

Obrada komunalne otpadne vode membranskim bioreaktorom

Tus, Virna Klara

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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:159:048626>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-27**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PREHRAMBENO-BIOTEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2022.

Virna Klara Tus

**OBRADA KOMUNALNE
OTPADNE VODE MEMBRANSKIM
BIOREAKTOROM**

Rad je izrađen u Laboratoriju za tehnologiju vode na Zavodu za prehrambeno – tehnološko inženjerstvo Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv.prof.dr.sc. Josipa Ćurka, te uz pomoć prof.dr.sc. Marina Matošića, mag.ing. Vlade Crneka, mag.ing. Lucije Surać i mag.ing. Marije Gregov.

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentoru izv.prof.dr.sc. Josipu Ćurku na izdvojenom vremenu, strpljenju, stručnim savjetima i usmjeravanju tijekom izrade ovog rada. Takođe, zahvaljujem se prof.dr.sc. Marinu Matošiću, mag.ing. Vladi Crneku, mag.ing. Luciji Surać i mag.ing. Mariji Gregov na pomoći, podršci i savjetima tijekom izvođenja eksperimentalnog dijela rada. Vrijeme provedeno u Laboratoriju za tehnologiju vode, kao demonstrator i diplomant, probudilo je u meni ljubav prema obradi vode te ću ga zauvijek nositi u lijepom sjećanju. Na kraju, veliko hvala Luki, obitelji i svim prijateljima na bezuvjetnoj podršci i ljubavi tijekom studiranja.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Diplomski rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Zavod za prehrambeno – tehnološko inženjerstvo
Laboratorij za tehnologiju vode

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Diplomski sveučilišni studij: Prehrambeno inženjerstvo

OBRADA KOMUNALNE OTPADNE VODE MEMBRANSKIM BIOREAKTOROM

Virna Klara Tus, univ. bacc. ing. techn. aliment.
0058211169

Sažetak: U radu je opisana provedba obrade komunalne otpadne vode grada Zagreba membranskim bioreaktorom tijekom 8 dana. Ciljevi ovog rada su bili: ispitati kvalitetu otpadne vode obrađene MBR-om, ocijeniti biološku aktivnost mikrobne biomase tijekom eksperimenta, istražiti utjecaj obrade otpadne komunalne vode na začepljenje membrana i potvrditi matematičke modele koji predviđaju sastav pojedinih frakcija otpadne vode i rast mikrobne biomase tijekom procesa. Tijekom obrade postignuto je uspješno uklanjanje KPK i BPK, te je uspostavljena nitrifikacija kojom je uklonjen amonijak u efluentu za 99,5 %. Uklanjanje ukupnog fosfora i ukupnog dušika nije postignuto u zadovoljavajućoj mjeri te u korištenoj komunalnoj otpadnoj vodi postoji potreba za naprednim biološkim uklanjanjem. Za predviđanje sastava pojedinih frakcija otpadne vode i količine nastanka aktivnog mulja, u eksperimentu su korišteni i potvrđeni matematički modeli. Uslijed provedbe eksperimenta došlo je do čepjenja membrana i smanjenja njihove permeabilnosti. Nakon kemijskog čišćenja, početna permeabilnost membrana je u potpunosti vraćena.

Ključne riječi: *MBR, obrada otpadne komunalne vode, nitrifikacija, denitrifikacija, začepljivanje membrana*

Rad sadrži: 55 stranica, 31 slika, 8 tablica, 32 literaturnih navoda, 1 priloga

Jezik izvornika: hrvatski

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

Mentor: izv. prof. dr. sc. Josip Ćurko

Pomoć pri izradi: prof.dr.sc. Marin Matošić, Vlado Crnek mag.ing., Lucija Surać mag.ing. i Marija Gregov mag.ing..

Stručno povjerenstvo za ocjenu i obranu:

1. prof. dr. sc. Marin Matošić (predsjednik)
2. izv. prof. dr. sc. Josip Ćurko (mentor)
3. prof. dr. sc. Tibela Landeka Dragičević (član)
4. doc. dr. sc. Dijana Grgas (zamjenski član)

Datum obrane: 20. rujna 2022.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Graduate Thesis

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

Scientific area: Biotechnical Sciences

Scientific field: Food Technology

Graduate university study programme: Food Engineering

MUNICIPAL WASTEWATER TREATMENT USING A MEMBRANE BIOREACTOR

Virna Klara Tus, univ. bacc. ing. techn. aliment.

0058211169

Abstract: This work describes the process of municipal wastewater treatment of Zagreb using a membrane bioreactor during 8 days. The aim of this work was to test the quality of the wastewater treated with the MBR, to evaluate the microbial activity of the microbial biomass during the whole experiment, to study the influence of the municipal wastewater treatment on the fouling of the membranes and to verify the mathematical models used to predict the composition of the individual wastewater fractions and the growth of the microbial biomass during the process. During treatment, COD and BOD were successfully removed, and nitrification was established, removing 99.5% of the ammonia from the wastewater. Removal of total phosphorus and total nitrogen was not satisfactorily achieved, and there was a need for advanced biological removal in the municipal wastewater used. Mathematical models were used to predict the composition of each wastewater fraction and the amount of activated sludge, which were confirmed in the experiment. The result of the experiment was that the membranes clogged, and their permeability decreased. After chemical cleaning, the original permeability of the membranes was fully restored.

Keywords: *MBR, municipal wastewater treatment, nitrification, denitrification, membrane fouling*

Thesis contains: 55 pages, 31 figures, 8 tables, 32 references, 1 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: PhD. Josip Ćurko, Associate professor

Technical support and assistance: PhD. *Marin Matošić, Full professor; Vlado Crnek, mag.oec.; Lucija Surać, mag.oec. i Marija Gregov, mag.oec..*

Reviewers:

1. Marin Matošić, PhD, Full professor (president)
2. Josip Ćurko, PhD, Associate professor (mentor)
3. Tibela Landeka Dragičević, PhD, Full professor
4. Dijana Grgas, PhD (substitute)

Thesis defended: September 20th, 2022

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. OTPADNE VODE.....	2
2.1.1. Komunalne otpadne vode.....	2
2.1.2. Procesi u tehnologiji pročišćavanja vode.....	3
2.2. BIOLOŠKA OBRADA OTPADNIH VODA AKTIVNIM MULJEM.....	4
2.3. BIOLOŠKO UKLANJANJE DUŠIKA.....	6
2.3.1. Nitrifikacija.....	7
2.3.2. Denitrifikacija.....	8
2.4. Membranski bioreaktor.....	9
2.4.1. Začepeljivanje membrana.....	10
2.5. PRIMJENA MATEMATIČKIH MODELA U DIZAJNIRANJU PROCESA.....	11
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	12
3.1. OBRADA OTPADNE KOMUNALNE VODE U LABORATORIJSKOM BIOREAKTORU.....	12
3.1.1. Otpadna voda i mulj.....	12
3.1.2. Tehničke karakteristike laboratorijskog MBR postrojenja.....	14
3.1.3. Opis procesa.....	15
3.2. PRIMJENA MATEMATIČKOG MODELA.....	16
3.2.1. Primjena matematičkog modela za procjenu frakcije otpadne vode.....	16
3.2.2. Primjena matematičkog modela za predviđanje rasta aktivnog mulja.....	17
3.2.3. Masena bilanca procesa.....	18
3.3. TESTIRANJE BIOLOŠKE AKTIVNOSTI AKTIVNOG MULJA.....	19
3.3.1. Određivanje specifične brzine oksidacije amonijaka u procesu nitrifikacije i specifične brzine denitrifikacije.....	20
3.4. LABORATORIJSKE ANALIZE.....	21
3.4.1. Određivanje ukupne suspendirane tvari (TSS).....	21
3.4.2. Određivanje anorganske suspendirane tvari (ISS) i organske suspendirane tvari (VSS).....	22
3.4.3. Određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK).....	22
3.4.4. Određivanje biološke potrošnje kisika (BPK ₅).....	22
3.4.5. Određivanje ukupnog dušika (TN).....	23
3.4.6. Određivanje koncentracije amonija.....	24
3.4.7. Određivanje koncentracije nitrata.....	24
3.4.8. Određivanje koncentracije nitrita.....	25

3.4.9. Određivanje ukupnog fosfora (TP)	25
3.4.10. Određivanje indeksa volumena mulja (SVI).....	25
3.4.11. Određivanje pH-vrijednosti.....	26
3.4.12. Određivanje koncentracije otopljenog kisika (DO)	26
3.5. ODREĐIVANJE FILTRACIJSKIH KARAKTERISTIKA MEMBRANA I PRANJE MEMBRANA	27
3.5.1. Računanje fluksa (J) i permeabilnosti (K)	27
3.5.2. Računanje otpora (R)	28
3.5.3. Čišćenje membrana	29
4. REZULTATI.....	30
4.1. ANALIZE INFLUENTA, EFLUENTA I MULJA TE MASENA BILANCA PROVEDENOG EKSPERIMENTA	31
4.2. TESTOVI BIOLOŠKE AKTIVNOSTI AKTIVNOG MULJA – NITRIFIKACIJA I DENITRIFIKACIJA	39
4.3. PERMEABILNOST I OTPOR MEMBRANE	43
4.4. TESTIRANJE MATEMATIČKOG MODELA	46
5. RASPRAVA	48
6. ZAKLJUČCI.....	56
7. LITERATURA.....	57
8. PRILOZI	60

