvenom bojom. Iz prikazanih značajnih vrijednosti vidljivo je postojanje pozitivne ili negativne korelacije za pojedine promatrane parametre. Predznak koeficijenta ne upućuje na snagu korelacije nego na smjer korelacije koji je ili pozitivan ili negativan (Perišić i sur., 2012).

Značajnije korelacije mogu se uočiti kod nekoliko parametara prvenstveno KPK, BPK<sub>5</sub> te vrijednostima koncentracije otopljenog kisika i pH u reaktoru. Korelacije i jačina veze među varijablama korištena je za odabir varijabli pri izradi modela. S obzirom na činjenicu da se uspješnost rada uređaja promatra preko KPK i BPK<sub>5</sub> varijabli na izlazu iz uređaja, upravo ove varijable su odabrane kao zavisne varijable za izradu oba modela.

## 4.2. VIŠEVARIJANTNI LINEARNI MODEL (MLR)

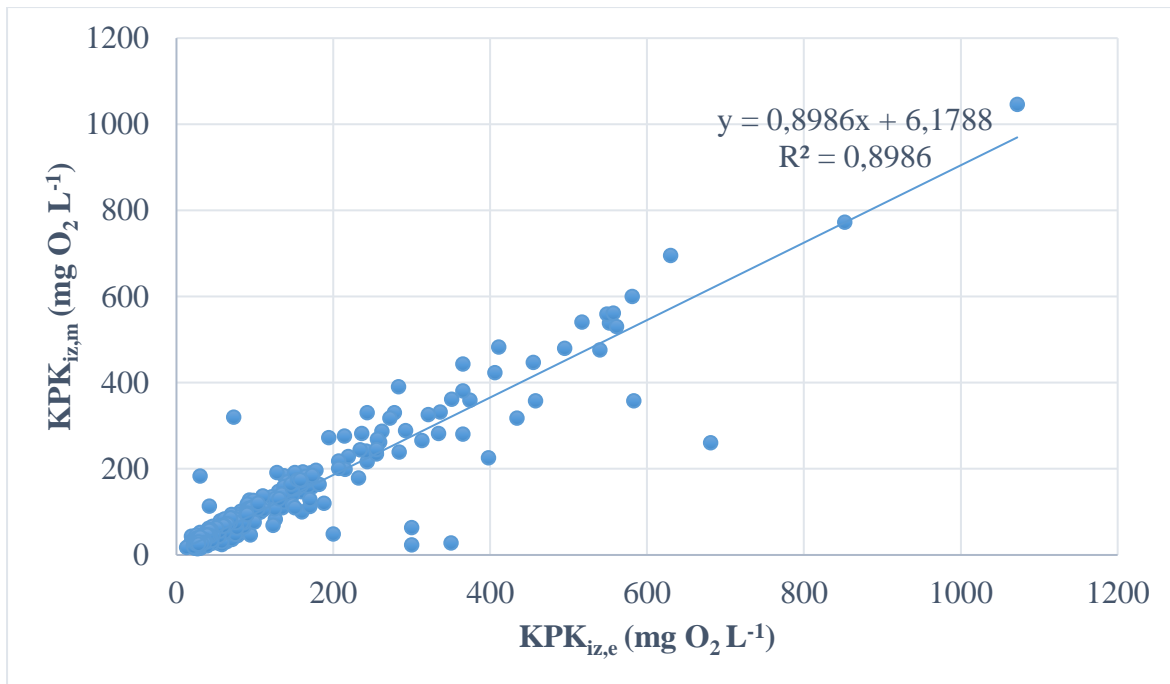
Pri izradi viševarijantnog linearnog modela kao zavisne varijable odabrane su KPK i BPK<sub>5</sub> na izlazu iz uređaja. Za modele s KPK<sub>iz</sub> kao zavisnom varijablom te modele s BPK<sub>5iz</sub> kao zavisnom varijablom broj nezavisnih varijabli uključenih u model postepeno je smanjivan na osnovi Pearsonovih koeficijenata (tablica 4), a modeli su izrađeni uz razinu signifikantnosti  $p \leq 0,05$ .



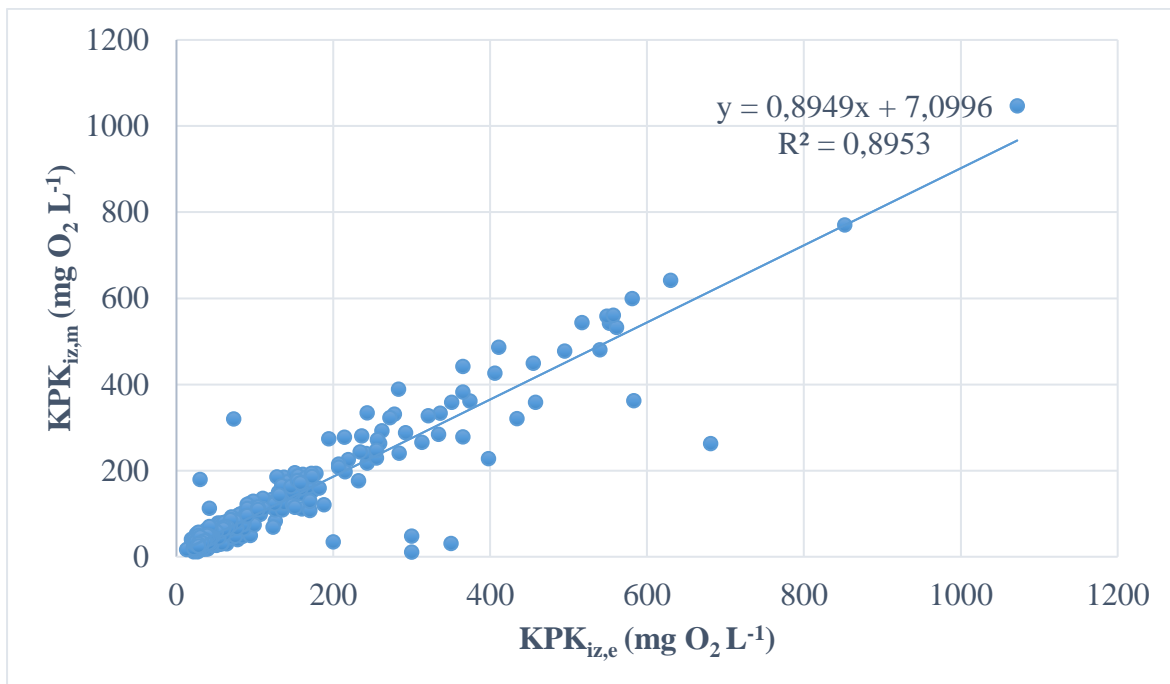
**Slika 10.** Linijski grafički prikaz KPK<sub>iz,m</sub> dobivenih MLR<sub>13</sub> modelom i eksperimentalno izmjerenih vrijednosti KPK<sub>iz,e</sub>

Izrađeni viševarijantni linearni model s 13 nezavisnih varijabli za predikciju KPK<sub>iz,m</sub> prikazan je linijskim grafičkim prikazom na kojem su rezultati modela uspoređeni s eksperimentalno dobivenim vrijednostima KPK<sub>iz,e</sub>. Rezultati su prikazani na slici 10. Slaganje modela s eksperimentalnim vrijednostima KPK<sub>iz</sub> iskazanih preko koeficijenta regresije  $R^2$  koji za MLR<sub>13</sub> model iznosi  $R^2 = 0,8986$  prikazano je na slici 11. Na slikama 12 i 13 prikazano je grafičko slaganje KPK<sub>iz,e</sub> i KPK<sub>iz,m</sub> za modele s 11 i 8 varijabli u kojem se vidi promjena regresijskog koeficijenta.