1. UVOD

Povećanje svjetske populacije i urbanizacija sa sobom donose probleme nedostatka vode za piće, za proizvodnju hrane te za industrijski razvoj. To je izazov današnjice koji zahtjeva nove pristupe u upravljanu i obradi otpadnih voda. Veliki pritisak stavljen je na postojeće vodene resurse, a svakim danom raste količina generirane komunalne otpadne vode u svijetu. Kako bi spriječili nastanak još veće vodene krize te zaštitili vodeni ekosustav i ljudsko zdravlje, potrebno je povećati iskorištenje i kvalitetu obrade komunalnih otpadnih voda. Biološka obrada aktivnim muljem najčešći je način obrade otpadne vode. Provodi se u aerobnim uvjetima pomoću mikrobne biomase (tzv. aktivni mulj) koja vrši oksidaciju organskih spojeva te tako smanjuje opterećenje vode. Voda se zatim odvaja od aktivnog mulja u taložnici te ide na daljnju obradu ili u ispušt, dok se dio aktivnog mulja vraća u reaktor, a ostatak se ispušta kao višak mulja. Danas se kao alternativa taložnicama sve više koristi membranska tehnologija i membranski bioreaktori. Oni pružaju veliku prostornu uštedu i obrađenu vodu visoke kvalitete. Također, membrane su modularne što je praktično za nadogradnju već postojećih postrojenja. Tokovi i opterećenja komunalnih otpadnih voda variraju u kanalizacijskom sustavu ovisno o mjestu i vremenu, zbog toga je potrebno dizajnirati optimalan proces primjenom matematičkih modela. Ciljevi ovog rada su bili: ispitati kvalitetu otpadne vode obrađene MBR-om, ocijeniti biološku aktivnost mikrobne biomase tijekom eksperimenta, istražiti utjecaj obrade otpadne komunalne vode na začepljenje membrana i potvrditi matematičke modele koji predviđaju sastav pojedinih frakcija otpadne vode i rast mikrobne biomase tijekom procesa. Otpadna voda i aktivni mulj, korišteni u eksperimentu, uzeti su za zagrebačkog pročištača kako bi vjerodostojnost procesa bila što veća. Tijekom eksperimenta praćeno je biološko uklanjanje organskih tvari iz otpadne vode, s naglaskom na KPK, BPK₅, dušik i fosfor. Također, praćena je i biološka aktivnost mikrobne biomase i uspješnost provođenja procesa nitrifikacije i denitrifikacije. Na kraju, pošto je glavni nedostatak MBR-a onečišćenje membrana, u radu je praćeno i začepljivanje membrana kroz vrijeme te moć njihove rekuperacije nakon pranja.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. OTPADNE VODE

Otpadne vode su složeni mediji koji sadrže značajne koncentracije suspendiranih tvari, otopljenih tvari i čestica, mikroorganizama, hranjivih tvari, teških metala i mikrozagađivača. Sastav otpadne vode je 99,9 % voda, a preostalih 0,1 % je ono što se uklanja obradom (Tuser, 2021). Otpadne vode mogu biti različitog podrijetla: kućanske, industrijske, otpadne vode stočnih uzgajališta te otpadne vode odlagališta otpada. Njihova obrada i pročišćavanje su neophodni, pogotovo ako govorimo o industrijskim i kućanskim otpadnim vodama koje sadrže velike količine onečišćenja. Neobrađene otpadne vode predstavljaju biološku, ekološku, a ponekad i zdravstvenu opasnost ako se bez obrade ispuste u različita prirodna okruženja poput jezera, bara, potoka, rijeka, ušća i oceana.

2.1.1. Komunalne otpadne vode

Komunalne otpadne vode su otpadne vode iz kućanstava, komercijalnih objekata, industrijskih postrojenja i institucija, zajedno sa svim podzemnim vodama, površinskim vodama i oborinskim vodama koje su dospjele u kanalizacijski sustav određene aglomeracije. Organska tvar u komunalnim otpadnim vodama je najčešće mješavina proteina (40-60 %), ugljikohidrata (25-50 %), ulja i masti (8-12 %) te male koncentracije velikog broja sintetskih organskih molekula (Matošić, 2018). U tablici 1 prikazan je tipični sastav sirove komunane otpadne vode uz manji doprinos otpadnih voda industrija. Glavninu KPK vrijednosti prisutnu u sirovoj komunalnoj vodi čini celuloza, uglavnom u obliku toaletnog papira. Dušik u komunalnim otpadnim vodama najvećim dijelom potječe iz uree koja je sastavni dio ljudskog urina. U prosječnoj otpadnoj komunalnoj vodi, fosfor nije prisutan u visokim koncentracijama. Pojava visokih koncentracija dušika i fosfora uzrokuje eutrofikaciju i pojavu cvjetanja algi, a može biti posljedica loše poljoprivredne prakse, otjecanja gnojiva iz urbanih područja i travnjaka ili curenja septičkih sustava.

Tablica 1. Tipični sastav sirove komunalne otpadne vode uz manji doprinos industrijskih otpadnih voda (Henze i Comeau, 2008)

Parametar	Visoko	Srednje	Nisko
KPK_{ukupni}	1200	750	500
KPK_{otopljeni}	480	300	200
KPK_{suspendirani}	720	450	300
BPK	560	350	230
TN	100	60	30
NH₄-N	75	45	20
TP	25	15	6
TSS	600	400	250
VSS	480	320	200

2.1.2. Proces u tehnologiji pročišćavanja vode

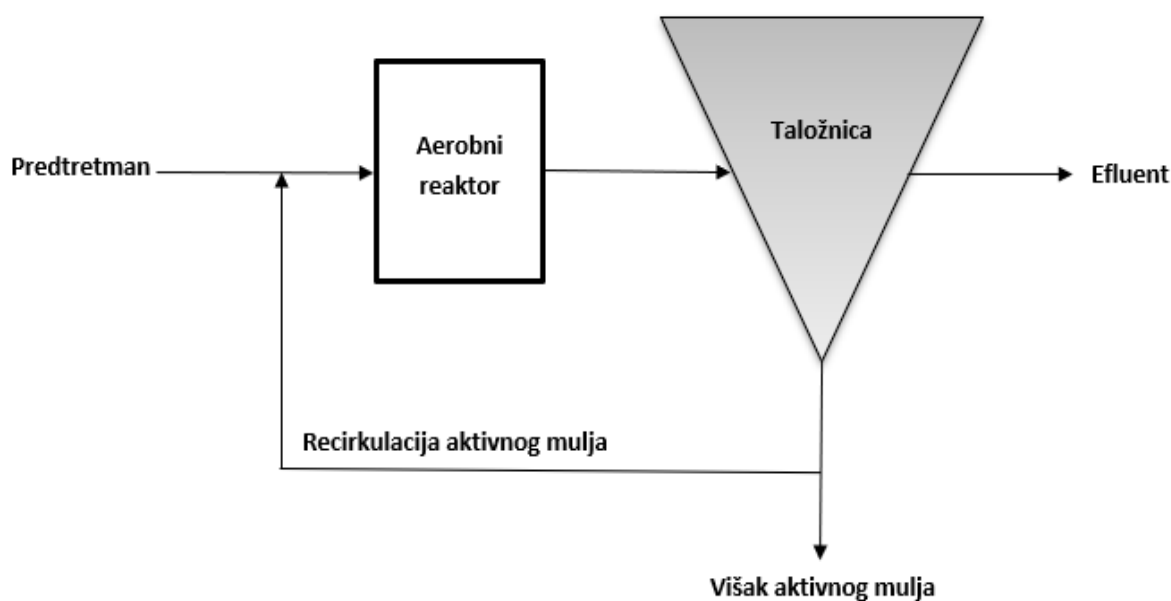
Obrada komunalnih otpadnih voda je tehnološki proces koji se odvija u specijaliziranim postrojenjima, gdje se iz sustava javne odvodnje dovodi voda te pročišćava prije ispuštanja u prirodne recipijente. Ona obuhvaća provedbu sljedećih postupaka: prethodne (preliminarne) obrade, primarne obrade, sekundarne obrade (biološka obrada) i tercijarne obrade (Glancer-Šoljan i sur., 2001). U narednom tekstu, preuzetom iz *Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda* (Pravilnik NN 26/2020, 2020), objašnjena su značenja svih stupnjeva pročišćavanja:

- *prethodno pročišćavanje* je predobrada otpadnih voda s lokacije onečišćivača u skladu sa zahtjevima za ispuštanje otpadnih voda u sustav javne odvodnje.
- *prvi stupanj (I) pročišćavanja* je obrada komunalnih otpadnih voda fizikalnim i/ili kemijskim postupkom koji obuhvaća taloženje suspendiranih tvari ili druge postupke u kojima se BPK₅ ulaznih otpadnih voda smanjuje za najmanje 20 % prije ispuštanja, a ukupne suspendirane tvari ulaznih otpadnih voda za najmanje 50 %.
- *drugi stupanj (II) pročišćavanja* je obrada komunalnih otpadnih voda postupkom koji općenito obuhvaća biološku obradu sa sekundarnim taloženjem i/ili druge postupke kojima se u otpadnim vodama smanjuje koncentracija suspendirane tvari za 90 %, BPK₅ za 70 % i KPK za 75 %.
- *treći stupanj (III) pročišćavanja* je stroža obrada komunalnih otpadnih voda postupkom kojim se uz drugi stupanj pročišćavanja postižu smanjenja koncentracija

fosfora za 80 % i/ili dušika za 70 %, i/ili mikrobioloških pokazatelja i/ili drugih onečišćujućih tvari u cilju zaštite osjetljivih područja, odnosno postizanja ciljeva zaštite voda.