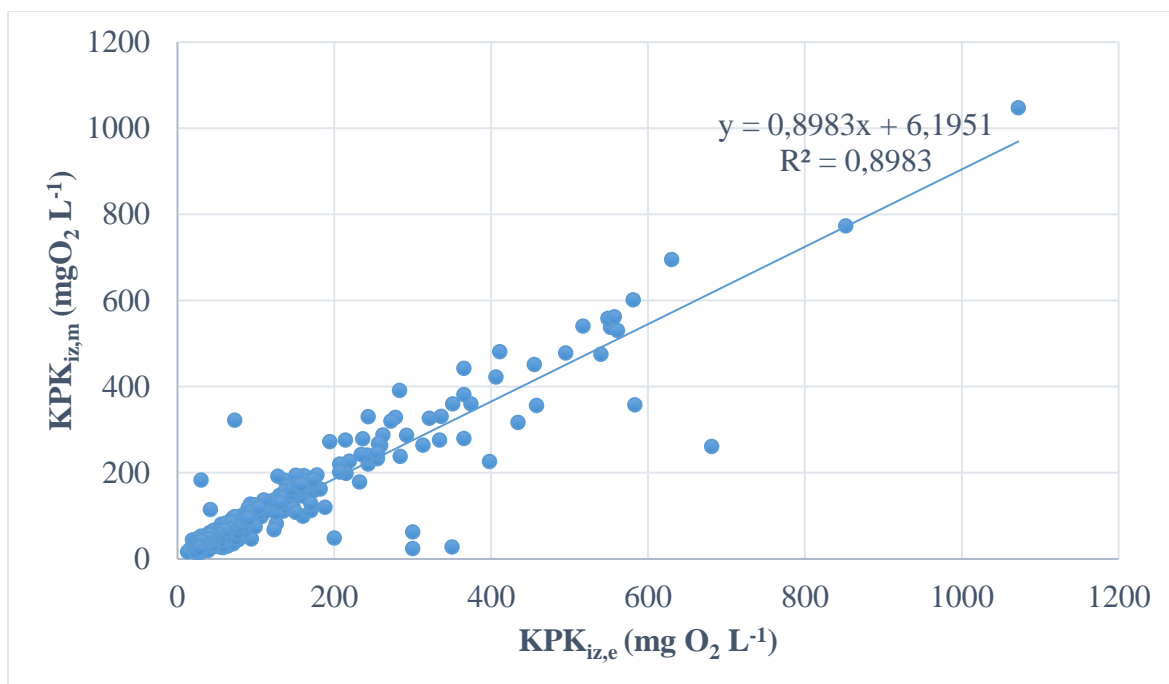




**Slika 11.** Grafički prikaz slaganja eksperimentalno određenih vrijednosti ( $KPK_{iz,e}$ ) i modelom predviđenih vrijednosti ( $KPK_{iz,m}$ ) za model  $MLR_{13}$



**Slika 12.** Grafički prikaz slaganja eksperimentalno određenih vrijednosti ( $KPK_{iz,e}$ ) i modelom predviđenih vrijednosti ( $KPK_{iz,m}$ ) za model  $MLR_{11}$



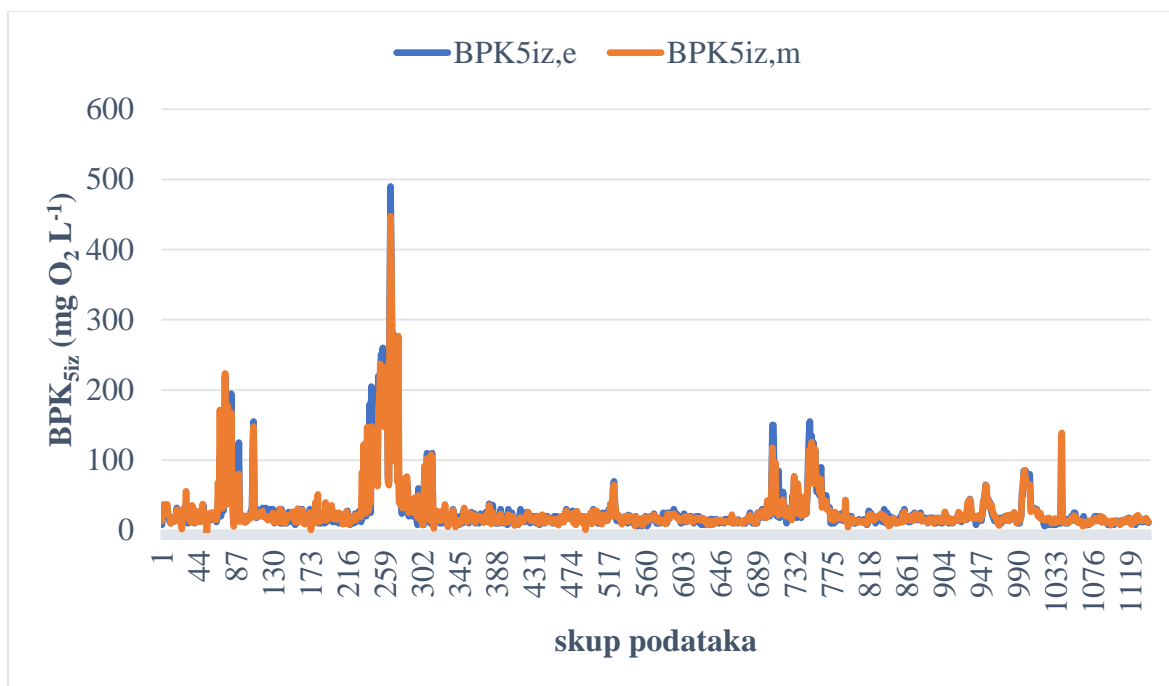
**Slika 13.** Grafički prikaz slaganja eksperimentalno određenih vrijednosti ( $KPK_{iz,e}$ ) i modelom predviđenih vrijednosti ( $KPK_{iz,m}$ ) za model  $MLR_8$

Rezultati smanjivanja nezavisnih varijabli pri izradi viševarijantnog modela za izlazne vrijednosti KPK te njihov pripadajući regresijski koeficijent prikazani su u tablici 5. Usporedbom regresijskih koeficijenata može se zaključiti da se točnost viševarijantnih linearnih modela za promatrani proces obrade ne mijenja značajno sa smanjivanjem broja varijabli ugrađenih u model.

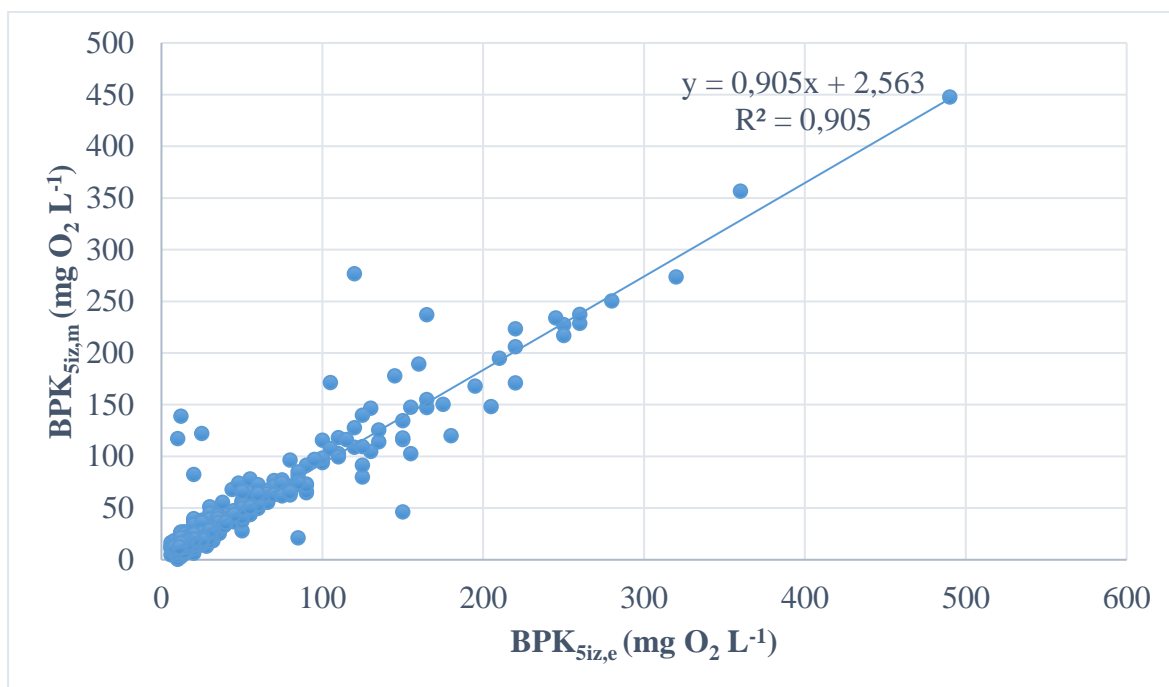
**Tablica 5.** Usporedba regresijskih koeficijenata za različiti broj nezavisnih varijabli

Model	$MLR_{13}$	$MLR_{11}$	$MLR_8$
$R^2$	0,8986	0,8953	0,8983

Iz iste baze podataka kao i za izradu modela  $MLR$  za zavisnu varijablu  $KPK_{iz}$ , uzimaju se podaci za izradu  $MLR$  modela za  $BPK_{5iz}$ . Smanjivanjem broja nezavisnih varijabli prema korelacijskoj matrici, dobiveni su modeli linearne regresije za 13, 11 i 8 nezavisnih varijabli. Za predikciju  $BPK_{5iz,m}$  izrađen je  $MLR$  model s 13 nezavisnih varijabli te su rezultati modela uspoređeni s eksperimentalno dobivenim izlaznim vrijednostima  $BPK_5$ . Linijska grafička usporedba prikazana je na slici 14. Slaganje modela s eksperimentalnim vrijednostima  $BPK_{5iz}$  iskazanih preko koeficijenta regresije  $R^2$  koji za  $MLR_{13}$  model iznosi  $R^2 = 0,905$  prikazano je na slici 15.

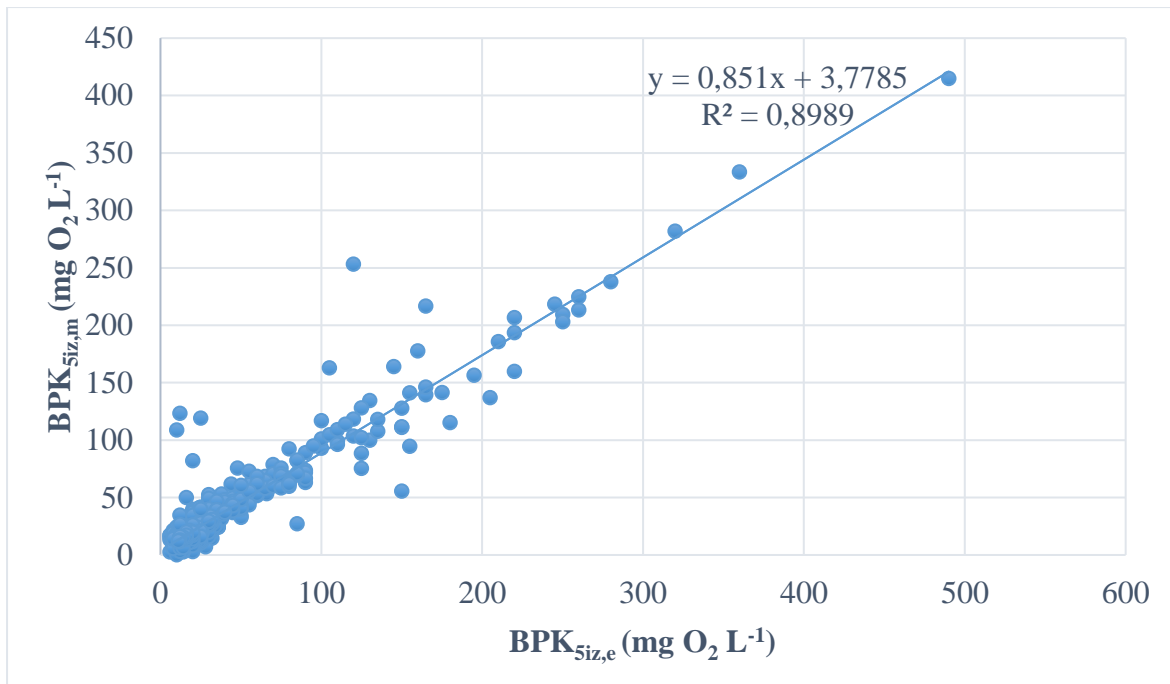


**Slika 14.** Linijski grafički prikaz  $BPK_{5iz}$  dobivenih  $MLR_{13}$  modelom i eksperimentalno izmjerenih vrijednosti  $BPK_{5iz}$

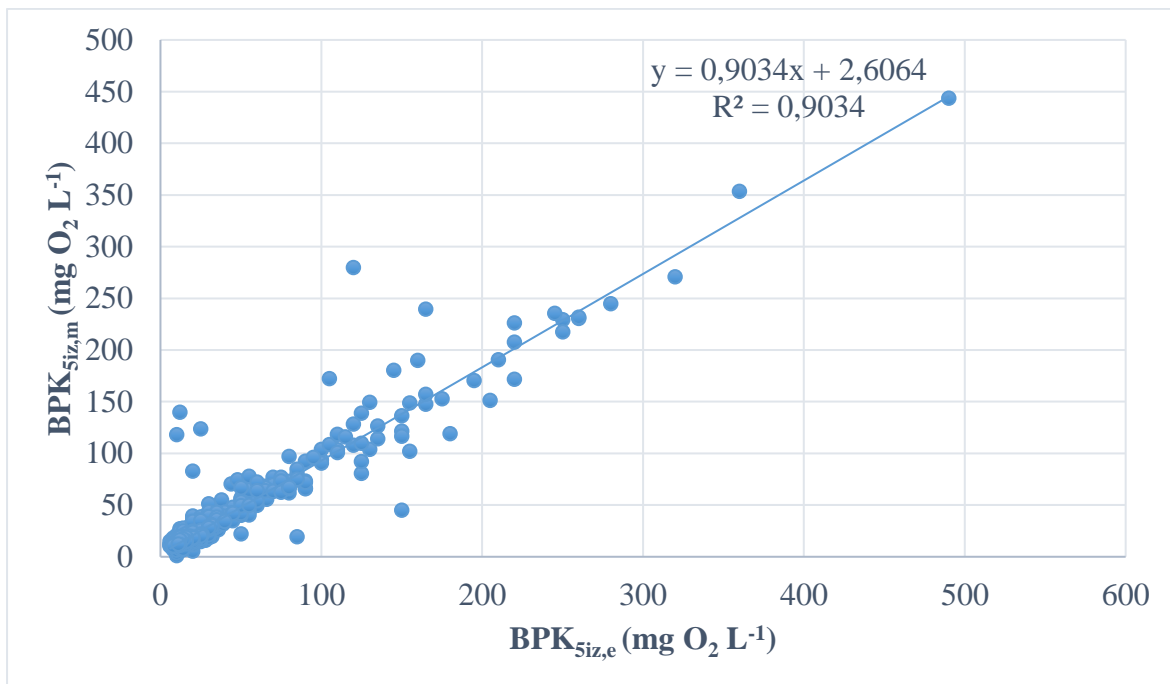


**Slika 15.** Grafički prikaz slaganja eksperimentalno određenih vrijednosti ( $BPK_{5iz,e}$ ) i modelom predviđenih vrijednosti ( $BPK_{5iz,m}$ ) za model  $MLR_{13}$

Regresijski koeficijent je promatran pri izradi modela s manjim brojem zavisnih varijabli te je grafički prikaz slaganja eksperimentalnih vrijednosti i modelom predviđenih vrijednosti za modele s 11 i 8 nezavisnih varijabli prikazan na slikama 16 i 17.