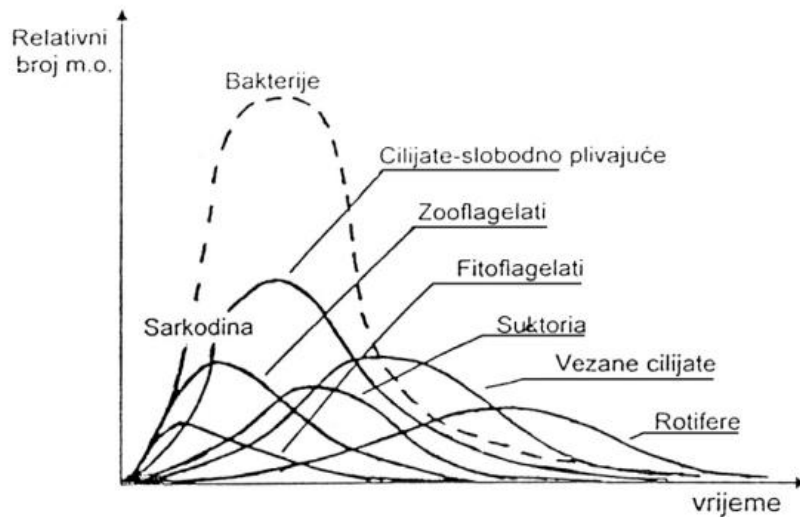
2.2. BIOLOŠKA OBRADA OTPADNIH VODA AKTIVNIM MULJEM

Zbog svoje jednostavnosti, učinkovitosti i niske cijene, biološka obrada otpadnih voda aktivnim muljem najzastupljenija je metoda obrade komunalnih otpadnih voda i otpadnih voda industrije. To je aerobni postupak u kojemu se pomoću mikrobne biomase, tzv. aktivnog mulja vrši oksidacija i uklanjanje organskih spojeva. Osnovni tretman aktivnim muljem prikazan je na slici 1. On se sastoji od aerobnog reaktora u kojemu se nalazi mikrobna biomasa odgovorna za proces obrade, taložnice u kojoj se vrši separacija te povratnog sustava koji vraća jedan dio istaloženog mulja u reaktor.



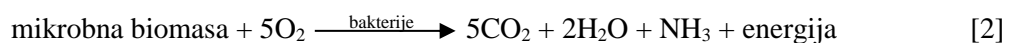
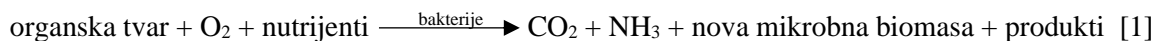
Slika 1. Osnovni tretman aktivnim muljem

Aktivni mulj je mješovita mikrobna zajednica, nastala međusobnim povezivanjem bakterija, kvasaca, algi, protozoa i metazoa u pahuljaste nakupine, tzv. flokule. Na slici 2 prikazana je zastupljenost pojedinih vrsta mikroorganizama tijekom rasta u flokuli mulja.



Slika 2. Zastupljenost pojedinih vrsta mikroorganizama tijekom rasta u flokuli mulja (Junkis i sur., 1983)

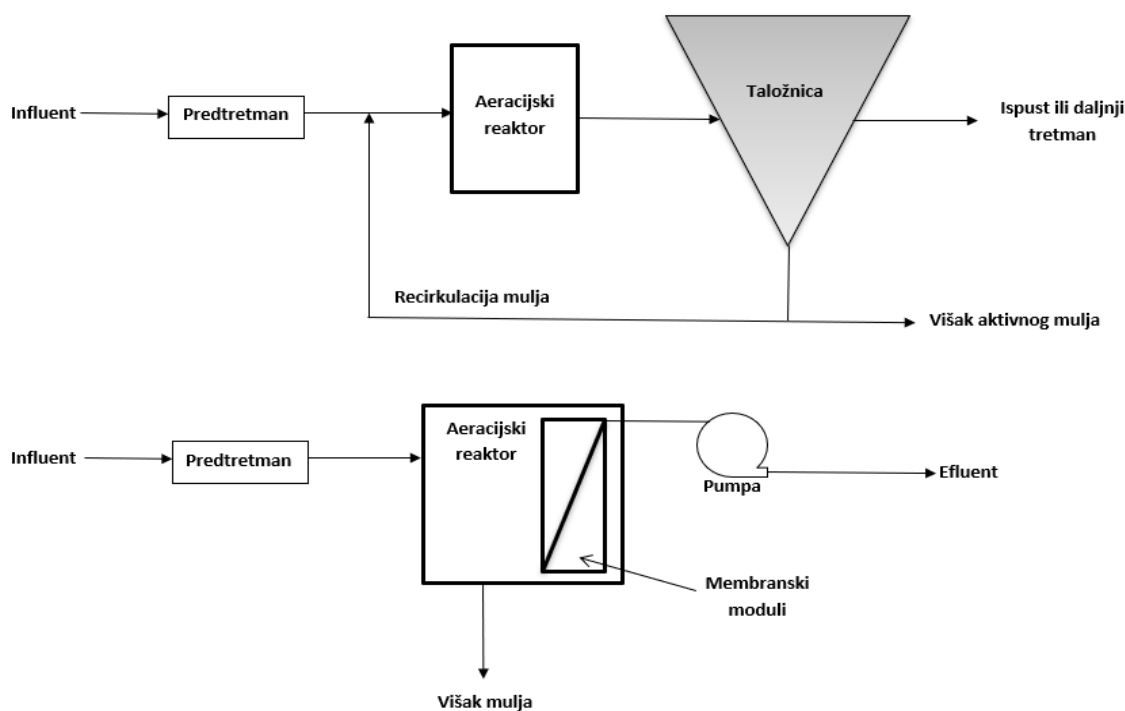
Proces aerobne biološke razgradnje organskih tvari iz otpadne vode moguće je opisati sa tri uzastopne reakcije: oksidacijom, sintezom mikrobne biomase i endogenom respiracijom. Oksidacija i sinteza mikrobne biomase su opisane jednačinom [1], a endogena respiracija je opisana jednačinom [2]:



Aktivni mulj tijekom obrade vode provodi: oksidaciju ugljičnih tvari, oksidaciju dušičnih tvari, uklanjanje fosfora te uklanjanje plinova. Mikroorganizmi spojeve s ugljikom upotrebljavaju kao izvor energije, dok spojeve s dušikom i fosforom koriste kao hranjive tvari. Upravo je zato potrebno osigurati minimalnu koncentraciju sastojaka s ugljikom, dušikom i fosforom neophodnu za rast i razmnožavanje mikroorganizama. Najčešće se kao idealan omjer za rast mikroorganizama navodi $C : N : P = 100 : 5 : 1$, no to ovisi o podrijetlu otpadne vode koja se tretira. Zbog stalnog rasta mikrobne biomase u bioreaktoru, potrebno je provoditi kontinuirano odvođenje aktivnog mulja iz sustava. Uspješnost procesa obrade aktivnim muljem ovisi o mnogim faktorima: kakvoći otpadne vode kao hranjivog supstrata, otopljenom kisiku, pH-vrijednosti, temperaturi, koncentraciji toksičnih sastojaka u influentu, biološkoj aktivnosti

mikroorganizama aktivnog mulja, održavanju mikrobiološke kakvoće te provedbi i praćenju procesa. Posljedica uspješnog rada mikrobne biomase i dobrog vođenja procesa je stvaranje bioloških flokula koje je lako taložiti i dobivanje tekućine s niskim sadržajem otopljenog i suspendiranog materijala. Nakon tretmana aktivnim muljem slijedi propuštanje vode kroz pješčani filter, na kojem zaostaju flokule mulja i dobiva se voda visoke čistoće.

Danas, pješčani se filter sve više zamjenjuju polupropusnim membranama uronjenim u bioaeracijske bazene. Na taj način troškovi konvencionalnih uređaja se znatno smanjuju zbog smanjenih troškova otkupa građevinskog zemljišta i dodatne izgradnje. Također, uvođenje membranske tehnologije omogućava povećanje kapaciteta uređaja i poboljšava kvalitetu vode što je danas, uslijed naglog porasta stanovništva, velika prednost u odnosu na klasičnu biološku obradu (slika 3).