**Slika 16.** Grafički prikaz slaganja eksperimentalno određenih vrijednosti ( $BPK_{5iz,e}$ ) i modelom predviđenih vrijednosti ( $BPK_{5iz,m}$ ) za model  $MLR_{11}$



**Slika 17.** Grafički prikaz slaganja eksperimentalno određenih vrijednosti ( $BPK_{5iz,e}$ ) i modelom predviđenih vrijednosti ( $BPK_{5iz,m}$ ) za model  $MLR_8$

Vrijednosti regresijskog koeficijenta za pojedini model s različitim brojem nezavisnih varijabli prikazane su u tablici 6. Iz dobivenih rezultata uočava se sličan trend kao kod modela

za određivanje izlazne KPK vrijednosti - smanjivanjem broja varijabli za izradu modela točnost modela ne mijenja se značajno.

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

Model	MLR <sub>13</sub>	MLR <sub>11</sub>	MLR <sub>8</sub>
R <sup>2</sup>	0,9050	0,8989	0,9034

Primjenom viševarijantnog linearnog modela (MLR) aproksimiraju se 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 i iz rezultata je vidljivo da se unatoč tome može opisati i linearnim modelom, ali ima prostora za poboljšanja. 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.

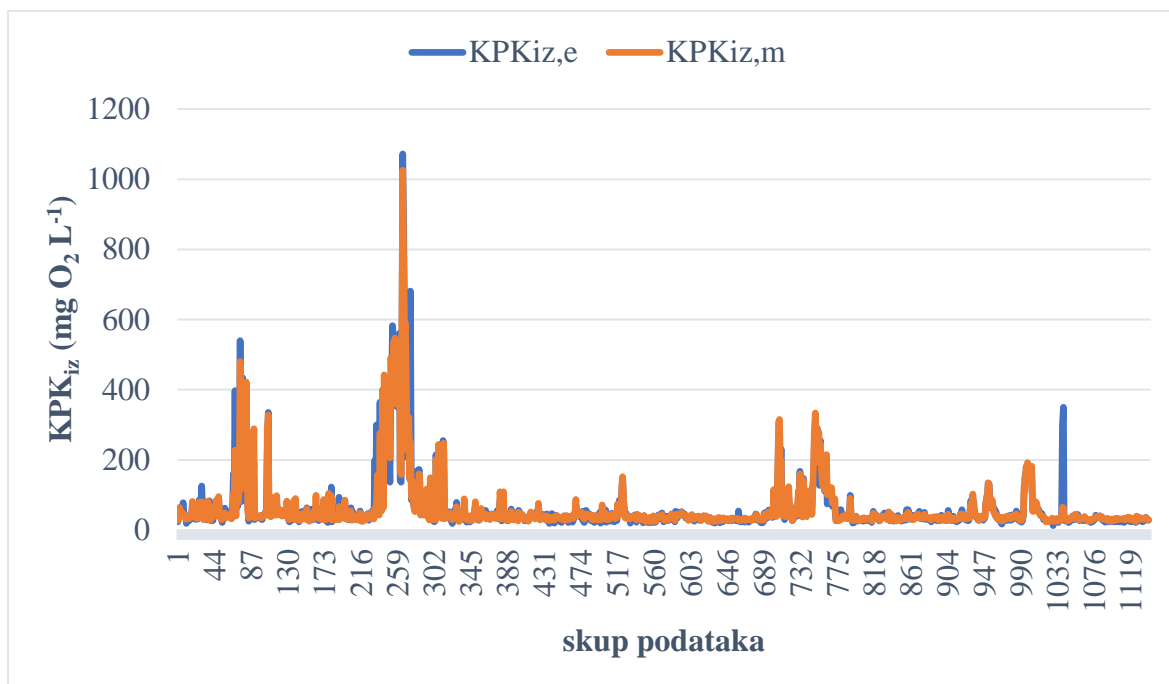
Najveći broj nezavisnih varijabli koji se može koristiti za izradu modela je 13 i izradom grafova prikazanih na slikama 11 i 15 utvrdilo se da je R<sup>2</sup> jednak 0,8986 u slučaju zavisne izlazne varijable KPK<sub>iz</sub>, a 0,905 u slučaju izlazne varijable BPK<sub>5iz</sub>. Cilj smanjivanja broja 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, pa su u svrhu izrade modela s manjim brojem varijabli izuzimane redom nezavisne varijable pH<sub>ul</sub>, T<sub>ul</sub>, DO<sub>ul</sub>, pH<sub>iz</sub> i T<sub>iz</sub>. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da je 13 nezavisnih varijabli za izradu modela optimalan broj i za predikciju KPK<sub>iz</sub> i BPK<sub>5iz</sub>.

### 4.3. MODEL LOKALNE LINEARNE REGRESIJE (PLR)

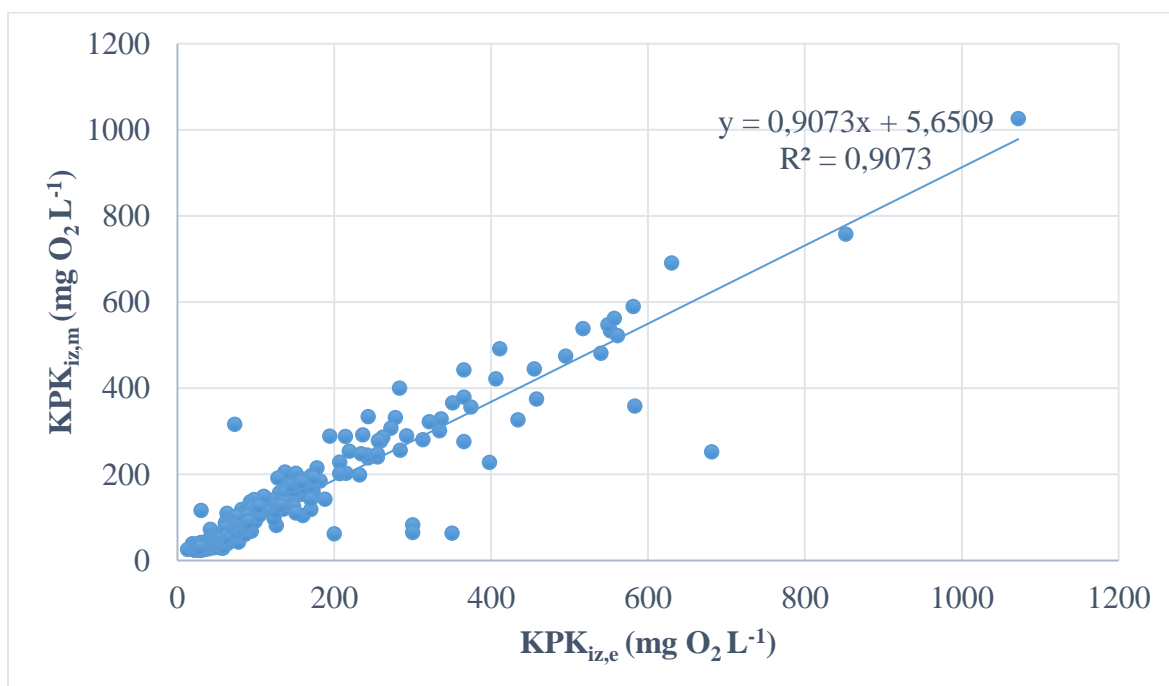
Izrada modela djelomične linearne regresije (PLR) provedena je na isti način kao i kod MLR modela. Postupnim isključivanjem nezavisnih varijabli na temelju Pearsonovih koeficijenata (tablica 4) izrađeni su PLR modeli s različitim brojem nezavisnih varijabli, a kao zavisne varijable odabrane su KPK<sub>iz</sub> i BPK<sub>5iz</sub>.

Linijski grafički prikaz na slici 18 prikazuje rezultat modela uspoređen s eksperimentalno dobivenim vrijednostima KPK<sub>iz</sub> za PLR model s 13 nezavisnih varijabli.

Vrijednosti dobivene modelom PLR<sub>13</sub> uspoređene su sa eksperimentalnim vrijednostima  $KPK_{iz}$  pri čemu koeficijent regresije iznosi 0,9073.