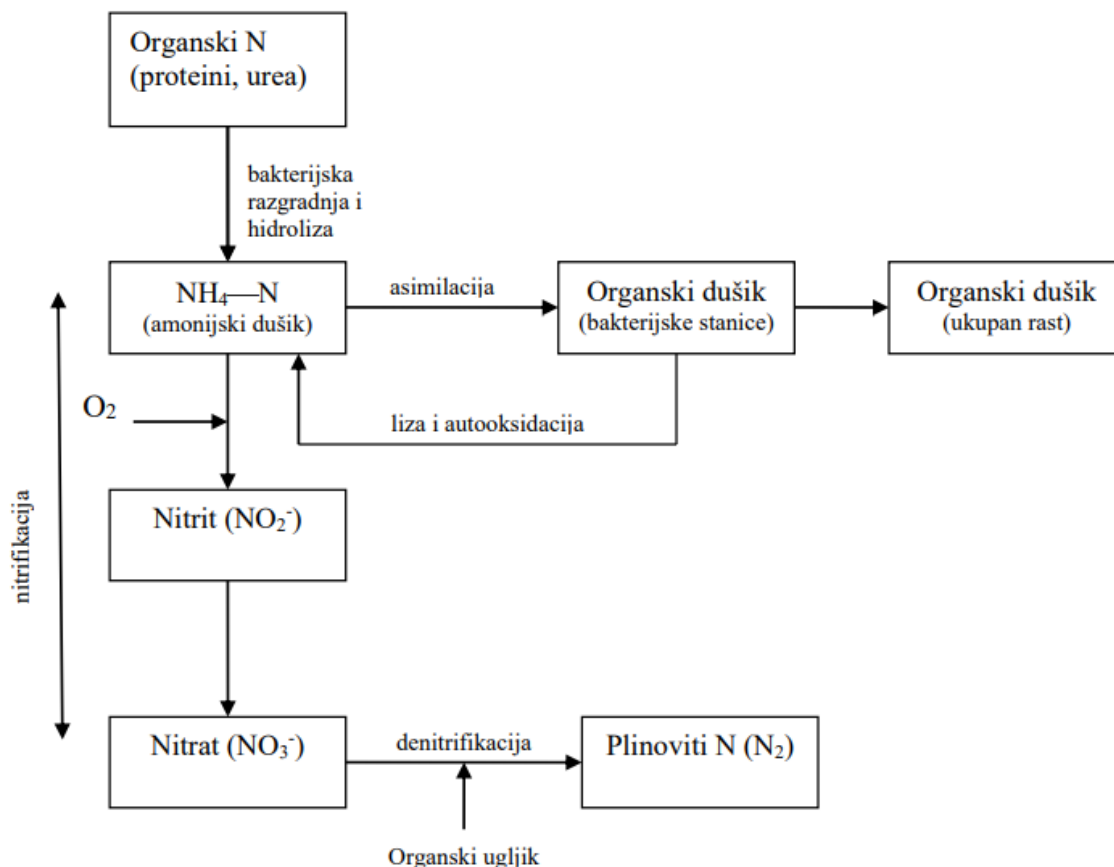


Slika 3. Shematska usporedba klasične biološke obrade otpadne vode i obrade MBR-om

2.3. BIOLOŠKO UKLANJANJE DUŠIKA

Dušik je u otpadnoj vodi prisutan u raznim oblicima te se neprestano transformira. Dušikovi spojevi se u otpadnoj vodi najčešće pojavljuju kao amonijak ili amino grupa u organskim spojevima (npr. urea). Njegovo uklanjanje provodi se procesima nitrifikacije i denitrifikacije te asimilacijom dušika u mikrobnu biomasu kao što je prikazano na slici 4. Oko

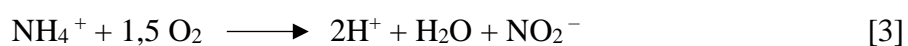
20 % ukupnog dušika iz influenta postane dio aktivnog mulja, dok se oko 75 % pretvori u plinoviti dušik tijekom nitrifikacije i denitrifikacije, tek mala frakcija dušika (≈ 5 %) zaostaje u efluentu (Henze, 2008).



Slika 4. Transformacija dušika tijekom biološke obrade (Tchobanoglous, 2003)

2.3.1. Nitrifikacija

Nitrifikacija je dvostupanjski biološki proces u kojem se amonijak (NH_4) preko nitrita ($\text{NO}_2\text{-N}$) oksidacijom prevodi u nitrat ($\text{NO}_3\text{-N}$) kao što je prikazano u jednadžbama [3] i [4]:



Nitrifikacija je aeroban proces za koji je potrebno osigurati , aeracijom, velike količine otopljenog kisika koje su potrebne za oksidaciju amonijaka do nitrata.

Za proces nitrifikacije su odgovorne aerobne autotrofne bakterije koje su dio aktivnog mulja. Glavnina bakterija koja oksidira amonijak do nitrata su bakterije roda *Nitrosomonas*, no oksidaciju amonijaka provode svi rodovi bakterija sa prefiksom *Nitroso* - : *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrospira*, *Nitrosolobus* i *Nitrosorobrio*. Osnovne bakterije koje provode nitrite u nitrate su bakterije roda *Nitrobacter*, no oksidaciju nitrata u nitrate provode i drugi rodovi bakterija sa prefiksom *Nitro* - : *Nitrobacter*, *Nitrococcus*, *Nitrospira*, *Nitrospina* i *Nitroeystis*.

Ograničavajući korak nitrifikacije je oksidacija amonijaka u nitrite koju provode *Nitrosomonas* bakterije. Razlog tomu je puno veća brzina rasta bakterija roda *Nitrobacter* i inhibirajuću učinak visoke koncentracije nitrata prema bakterijama roda *Nitrosomonas*. Kao posljedica svega toga, koncentracija nitrata tijekom procesa nitrifikacije je uvijek niska.

Autotrofni nitrifikanti su osjetljiviji na promjene u svom okolišu nego heterotrofni organizmi koji u otpadnoj vodi oksidiraju spojeve s ugljikom. Zbog manje specifične brzine rasta od heterotrofa važno je, tijekom nitrifikacije, održavati povoljne uvjete i kontrolirati najvažnije čimbenike procesa: pH-vrijednost, temperaturu, koncentraciju otopljenog kisika, koncentraciju supstrata -NH_4 , koncentraciju organskih spojeva, starost mulja (SRT) i koncentraciju inhibirajućih tvari (npr. metali). Prema Hanzeu i sur. (2008) optimalna pH-vrijednost za odvijanje nitrifikacije nalazi se u intervalu 7-8,5, no pH nije toksičan za mikroorganizme već samo inhibira njihov rad. SRT je jedan od najbitnijih faktora koji određuje hoće li mikrobnna biomasa uspjeti obaviti nitrifikaciju. Minimalno potrebni SRT za stabilnu nitrifikaciju je barem 8 dana u ljetnim mjesecima kad nitrifikanti i ostale bakterije brže rastu, i do 15 dana u zimskim mjesecima kad su brzine rasta niže. Već kod SRT od 5 dana u ljetnim mjesecima pojavit će se nitrifikacijska aktivnost, ali ako je uklanjanje dušika obavezno, ne možemo biti sigurni da će nitrifikacija ostati stabilna pa se zbog sigurnosti SRT održava na višim vrijednostima (Matošić, 2018).

2.3.2. Denitrifikacija

Tek nakon provedene aerobne nitrifikacije, gdje je e^- donor kisik, moguće je provesti denitrifikaciju u anoksičnim uvjetima u kojoj je e^- donor KPK. Ako nema dovoljno organske tvari, denitrifikaciju nije moguće provesti. Denitrifikacija je heterotrofan višestupanjski redukcijski proces kao što je prikazano u reakciji [5]:



[5]

Redukcijom nitrata ili nitrita nastaju molekularni dušik i dušikov (I) oksid koji se ne otapaju u otpadnoj vodi i odlaze u atmosferu.

Za ovaj je proces odgovoran veliki broj fakultativno anaerobnih i anaerobnih bakterija. Do danas je identificirano oko 130 bakterijskih vrsta koje provode denitrifikaciju, a većina denitrifikanata spada u rodove *Alcaligenes*, *Bacillus*, i *Pseudomonas* (Gerardi, 2002).

2.4. Membranski bioreaktor

Proces obrade vode membranskim bioreaktorom je tehnologija koja spaja obradu vode aktivnim muljem i membransku filtraciju. Tehnološka primjena separacijskih procesa i MBR-a datira od 60-ih godina prošlog stoljeća, a interes za njihovu implementaciju danas je veći nego ikada.

Korištenje MBR procesa u obradi komunalnih otpadnih voda donosi visoki stupanj efikasnosti te jednostavnu mehaničku i pogonsku primjenu. U usporedbi sa klasičnom tehnologijom obrade gdje se za odvajanje aktivnog mulja i obrađene vode koristi sekundarna taložnica, MBR postrojenje koristi membrane s kojima često postiže bolju kakvoću efluenta od propisane. Za filtraciju i odvajanje biomase od obrađene vode najčešće se koriste mikrofiltracijske i ultrafiltracijske membrane. Postoje dva osnovna načina postavljanja membrana: 1) membrana je smještena izvan bioreaktora s kružnim tokom povratka mulja ili 2) membrana je uronjena direktno u bioreaktor. Kada je membrana smještena izvan bioreaktora upotrebljava se tlačna tangencijalna filtracija (engl. *crossflow filtration*), dok se kod uronjenih membrana odvija filtracija pod vakuumom te je potrebna aeracija membrane kako ne bi odmah došlo do začepljivanja membrane. Prednost konfiguracije s uronjenom membranom naspram konfiguracije s tangencijalnom filtracijom je puno veća ušteda energije, ostvarena zbog visokog iskorištenja vode na samoj membrani i nižeg podtlaka. Nedostatak konfiguracije s uronjenom membranom je potreba za puno većom površinom, zbog rada pri nižem fluksu vode, ali tomu se može doskočiti povezivanjem membrana u module.

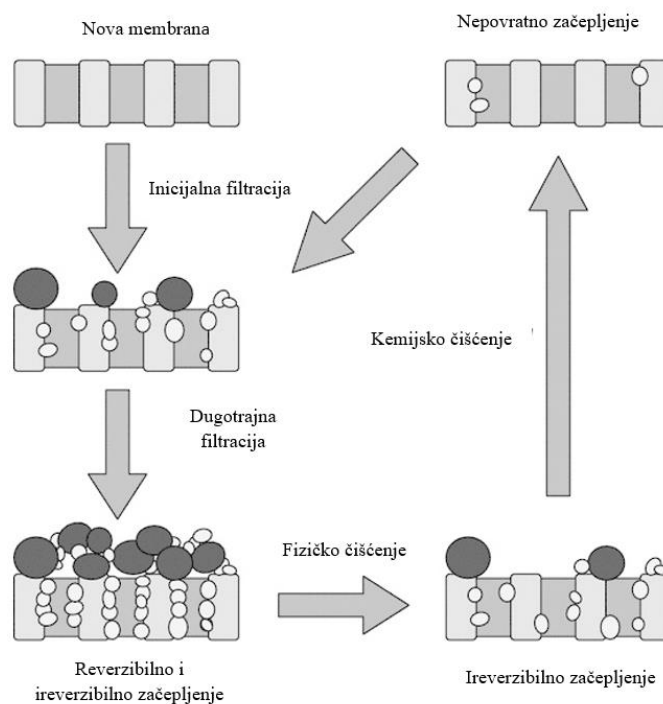
U membranskoj se tehnologiji koriste četiri osnovna membranska modula: pločaste membrane (engl. *flat sheet*), šuplja vlakna (engl. *hollow fibre*), tubularne membrane (engl. *tubular*) i spiralno namotane membrane (engl. *spiral-wound*). Od svih navednih tipova

membrana, pločaste membrane i šuplja vlakna danas dominiraju MBR tržištem, a najzastupljeniji proizvođači na svjetskom tržištu su Kubota i Zenon (Judd, 2006).

2.4.1. Začepeljivanje membrana

Glavna prepreka široj upotrebi MBR-a za pročišćavanje otpadnih voda je začepeljivanje membrana, jer ono povećava operativne troškove. Onečišćenje membrane obično se definira kao nakupljanje flokula mulja, koloida, otopljenih tvari kao i anorganskih tvari u porama membrane i taloženje takvih spojeva na površini membrane. Začepeljivanje membrane vidljivo je porastom transmembranskog tlaka ili smanjenjem fluksa permeata, a najviše je izraženo na početku filtracijskog procesa kada dolazi do stvaranja primarnog sloja nečistoća na membrani.

Prema sklonosti uklanjanja nečistoća fizičkim i kemijskim čišćenjem, začepeljivanje membrane može biti: 1) reverzibilno - onečišćenje koje se može lako ukloniti fizičkim čišćenjem 2) ireverzibilno - onečišćenje koje se ne može ukloniti fizičkim čišćenjem, ali se može lako ukloniti kemijskim čišćenjem ili 3) nepovratno - onečišćenje koje ne može ukloniti niti na jedan način čišćenja i rezultat je starenja membrane (slika 5).



Slika 5. Vrste začepeljivanja (Ladewig i Al-Shaeli, 2017)

Do danas još nije točno dokazano koji od faktora najviše utječe na čepljenje membrana, no puno je aktualnih istraživanja koja se bave tim problemom. Ta istraživanja najviše pažnje i značaja kao mogućim uzročnicima začepeljivanja membrana prepisuju izvanstaničnim polimerima koje izlučuju stanice mikroorganizama (engl. extracellular polymeric substances – EPS). To su mikrobni produkti potrebni za razvoj biofilмова, flokula i zaštitnog sloja oko bakterija. Njihova prisutnost je odgovorna za adsorpciju mnogih tvari na membranu i povezivanje komponenti aktivnog mulja, koje onda djeluju kao barijera protoku permeata te mogu uzrokovati značajno začepeljivanje (Matošić, 2018).

2.5. PRIMJENA MATEMATIČKIH MODELA U DIZAJNIRANJU PROCESA

Modeliranje procesa otpadnih voda pruža više mogućnosti za nadogradnju i bolje razumijevanje novog dizajna postrojenja, kao i poboljšanja operativnih kontrola. Modeli se koriste za pojednostavljanje stvarnosti na način da opisuju onaj dio stvarnosti koji je relevantan za razumijevanje željenog procesa. Parametri koje je potrebno uključiti u matematički model uvelike ovise o ciljevima modela. Za matematičko modeliranje sustava za pročišćavanje otpadnih voda razvijena su dva osnovna tipa modela: model ustaljenog stanja (engl. *steady state model*) i dinamički model (engl. *dynamic model*). Model ustaljenog stanja primjenjuje konstante protoke i koncentracije te je zbog toga relativno jednostavan. Uz to, ovaj model ne zahtjeva potpuni opis svih parametara sustava i orijentiran je prema karakterizaciji najvažnijih parametara dizajniranog sustava (Chen i sur., 2020). Dinamički modeli, za razliku od ustaljenih, koriste različite protoke i koncentracije te uključuju vrijeme kao jedan od svojih parametara. Oni su puno kompleksniji od ustaljenih modela i koriste se za predviđanje vremenski ovisnog odgovora nekog postojećeg ili predloženog sustava. Sva organska tvar iz influenta, osim topljivog nerazgradivog KPK, biva ili iskorištena od strane mikroorganizama za stvaranje nove biomase ili se akumulira u sustavu kao nerazgradiv dio biomase. Kao prvi korak u modeliranju parametara procesa obrade otpadne vode važno je napraviti procjenu karakteristika otpadne vode kako bi saznali koliko je influent organski opterećen i koliko će to opterećenje utjecati na prirast mikrobne biomase.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. OBRADA OTPADNE KOMUNALNE VODE U LABORATORIJSKOM BIOREAKTORU

3.1.1. Otpadna voda i mulj

Proces je vođen kontinuirano tijekom 8 dana, aktivnim muljem i otpadnom vodom uzetim sa Centralnog uređaja za pročišćavanje otpadnih voda grada Zagreba. Tijekom pokusa uzeto je ukupno 20 L aktivnog mulja i 400 L otpadne vode, od čega je 20 L mulja i 200 L otpadne vode uzeto 1. dana pokusa te 200 L otpadne vode 4. dana pokusa. Aktivni mulj (slika 6), sakupljen je iz bioeracijskog bazena koji je prikazan na slici 7, a otpadna voda je uzimana nakon primarne obrade, iza primarnog taložnika, iz kanala koji je vidljiv na slici 8. Dnevni protok otpadne vode kroz laboratorijsko MBR postrojenje tijekom pokusa iznosio je 48 L.



Slika 6. Aktivni mulj iz bioeracijskog bazena



Slika 7. Bioaeracijski bazen u centralnom zagrebačkom uređaju za pročišćavanje otpadnih voda



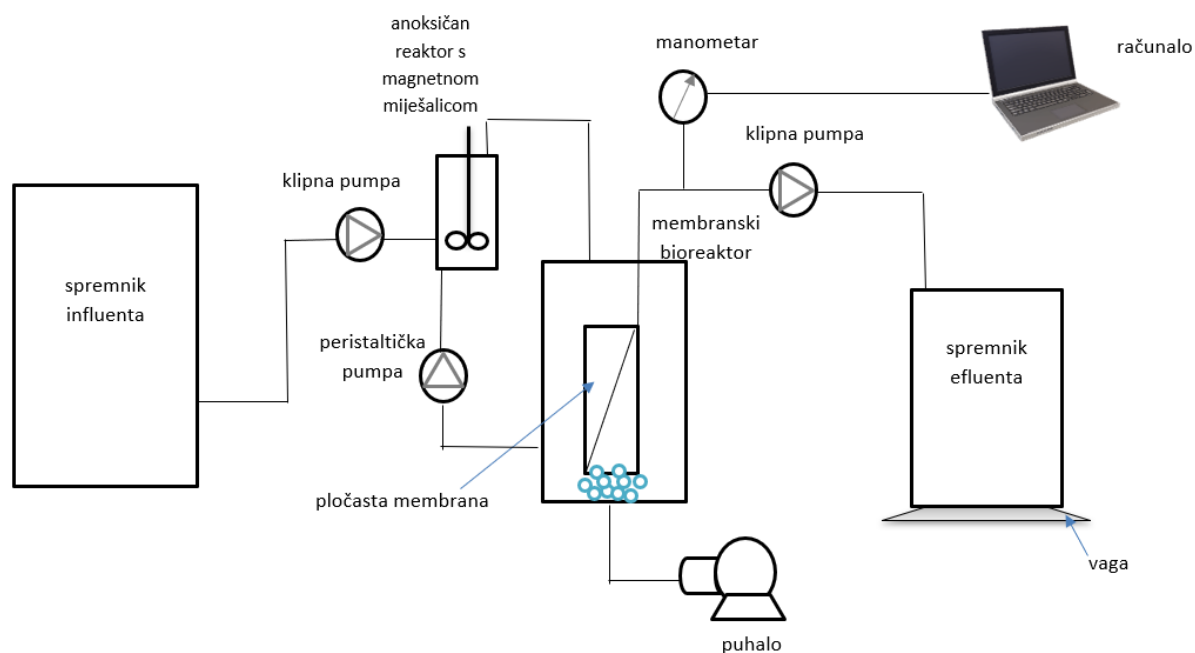
Slika 8. Kanal nakon primarnog taložnika iz kojeg su uzimani uzorci otpadne vode