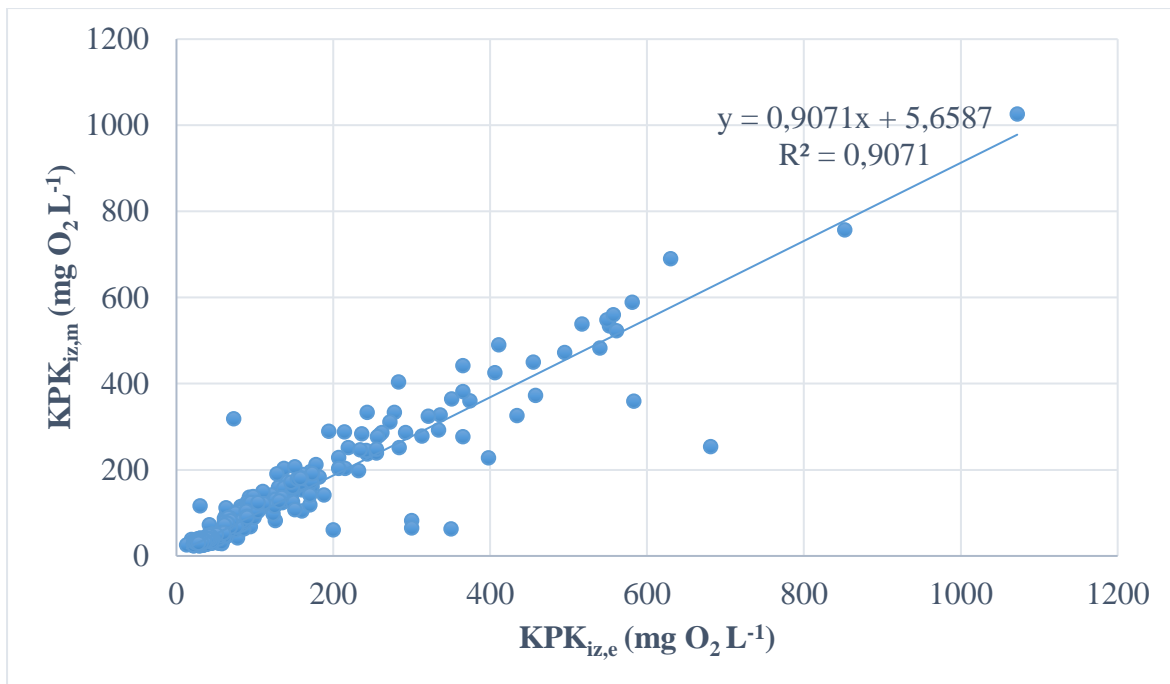


**Slika 18.** Linijski grafički prikaz  $KPK_{iz}$  dobivenih PLR<sub>13</sub> modelom i eksperimentalno izmjerenih vrijednosti  $KPK_{iz}$

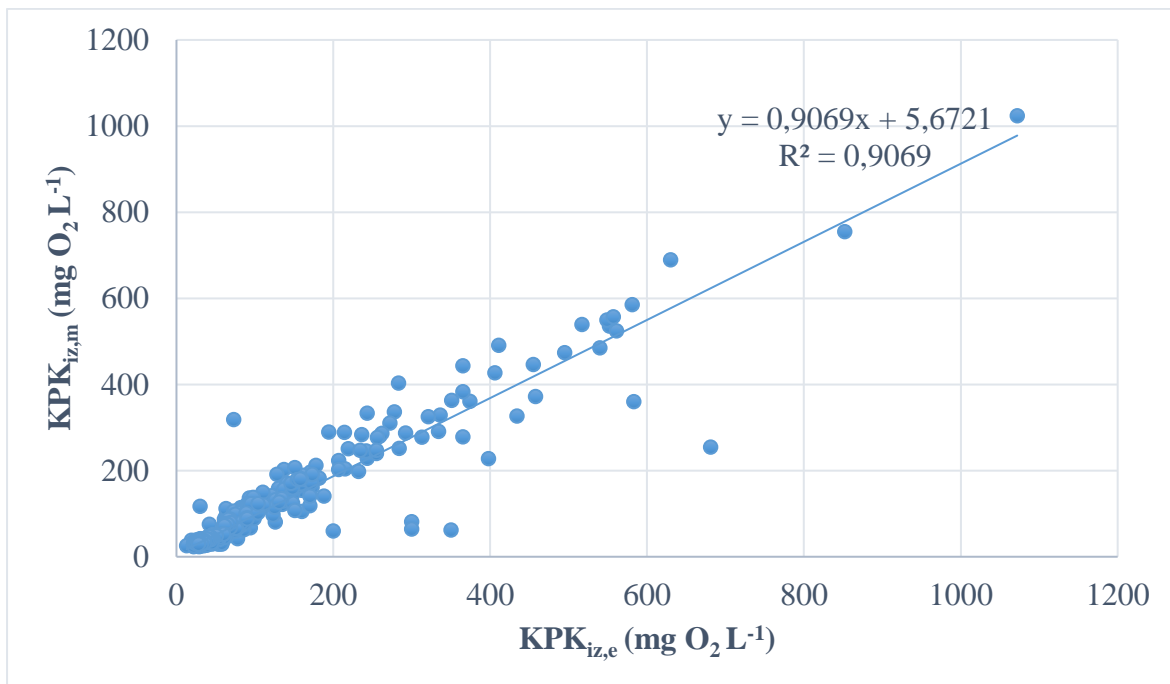


**Slika 19.** Grafički prikaz slaganja eksperimentalno određenih vrijednosti ( $KPK_{iz,e}$ ) i modelom predviđenih vrijednosti ( $KPK_{iz,m}$ ) za model PLR<sub>13</sub>

Kao i kod MLR modela tako se i prilikom izrade PLR modela smanjivao broj zavisnih varijabli i tako su dobiveni modeli s 13, 11 i 8 zavisnih varijabli. Na slikama 20 i 21 prikazano je grafičko slaganje  $KPK_{iz,e}$  i  $KPK_{iz,m}$  za modele s 11 i 8 varijabli.



**Slika 20.** Grafički prikaz slaganja eksperimentalno određenih vrijednosti ( $KPK_{iz,e}$ ) i modelom predviđenih vrijednosti ( $KPK_{iz,m}$ ) za model  $PLR_{11}$



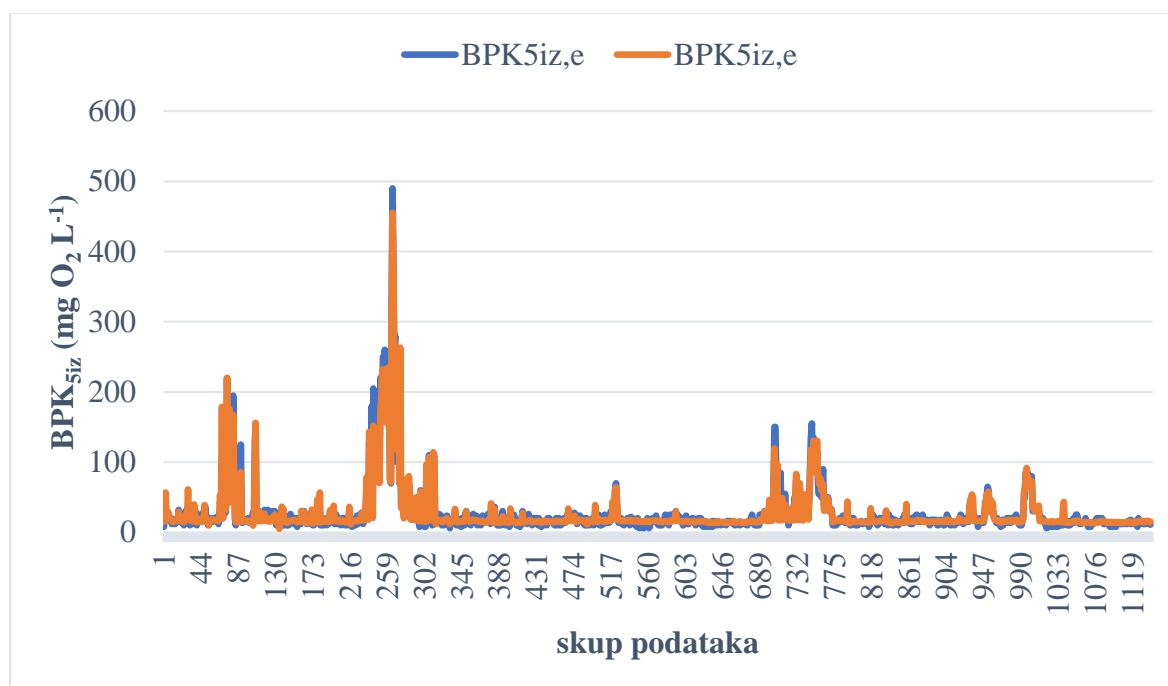
**Slika 21.** Grafički prikaz slaganja eksperimentalno određenih vrijednosti ( $KPK_{iz,e}$ ) i modelom predviđenih vrijednosti ( $KPK_{iz,m}$ ) za model  $PLR_8$

Za izrađene PLR modele za predikciju  $KPK_{iz}$ , dobiveni su regresijski koeficijenti koji su prikazani u tablici 7 za pripadajuće PLR modele.

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

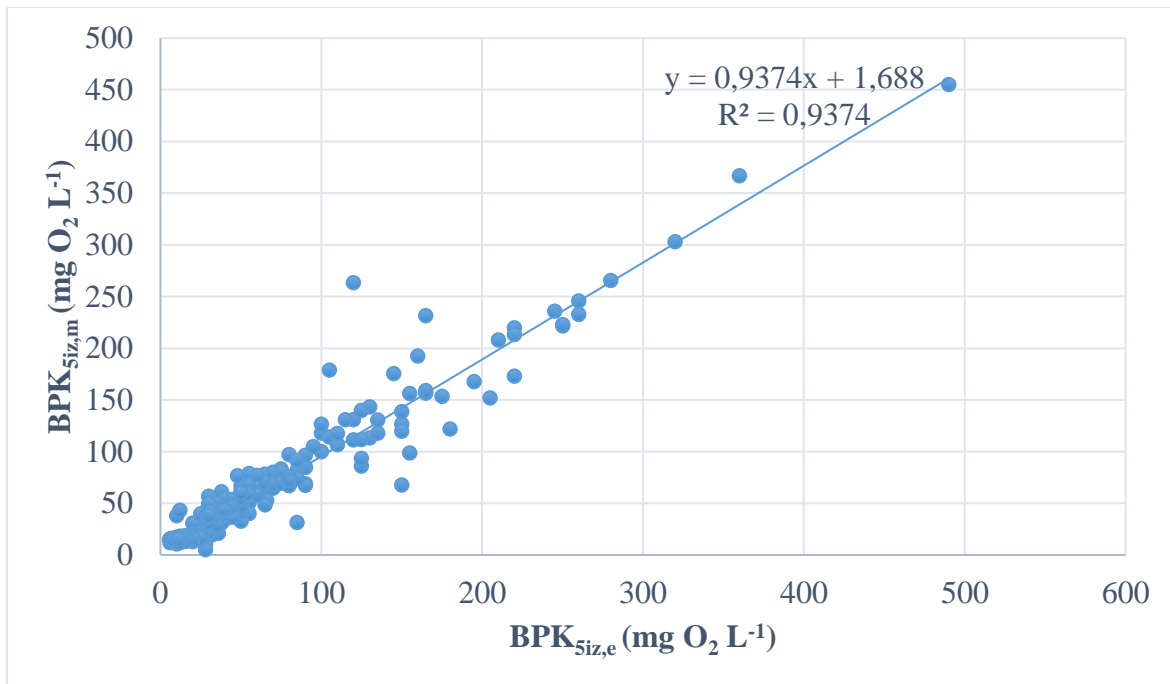
Model	PLR <sub>13</sub>	PLR <sub>11</sub>	PLR <sub>8</sub>
R <sup>2</sup>	0,9073	0,9071	0,9069

Za predikciju  $BPK_{5iz,m}$  izrađen je PLR model s 13 nezavisnih varijabli te su rezultati modela uspoređeni s eksperimentalno dobivenim vrijednostima  $BPK_5$ . Linijska grafička usporedba prikazana je na slici 22. Na slici 23 je grafički prikaz slaganja eksperimentalno određenih vrijednosti ( $BPK_{5iz,e}$ ) i modelom predviđenih vrijednosti ( $BPK_{5iz,m}$ ) za model PLR<sub>13</sub>, a na slikama 24 i 25 je grafički prikaz slaganja vrijednosti  $BPK_{5iz,e}$  i  $BPK_{5iz,m}$  za modele s 11 i 8 varijabli.

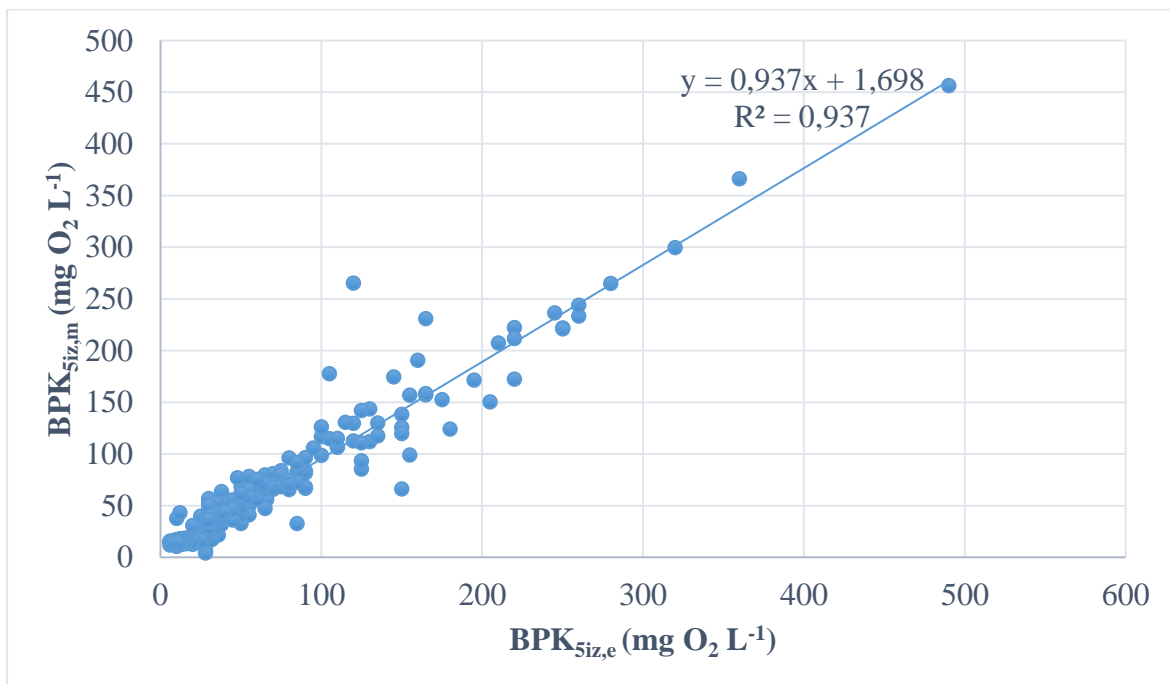


**Slika 22.** Linijski grafički prikaz  $BPK_{5iz}$  dobivenih PLR<sub>13</sub> modelom i eksperimentalno izmjerenih vrijednosti  $BPK_{5iz}$