3.1.2. Tehničke karakteristike laboratorijskog MBR postrojenja

U laboratorijskom MBR postrojenju (slika 9), prikazanom shematski na slici 10, proveden je pokus biološke obrade otpadne vode grada Zagreba. Postrojenje se sastojalo od: 1) spremnika influenta -volumena 100 L; 2) membranskog bioreaktora (MBR) u kojemu se odvijao aerobni proces nitrifikacije - ukupnog volumena 20 L; 3) uronjene pločaste membrane kroz koju se odvijala filtracija obrađene otpadne vode; 4) vakuum manometra (Ashcroft) za praćenje podtlaka na membrani; 5) računala koje je bilježilo promjene tlaka na membrani; 6) puhala koje je pomoću crijeva i difuzora uvodilo zrak protokom od $1,9 \text{ L min}^{-1}$ na dno MBR-a, ispod same membrane, u svrhu aeracije i čišćenja membrane; 7) dvije klipne pumpe sa dvostrukom pumpnom glavom, snage 0,48 kW i protoka 2 L h^{-1} - od kojih je jedna služila za dotok influenta u MBR i bila spojena na nivo – sondu uronjenu u MBR koja je održavala stalnu razinu suspenzije aktivnog mulja u MBR-u, dok je druga pumpa bila za crpljenje efluenta iz MBR-a preko membrane; 8) anoksičnog reaktora s preljevom u kojem se odvijao proces denitrifikacije otpadne vode – ukupnog volumena 4 L; 9) peristaltičke pumpe koja je služila za pumpanje suspenzije aktivnog mulja iz MBR-a u anaerobni reaktor i 10) spremnika efluenta – volumena 50 L.



Slika 9. Laboratorijsko pilot postrojenje



Slika 10. Shema laboratorijskog MBR postrojenja

Membranski bioreaktor korišten u ovom pokusu je uređaj tvrtke „Kubota“. U bioreaktoru se nalazila uronjena pločasta membrana (engl. *flat-sheet membrane*) tipa plate & frame, model XJ3, s veličinom pora od $0,4 \mu\text{m}$ i ukupnom površinom od $0,11 \text{ m}^2$. Tijekom pokusa izmijenjene su 3 membrane, a njihovo je čišćenje prikazano u poglavlju 3.5.3.

3.1.3. Opis procesa

Proces obrade otpadne vode odvijao se kontinuirano, tijekom 8 dana. Influent je pumpan klipnom pumpom iz ulaznog spremnika u anoksični reaktor protokom od 2 L h^{-1} , gdje je postavljena magnetna miješalica. Tu se otpadna voda miješala sa suspenzijom aktivnog mulja koji se peristaltičkom pumpom crpio direktno iz MBR-a protokom od 6 L h^{-1} . Vrijeme zadržavanja u anoksičnom reaktoru bilo je 2 h, te se nakon toga suspenzija mulja i influenta prelijevala u MBR. Pomoću klipne pumpe ispumpavan je efluent iz MBR-a (permeat) i sakupljan u spremniku zapremnine 50 L, protokom od 2 L h^{-1} . U tablici 2 prikaz je svih provedenih analiza u influentu, efluentu, anoksičnom reaktoru i suspenziji aktivnog mulja iz MBR-a. Osim navedenih analiza, tijekom eksperimenta, svaki drugi dan pokusa, određivana je i biološka aktivnost aktivnog mulja kako bi se dobio uvid u radno stanje mikroorganizama i njihovu sposobnost nitrifikacije, odnosno denitrifikacije prilikom obrade otpadne vode.

Tablica 2. Analize koje su se provodile u influentu, efluentu, anoksičnom reaktoru i MBR-u tijekom pokusa (Objašnjenje svih kratica nalazi se u prilogu 1)

INFLUENT	EFLUENT	MBR	ANOKSIČAN REAKTOR
pH, DO, KPK _{sirovi} , KPK _{filtrirani} , BPK _{5sirovi} , BPK _{5filtrirani} , NH ₄ -N, TP, TN, TSS, VSS, ISS	pH, BPK ₅ , NH ₄ -N, TP, TN, NO ₃ -N, NO ₂ -N	pH, DO, TP, TN, TSS, VSS, ISS, SVI	pH, DO

3.2. PRIMJENA MATEMATIČKOG MODELA

3.2.1. Primjena matematičkog modela za procjenu frakcije otpadne vode

Za određivanje ukupne BPK (BPK_T) vrijednosti koristio se izraz [6]. Računanje uzima u obzir da je reakcija razgradnje kinetike prvog reda. Gdje je BPK_T vrijednost BPK nakon vremena t u danima ($t = 5$), a k konstanta čija vrijednost varira za različite tipove otpadnih voda uz tipičnu vrijednost od 0,23. Sirovi KPK (KPK_s) dobiven je oduzimanjem frakcije otopljenog KPK (KPK_o) od ukupnog (KPK), a izraz je prikazan jednadžbom [7]. Otopljeni BPK (BPK_o) izračunat je prema izrazu [8]. Inertna suspendirana tvar dobivena je iz izraza [9], gdje VSS predstavlja organsku suspendiranu tvar izraženu u g/m³. Biorazgradivi KPK (KPK_b) dobiven je množenjem BPK₅ sa izračunatim koeficijentom konverzije 1,57 [10]. Oduzimanjem biorazgradive frakcije KPK (KPK_b) od ukupne vrijednosti KPK (KPK), kao što je prikazano u jednakosti [11], dobiven je nerazgradivi KPK (KPK_i). Nerazgradiv suspendirani KPK (KPK_{si}) izračunat je prema jednadžbi [12], dok je biorazgradiv suspendirani KPK (KPK_{sb}) dobiven iz jednadžbe [13]. Nerazgradiv otopljeni KPK (KPK_{oi}) je onaj koji se ne može ukloniti obradom te zaostaje u efluentu, a prikazan je jednadžbom [14].

$$BPK_T = BPK_5 / (1 - e^{(-0.23 \cdot 5)}) \quad [6]$$

$$KPK_5 = KPK - KPK_0 \quad [7]$$

$$BPK_0 = BPK_5 \cdot (1 - e^{-kt}) \quad [8]$$

$$X_t = VSS \cdot \left(1 - \frac{1.57 (BPK_5 - BPK_0)}{(KPK - KPK_0)} \right) \quad [9]$$

$$KPK_b = BPK_5 \cdot 1.57 \quad [10]$$

$$KPK_I = KPK - KPK_b \quad [11]$$

$$KPK_{sl} = X_I \cdot KPK_S / VSS \quad [12]$$

$$KPK_{sb} = KPK - KPK_{sl} \quad [13]$$

$$KPK_{ol} = KPK_I - KPK_{sl} \quad [14]$$

3.2.2. Primjena matematičkog modela za predviđanje rasta aktivnog mulja

Za predviđanje rasta mikrobne biomase i aktivnog mulja koristio se literaturni matematički model ustaljenog stanja čija je pretpostavka potpuna razgradnja biorazgradivog KPK u procesu. Najvažniji parametar biran tijekom dizajniranja procesa bio je SRT (engl. Sludge retention time), a dobiven je sljedećim izrazom [15]:

$$SRT = \frac{\text{masa mulja u bioreaktoru}}{\text{masa mulja dnevno izvedena iz bioreaktora}} \quad [15]$$

Matematički model predviđa da je masa ukupne suspendirane organske tvari u bioreaktoru (mX_T) jednaka zbroju mase živih bakterija (mX_B), mase endogenih ostataka (mX_E), mase suspendirane inertne organske tvari iz otpadne vode ($mX_{I(i)}$), mase anorganskog dijela živih bakterija (mX_{BIO}) i mase suspendirane anorganske tvari iz otpadne vode ($mX_{IO(i)}$) [16]:

$$mX_T = mX_B + mX_E + mX_{I(i)} + mX_{BIO} + mX_{IO(i)} \quad [16]$$

Mase navedene u gornjoj jednadžbi, dobivene su iz narednih jednadžbi [17 - 21]:

$$mX_B = \frac{Q_i \cdot SRT \cdot Y \cdot \frac{KPK_{bi}}{1+(b \cdot SRT)}}{1000} \quad [17]$$

$$mX_E = f_d \cdot b \cdot SRT \cdot mX_B \quad [18]$$

$$mX_{I(i)} = \frac{Q_i \cdot X_{Ii} \cdot SRT}{1000} \quad [19]$$

$$mX_{BIO} = f_i \cdot mX_B \quad [20]$$

$$mX_{IO(i)} = \frac{Q_i \cdot ISS \cdot SRT}{1000} \quad [21]$$

Gdje su Y , f_i , f_d i b koeficijenti poznatih vrijednosti za određene uvjete u bioreaktoru prikazani u tablici. Q_i predstavlja dnevni protok influenta [m^3/dan], KPK_{bi} je biorazgradivi KPK [$gKPK/m^3$], X_{Ii} predstavlja suspendirane inertne organske tvari u influentu [$gVSS/m^3$] te ISS predstavlja suspendirane anorganske tvari u influentu [g/m^3].