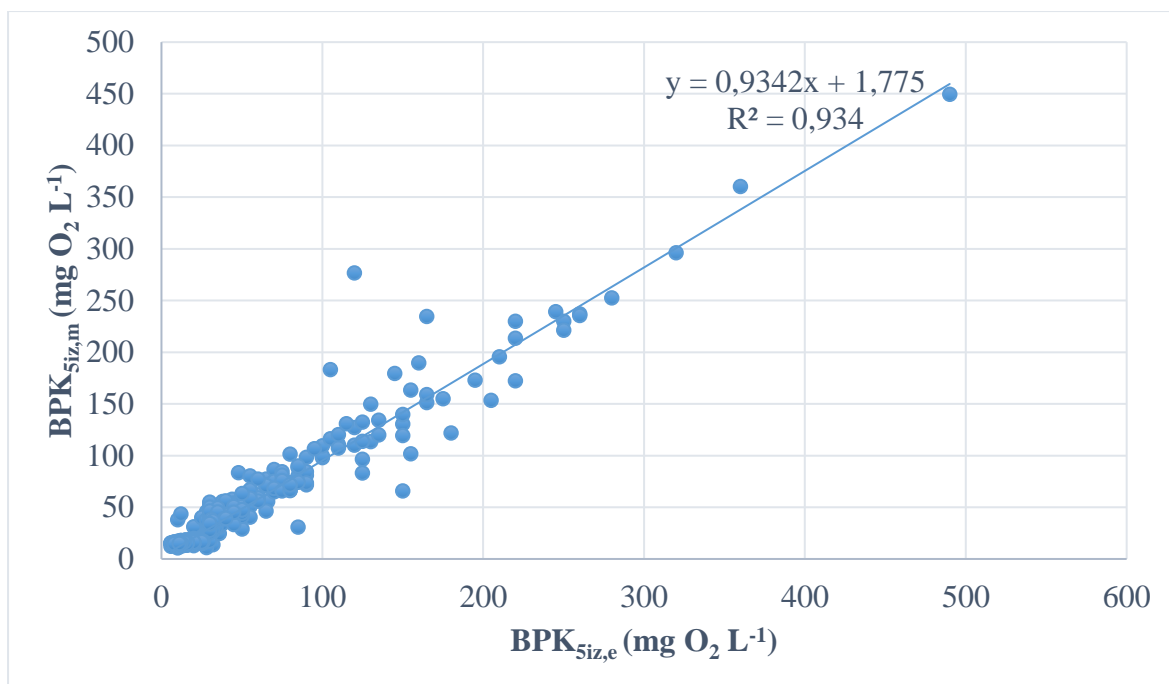




**Slika 23.** Grafički prikaz slaganja eksperimentalno određenih vrijednosti ( $BPK_{5iz,e}$ ) i modelom predviđenih vrijednosti ( $BPK_{5iz,m}$ ) za model  $PLR_{13}$



**Slika 24.** Grafički prikaz slaganja eksperimentalno određenih vrijednosti ( $BPK_{5iz,e}$ ) i modelom predviđenih vrijednosti ( $BPK_{5iz,m}$ ) za model  $PLR_{11}$



**Slika 25.** Grafički prikaz slaganja eksperimentalno određenih vrijednosti ( $BPK_{5iz,e}$ ) i modelom predviđenih vrijednosti ( $BPK_{5iz,m}$ ) za model  $PLR_8$

U tablici 8 prikazana je usporedba regresijskih koeficijenata za pojedine  $PLR$  modele. Prilikom smanjivanja broja varijabli na temelju podataka iz korelacijske matrice, došlo je do neznatnog pada u točnosti modela za  $BPK_{5iz}$ .

**Tablica 8.** Usporedba regresijskih koeficijenata za različiti broj nezavisnih varijabli

Model	$PLR_{13}$	$PLR_{11}$	$PLR_8$
$R^2$	0,9374	0,937	0,9342

Koristeći program Statistica određena je točka loma (*breakpoint*), a zatim su izrađene modelne jednadžbe primjenom kojih su izračunati modelom dobiveni podaci  $BPK_{5iz,m}$  za model  $PLR_{13}$ .

Modelne jednadžbe za model  $PLR_{13}$ :

točka loma ( $y_0$ ) = 26,97

$y \leq y_0$

$$BPK_{5iz,m} = -19,22 - 0,083 pH_R - 0,17 T_R - 0,041 DO_R - 0,92 DO_{iz} - 0,0006 KPK_{ul} + 0,090 KPK_{iz} + 0,002 BPK_{5ul} + 0,0008 V_{a.m.} \quad [13]$$

$$y \geq y_0$$

$$BPK_{5iz, m} = 25,50 + 3,10 pHR - 0,42 T_R - 0,36 DO_R - 9,91 DO_{iz} - 0,0083 KPK_{ul} + 0,38 KPK_{iz} + 0,031 BPK_{5ul} + 0,0092 V_{a.m.} \quad [14]$$

Iz ukupnih rezultata regresijskih koeficijenata prikazanih u tablici 9, za sve izrađene modele u ovome radu, uočava se poboljšanje opisa procesa djelomično linearnim modelom u odnosu na linearni model, iako i linearni model ima visoku točnost.

**Tablica 9.** Regresijski koeficijenti svih izrađenih modela

<b>KPK<sub>iz</sub></b>		<b>BPK<sub>5iz</sub></b>	
<b>Model</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Model</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
MLR <sub>13</sub>	0,8986	MLR <sub>13</sub>	0,9050
MLR <sub>11</sub>	0,8953	MLR <sub>11</sub>	0,8989
MLR <sub>8</sub>	0,8983	MLR <sub>8</sub>	0,9034
PLR <sub>13</sub>	0,9073	PLR <sub>13</sub>	0,9374
PLR <sub>11</sub>	0,9071	PLR <sub>11</sub>	0,9370
PLR <sub>8</sub>	0,9069	PLR <sub>8</sub>	0,9342

Viševarijantnim linearnim modelom želi se pokazati i opisati linearnost procesa, no korištenje modela lokalne linearne regresije (PLR) je vrlo korisno ako se nelinearne procese žele prikazati linearnim funkcijama. Grafovi na slikama 18 i 22 prikazuju gotovo idealno preklapanje eksperimentalnih i modelom predloženih podataka. Razlog tomu je što je PLR model kompleksniji od MLR i učinkovitije reagira na skokovite promjene ulaznih veličina jer koristi metodu djelomične linearizacije po segmentima. Samim time, grafovima je pokazana dinamičnost i varijabilnost procesa obrade otpadnih voda. Iako je PLR model dao bolje i zadovoljavajuće rezultate za opis pokazatelja onečišćenja, PLR model ostavlja još prostora za detaljniji i vjerniji opis ovako složenog i nelinearnog sustava.

Kako je ranije navedeno u postupku pročišćavanja baze podataka zbog nedostatka parametara koji se na uređaju određuju povremeno baza je značajno reducirana te je maksimalni broj varijabli za izradu modela iznosio 14. Moguća poboljšanja u predikcijskom

modelu odnosila bi se na povećanje baze podataka bilo zbog povećanog broja određivanih varijabli ili dužeg vremenskog razdoblja promatranja rada uređaja. Izrađeni MLR i PLR modeli svaki na svoj način i svojim stupnjem uspješnosti mogu se primijeniti za opisivanje ovog procesa te predviđanje njegovog ponašanja u različitim uvjetima. S obzirom da nisu uočene značajne razlike u točnosti modela pri smanjivanju broja varijabli moguće je sve izrađene modele koristiti za opis procesa obrade otpadne vode na uređaju za pročišćavanje u gradu Belom Manastiru.

## 5. ZAKLJUČCI

Na temelju provedenog modeliranja i dobivenih rezultata izvedeni su sljedeći zaključci:

1. Uspješno je provedena izrada modela viševarijantne linearne regresije i lokalne linearne regresije za predikciju izlaznih vrijednosti KPK i BPK<sub>5</sub> na uređaju za obradu komunalnih otpadnih voda grada Belog Manastira.
2. Izlazna vrijednost KPK najtočnije je opisana modelom PLR<sub>13</sub> sa R<sup>2</sup> koeficijentom jednakim 0,9073, a najmanje točno modelom MLR<sub>11</sub> sa R<sup>2</sup> jednakim 0,8953.
3. Izlazna vrijednost BPK<sub>5</sub> najtočnije je opisana modelom PLR<sub>13</sub> sa R<sup>2</sup> koeficijentom jednakim 0,9374, a najmanje točno modelom MLR<sub>11</sub> sa R<sup>2</sup> jednakim 0,8989.
4. Izrađeni PLR modeli točnije opisuju dani sustav u usporedbi s izrađenim MLR modelima.
5. Nisu uočene značajne razlike u točnosti modela postupkom smanjivanja broja nezavisnih varijabli.
6. Postignute su zadovoljavajuće visoke vrijednosti R<sup>2</sup> za sve izrađene modele, što upućuje da bi se svi mogli primijeniti za opisivanje i predviđanje ponašanja ovog procesa u različitim uvjetima.

## 6. LITERATURA

Abouzari M, Pahlavani P, Izaditame F, Bigdeli B (2021) Estimating the chemical oxygen demand of petrochemical wastewater treatment plants using linear and nonlinear statistical models e A case study. *Chemospher* **270** <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129465>

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. <https://hrcak.srce.hr/file/30974>

D'Ambrosio C, Lodi A, Martello S (2010) Piecewise linear approximation of functions of two variables in MILP models. *Operations Research Letters* **38** (1), 39 - 46. <https://doi.org/10.1016/j.orl.2009.09.005>

Davis ML (2020) Water and Wastewater Engineering Design Principles and Practice, 2. izd., McGraw-Hill Education, New York, str. 276.

Dochain D, Vanrolleghem P (2015) Dynamical Modelling and Estimation in Wastewater Treatment Processes, 1. izd., IWA Publishing, London, str. 6

Drinan JE, Spellman FR (2012) Water and Wastewater Treatment A Guide for the Nonengineering Professional, CRC Press, Boca Raton, str. 167.

Droste R, Gehr R (2019) Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment, 2. izd., Wiley, Hoboken, str. 277., 290., 567., 568., 700.

Državni zavod za statistiku Republike Hrvatske (2019) Javna odvodnja u 2018. [https://www.dzs.hr/Hrv\\_Eng/publication/2019/06-01-03\\_01\\_2019.htm](https://www.dzs.hr/Hrv_Eng/publication/2019/06-01-03_01_2019.htm) Pristupljeno 19. listopada 2021.

Državni zavod za statistiku Republike Hrvatske (2021) Javna odvodnja u 2020. [https://www.dzs.hr/Hrv\\_Eng/publication/2021/06-01-03\\_01\\_2021.htm](https://www.dzs.hr/Hrv_Eng/publication/2021/06-01-03_01_2021.htm) Pristupljeno 19. listopada 2021.

EEA (2018) Water is life. European Environment Agency, <https://www.eea.europa.eu/publications/eea-signals-2018-water-is-life>. Pristupljeno 19. listopada 2021.

Glancer-Šoljan M, Landeka Dragičević T, Šoljan V, Ban S (2001) Biološka obrada otpadnih voda (interna skripta), Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Gothandam KM, Ranjan S, Dasgupta N, Lichtfouse E (2020) *Environmental Biotechnology* Vol. 2, 1. izd., Springer Nature Switzerland AG, Cham.

Gothandam KM, Ranjan S, Dasgupta N, Lichtfouse E (2020) *Environmental Biotechnology* Vol. 2. U: Manasa RL, Mehta Alka (ured.) *Wastewater: Sources of Pollutants and Its Remediation*, 1. izd., Springer Nature Switzerland AG, Cham, str. 197-218.

Gupta SK, Bux F (2019) *Application of Microalgae in Wastewater Treatment Volume 1: Domestic and Industrial Wastewater Treatment*, Springer, Cham, str. 370., 372.

Henze M, van Loosdrecht MCM, Ekama GA, Brdjanovic D (2008) *Biological Wastewater Treatment Principles, Modelling and Design*, 1. izd., IWA Publishing, London, str. 40., 41., 362.

Karches T (2020) *Individual Wastewater Treatment Technologies*, 1. izd, Ludovika University Press, Budimpešta, str. 13., 14., 15., 16., 22.

Kremling A (2014) *Systems biology Mathematical Modeling and Model Analysis*, 1. izd., Taylor & Francis, Boca Raton, str. 34.

Liu DHF, Lipták BG (2000) *Wastewater treatment*, 1. izd., Taylor & Francis Group, Boca Raton, str. 5.

Malviya A, Jaspal D (2021) Artificial intelligence as an upcoming technology in wastewater treatment: a comprehensive review. *Environmental Technology Reviews* **10** (1), 177 - 187. <https://doi.org/10.1080/21622515.2021.191324>

Nadilo B (2004) Radovi na uređaju za pročišćavanje otpadnih voda Belog Manastira. *Gradjevinar* **56** (12), 763-768. <http://www.casopis-gradjevinar.hr/assets/Uploads/JCE-56-2004-12-06.pdf>

Newhart K B, Holloway RW, Hering AS, Cath, TY (2019) Data-driven performance analyses of wastewater treatment plants: A review. *Water Research* **157**, 498-513. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.03.030>

Perić J, Vukojević Medvidović N, Nuić I (2012) Inženjerstvo otpadnih voda (Laboratorijski priručnik), Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Sveučilište u Splitu, Split.

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* 2 3, 121-131. <https://hrcak.srce.hr/file/128324>

Polesel, F, Andersen HR, Trapp S, Plosz BG (2016) Removal of antibiotics in biological wastewater treatment systems - A critical assessment using the Activated Sludge Modelling framework for Xenobiotics (ASM-X) *Environ. Sci. Technol.* 1-63, <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01899>

Pravilnik (2020) Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda. Narodne novine 26, Zagreb. [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2020\\_03\\_26\\_622.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2020_03_26_622.html) Pristupljeno 19. listopada 2021.

Qasim SR, Zhu G (2018) Wastewater Treatment and Reuse Theory and Design Examples, Volume 1: Principles and Basic Treatment, 1. izd., Taylor & Francis Group, Boca Raton.

Russell DL (2019) Practical Wastewater Treatment, 2. izd., Wiley, Hoboken, str. 220., 275., 276., 369., 370., 375., 347.

Rustum, R (2009) Modelling Activated Sludge Wastewater Treatment Plants Using Artificial Intelligence Techniques (Fuzzy Logic and Neural Networks) (Doctoral Thesis), School of the Built Environment, Heriot-Watt University, Heriot-Watt.

Serdarevic A, Dzubur A (2016) Wastewater process modeling. *Coupled Systems Mechanics* 5 (1) 21-39

Šnajder J (2017) Linearan model regresije. Fakultet elektrotehnike i računarstva, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Timbrell JA (1995) Introduction to toxicology, 2. izd., Taylor & Francis, London, str. 57.



Tomas D, Čurlin M, Senta Marić A (2017) Assessing the surface water status in Pannonian ecoregion by water quality index model. *Ecological Indicators* **79**, 182-190. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2017.04.033>

van Loosdrecht MCM, Nielsen PH, Lopez-Vazquez CM, Brdjanovic D (2016) Eksperimentalne metode u obradi otpadnih voda. U: Sin G, Gernaey VK (ured.) Obrada podataka i procjena parametara, 1. izd., Synopsis, Zagreb, str. 201., 202.

Višić K, Vojnović B, Pušić T (2015) Problematika zbrinjavanja i pročišćavanja otpadnih voda - zakonski propisi. *Tekstil* **64** (3-4) 109-121 UDK 677.01:628.3

von Sperling M (2007) Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal, 1. izd., IWA Publishing, London, str. 28., 181., 182., 202., 204.

Vuković Domanovac, M (2021) Proces s aktivnim muljem. *Kem Ind* **70** (3-4) 192 - 193 <https://hrcak.srce.hr/file/372512>

Zakon o vodama (2019) Narodne novine 66, Zagreb. [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019\\_07\\_66\\_1285.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_07_66_1285.html) Pristupljeno 19. listopada 2021.

Zrnčević S (2019) Pročišćavanje otpadnih voda industrije prerade riba. *Hrvatske vode* **27** 108 99-118 UDK 682.3.03.034.2

## IZJAVA O IZVORNOSTI

Ja, Magdalena Vrgoč, izjavljujem da je ovaj diplomski rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristila drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

Magdalena Vrgoč

Vlastoručni potpis