Tablica 3. Stehiometrijske i kinetičke konstante ponašanja heterotrofa kod ustaljenog stanja (Henze, 1987)

Faktor za izračun anorganskog udjela živih bakterija	f_i	0,15	/
Prinos	Y	0,47	$gVSS/gKPK$
Specifična stopa bakterijskog raspada	b	0,1	$gMLVSSgVSS^{-1}dan^{-1}$
Nerazgradivi dio bakterijske organske tvari	f_d	0,1	$gVSS/gVSS$

Nakon izračunate mase mulja pri izabranom SRT-u, pomoću željene koncentracije mulja, potrebno je odrediti volumen reaktora (V_b) prema jednadžbi [22]:

$$X_T = \frac{mX_T}{V_b} \quad [22]$$

Maseni protok viška mulja izražen u $kgTSS$ koji uređaj proizvede dnevno dobiva se iz jednadžbe [23]:

$$mX_T = \frac{mX_T}{SRT} = \frac{X_T \cdot V_b}{SRT} = X_T \cdot Q_V \quad [23]$$

3.2.3. Masena bilanca procesa

Tijekom eksperimenta, napravljene su masene bilance protoka (Q), ukupnog fosfora (TP), organskog dušika (TKN), nitrata (NO_3), kemijske potrošnje kisika (KPK) i ukupne potrebe

za kisikom (TOD). Za proračune bilance mase korištene su koncentracije praćenih parametara te fluksevi influenta, efluenta i viška mulja. Za koncentracije TP, TN, KPK, TKN, NO_x, DO uvrštavane su srednje vrijednosti rezultata dobivenih tijekom eksperimenta. Pri izradi masene bilance korišten je bio maseni protok prema formuli [24]:

$$Q_{m_{inf}} = Q_{m_{efl}} + Q_{m_{vm}} \quad [24]$$

Gdje je:

- $Q_{m_{inf}}$ – maseni protok influenta [g dan⁻¹]
- $Q_{m_{efl}}$ - maseni protok efluenta [g dan⁻¹]
- $Q_{m_{vm}}$ – maseni protok viška mulja [g dan⁻¹]

3.3. TESTIRANJE BIOLOŠKE AKTIVNOSTI AKTIVNOG MULJA

Testiranje biološke aktivnosti aktivnog mulja provodilo se u laboratorijskom SBR – uređaju tvrtke Applikon (slika 11). Uređaj se sastoji od reaktora volumena 4 L, u koji su ugrađene elektrode za mjerenje pH i koncentracije otopljenog kisika te senzor za mjerenje temperature. Uređaj je povezan cijevima na bocu sintetskog zraka koji se koristi za aeraciju ispitivanog aktivnog mulja i održavanje aerobnih uvjeta tijekom testa nitrifikacije, te na bocu dušika koji se koristi za ispuhivanje otopljenog kisika i održavanje anoksičnih uvjeta tijekom testa denitrifikacije. Miješanje aktivnog mulja se provodilo upotrebom dvostruke lopataste miješalice. Kontrolno - upravljačka jedinica SBR-uređaja služila je za vođenje procesa obrade, te su preko nje elektrode i senzori bili spojeni na računalni sustav. Van Loosdrecht i sur. (2016.) detaljno su opisali metodu kemijskog praćenja biološke aktivnosti mulja mjerenjem koncentracije nitrata i amonijaka kroz vrijeme u svojoj knjizi i upravo je ona korištena pri izvođenju testova biološke aktivnosti. Testiranje biološke aktivnosti sastojalo se od provođenja testova nitrifikacije - postupak pretvorbe amonijaka u nitrata i testova denitrifikacije - postupak pretvorbe nitrata u plinovit dušik, N₂. Iz membranskog bioreaktora uzeto je 1,5 L suspenzije mulja i stavljeno u SBR uređaj. Namješten je protok zraka preko puhala od 3 L min⁻¹ kako bi koncentracija otopljenog kisika prelazila 2 mgO₂ L⁻¹, te uspostavljeno miješanje električnom miješalicom pri 300 okretaja u minuti. Zatim je u suspenziju dodano 7,5 mL otopine amonijevog klorida (NH₄Cl), koncentracije 36 g L⁻¹, kako bi početna koncentracija NH₄-N u suspenziji mulja bila približna 50 mg/L. Uzorci suspenzije (5 mL) uzeti su u 0., 10., 20., 30. i 60. minuti

nitrifikacije, profiltrirani kroz filter (CHROMAFIL Xtra PET, 25 mm, 0,45 μm) te je u njihovim filtratima određena koncentracija $\text{NH}_4\text{-N}$ i $\text{NO}_3\text{-N}$. Odmah pri završetku nitrifikacije, na istom uzorku aktivnog mulja, proveden je test denitrifikacije. Prvo je prekinut dovod sintetskog zraka za aeraciju i uključeno propuhivanje plinovitim dušikom (N_2) kako bi se uklonio sav otopljen kisik u suspenziji aktivnog mulja. Kad je koncentracija otopljenog kisika pala na 0,0 mg L^{-1} , u bioreaktor se dodalo 0,63 g bezvodnog natrijevog acetata (NaAc), prethodno otopljenog u 10 mL destilirane vode kako bi početna vrijednost KPK bila oko 300 mg L^{-1} . Zatim su ponovno uzeti uzorci suspenzije (5 mL) u istim vremenskim intervalima; 0., 10., 20., 30. i 60. minuti. Uzorci su profiltrirani kroz filter (CHROMAFIL Xtra PET, 25 mm, 0,45 μm) te je u svim filtratima određena koncentracija $\text{NO}_3\text{-N}$, dok su u filtratima 0. i 60. minute određene i KPK vrijednosti.

3.3.1. Određivanje specifične brzine oksidacije amonijaka u procesu nitrifikacije i specifične brzine denitrifikacije

U nefiltriranom uzorku suspenzije mulja, određivana je TSS i VSS vrijednost. U filtriranom uzorku određivana je $\text{NO}_3\text{-N}$ vrijednost. Podaci su bilježeni grafički u MS Excel programu. Iz grafičkog prikaza ovisnosti koncentracije nitrata o vremenu određen je koeficijent smjera pravca, koji je jednak brzini nastajanja nitrata (nitrifikacija), odnosno potrošnje nitrata (denitrifikacija). Tako dobivene brzine su izražene u $\text{mgNO}_3\text{-NL}^{-1}\text{min}^{-1}$ i podijeljene koncentracijama VSS, te su dobivene specifične brzine izražene u $\text{mgNO}_3\text{-N(gVSS)}^{-1}\text{min}^{-1}$.



Slika 11. Laboratorijski uređaj za mjerenje biološke aktivnosti aktivnog mulja

3.4. LABORATORIJSKE ANALIZE

3.4.1. Određivanje ukupne suspendirane tvari (TSS)

Filtracija je provedena na staklenom filter papiru ($1\mu\text{m}$, GF/C, Whatman) pri sniženom tlaku, no prije same filtracije na analitičkoj vagi (Mettler, Type H 15) je određena masa čistog filter papira. Nakon filtracije, filter papir s uzorkom je sušen u sušioniku na $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ u aluminiskoj posudici do konstantne mase. Osušeni filter s talogom je dosušen u eksikatoru i izvagan te je iz razlike mase čistog filter papira i filter papira s talogom izračunata TSS (Total suspended solids – TSS) vrijednost.

Pribor: stakleni filter papir (1 μ m, GF/C, Whatman), aparat za vakumsku filtraciju, analitička vaga (Mettler, Type H 15), sušionik, aluminijska posudica, metalne hvataljke, eksikator

3.4.2. Određivanje anorganske suspendirane tvari (ISS) i organske suspendirane tvari (VSS)

Organska suspendirana tvar (engl. *volatile suspended solids* - VSS) određivana je nakon određivanja TSS-a te je za to korišten filter papir s talogom iz kojeg je prethodno izračunat TSS. Filter papir s talogom žaren je u mufolnoj peći na 550 °C oko 3 sata, a potom je ohlađen u eksikatoru i vagan. Razlika masa čistog filter papira i filter papira s talogom nakon žarenja jednaka je anorganskoj suspendiranoj tvari (engl. *inorganic suspended solids* - ISS). Organska suspendirana tvar (VSS) jednaka je razlici dobivenih koncentracija TSS i ISS.

Pribor: porculanska zdjelica, željezne hvataljke, mufolna peć, eksikator, analitička vaga (Mettler, Type H 15)

3.4.3. Određivanje kemijske potrošnje kisika (KPK)

Kemijska potrošnja kisika je mjera kisikovog ekvivalenta sadržaja organskih i anorganskih tvari u vodi koje su podložne oksidaciji s jakim oksidansom i izražava se u mg O₂/L vode. Određivanje KPK provedeno je, bikromatnom metodom, pomoću kivetnih testova LCK 514 i LCK 314 (Hach). Prema uputi proizvođača u kivetu je pipetom dodano 2 mL filtriranog ili nefiltriranog uzorka te je ona dobro promiješana. Kiveta je zatim stavljena u termostat s HSD tehnologijom (High Speed Digestion) na 15 minuta pri temperaturi od 175 °C kako bi se provela digestija. Nakon završene digestije, kiveta je ponovno promiješana i ostavljena da se ohladi na sobnu temperaturu. Spektrofotometrom je određena KPK vrijednost.

Pribor: Kivetni testovi LCK 514 (100 – 2000 mgO₂ L⁻¹) i LCK 314 (15 – 150 mgO₂ L⁻¹) za mjerenje KPK (Hach), varijabilna ručna pipeta (Eppendorf) s nastavcima, termostat (HT 200S, Hach), šprica (5 mL), filter za špricu Chromafil Xtra GF-100/25, 1,0 μ m (MACHEREY-NAGEL GmbH Co KG, Njemačka), spektrofotometar (HACH DR3900)

3.4.4. Određivanje biološke potrošnje kisika (BPK₅)

BPK₅ (biološka potrošnja kisika nakon 5 dana) predstavlja količinu kisika otopljenog u vodi koju potroše mikroorganizmi prisutni u vodi za 5 dana (120 h +/- 1 h) inkubacije pri 20°C

+/- 0,5°C. BPK₅ je određivan OxiTop uređajem. U staklenoj tikvici ili menzuri, ovisno o KPK i očekivanoj koncentraciji utrošenog kisika u mg/L nakon 5 dana, odmjeri se određeni volumen homogeniziranog uzorka te se prebaci u bočicu od tamnog stakla. U bočicu se zatim stavi magnet i gumeni nastavak za grlo bočice u koji se stave dvije granule NaOH. Bočica se zatvori OxiTop-om te se nulira istovremenim pritiskom na tipke S i M dok se na zaslonu ne prikažu dvije nule (00). Stavi se u prethodno podešen termostat na 20 ± 1 °C, tako da se magnet okreće ne dirajući staklene stijenke boce. Nakon 5 dana očitava se rezultat. Uređaj ima mogućnost mjerenja pojedinačno nakon svakog dana, od prvog do petog, kao i trenutnog rezultata mjerenja. Očitani rezultat na OxiTop uređaju pomnožen s faktorom iz tablice 4 daje koncentraciju utrošenog kisika nakon 5 dana u mg L⁻¹.

Pribor: OxiTop mjerni sistem, induktivna magnetska mješalica, termostat (20 °C), magneti, prigodne mjerne tikvice, gumeni tobolac

Kemikalije: NaOH tablete

Tablica 4. Faktori za izračun vrijednosti koncentracije utrošenog kisika nakon 5 dana u mg L⁻¹ u odnosu na volumen uzorka

Volumen uzorka (ml)	Mjerno područje (mg L ⁻¹)	Faktor
432	0-40	1
365	0-80	2
250	0-200	5
164	0-400	10
97	0-800	20
43,5	0-2000	50
22,7	0-4000	100

3.4.5. Određivanje ukupnog dušika (TN)

Koncentracija ukupnog dušika je određivana pomoću kivetnog testa LCK 238 LATON (Hach). U reakcijsku kivetu, prema uputama proizvođača, pipetom je dodano 0,5 mL homogeniziranog uzorka odgovarajućeg razrjeđenja, 2 mL reagensa A i jedna tableta B. Kiveta

je zatim stavljena u termostat s HSD tehnologijom (High Speed Digestion) na 15 minuta pri temperaturi od 175 °C. Nakon provedene digestije reakcijska kiveta je ostavljena da se ohladi na sobnu temperaturu. Zatim je dodan MicroCap C, te je uzeto 0,5 mL digestiranog uzorka u kivetu koja sadrži 60 % sumporne kiseline i 33 % fosfatne kiseline, zajedno s reagensom D. Uzorak je ostavljen mirovati 15 min kako bi se razvilo obojenje, nakon čega je na spektrofotometru određena koncentracija ukupnog dušika.

Pribor: Kivetni test LCK 238 LATON (5-40 mgN L⁻¹) za mjerenje koncentracije ukupnog dušika (Hach), varijabilna ručna pipeta (Eppendorf) s nastavcima, termostat (HT 200S, Hach), stalak za epruvete, spektrofotometar HACH DR3900

3.4.6. Određivanje koncentracije amonija

Koncentracija amonija određivana je pomoću kivetnog testa LCK 303 (Hach) prema uputama proizvođača. U reakcijsku kivetu je pipetom dodano 0,2 mL uzorka odgovarajućeg razrjeđenja, te je ona zatvorena s DosiCap Zip čepom. Reakcijska je kiveta potom ostavljena 15 min kako bi se razvilo obojenje, nakon čega je pomoću spektrofotometra određena koncentracija amonija.

Pribor: Kivetni test LCK 303 (2,0-47,0 mg L⁻¹ NH₄-N; Hach), varijabilna ručna pipeta s nastavcima (Eppendorf), stalak za epruvete, spektrofotometar (DR3900; Hach)

3.4.7. Određivanje koncentracije nitrata

Koncentracija nitratnih iona u uzorku određivana je pomoću kivetnog testa LCK 339 (Hach) prema uputama proizvođača. Uzorak je prvo filtriran i odgovarajuće razrijeđen, zatim je pipetom uzet alikvot od 1 mL i prenesen u kivetu kojoj je potom dodano 0,2 mL reagensa A. Nakon 15 min čekanja razvitka potpunog obojenja, pomoću spektrofotometra je određena koncentracija nitratnih iona.

Pribor: Kivetni test LCK 339 (0,23 – 13,50 mg L⁻¹ NO₃ – N) za mjerenje koncentracije nitrata (Hach), varijabilna ručna pipeta (Eppendorf) s nastavcima, šprica (5 mL), filter za špricu Chromafil Xtra GF-100/25, 1,0 μm (MACHEREY-NAGEL GmbH Co KG, Njemačka), spektrofotometar HACH DR3900

3.4.8. Određivanje koncentracije nitrita

Koncentracija nitritnih iona u uzorcima efluenta određivana je pomoću kivetnog testa LCK 341 (Hach). Prema uputama proizvođača, u kivetu je pipetom dodano 2 mL uzorka odgovarajućeg razrjeđenja. Kiveta je zatim zatvorena DosiCap Zip čepom i promiješana. Reakcijska kiveta je ostavljena 10 min, nakon čega je pomoću spektrofotometra izmjerena koncentracija nitrita.

Pribor: Kivetni test LCK 341 (0,015 - 0,6 mg L⁻¹ NO₂-N) za mjerenje koncentracije nitrita (Hach), varijabilna ručna pipeta (Eppendorf) s nastavcima, stalak za epruvete, spektrofotometar HACH DR3900

3.4.9. Određivanje ukupnog fosfora (TP)

Ukupni fosfor u uzorku određivan je kivetnim testom LCK 350 (Hach) prema uputi proizvođača. U kivetu je pipetom dodano 0,4 mL homogeniziranog uzorka odgovarajućeg razrjeđenja. Kiveta je zatim zatvorena DosiCap čepom, dobro promiješana i stavljena u termostat s HSD tehnologijom (High Speed Digestion) na 15 minuta pri temperaturi od 175 °C. Nakon provedenog grijanja, kiveta je ostavljena da se ohladi na sobnu temperatur. Zatim je u kivetu dodano 0,5 mL reagensa B i ona je zatvorena DosiCap čepom, dobro protresena te ostavljena 10 minuta kako bi se razvilo obojenje. Spektrofotometrom HACH DR3900 je određena koncentracija ukupnog fosfora.

Pribor: Kivetni test LCK 350 (2,0 - 20,0 mgP L⁻¹) za mjerenje koncentracije ukupnog fosfora i otopljenog fosfora (Hach), varijabilna ručna pipeta (Eppendorf) s nastavcima, termostat (HT 200S, Hach), stalak za epruvete, spektrofotometar HACH DR3900

3.4.10. Određivanje indeksa volumena mulja (SVI)

Za određivanje indeksa volumena mulja korištena je menzura u koju se napunio uzorak mulja do volumena od 1000 mL (V_{uz}). Uzorak je ostavljen 30 min da se istaloži. Nakon 30 min, očitana je volumen koji zauzima istaložen mulj (V_m). SVI je izračunat prema jednadžbi [25]:

$$SVI = \frac{(V_m * 1000)}{(V_{uz} * TSS)} \text{ [mL g}^{-1}\text{]} \quad [25]$$

Gdje je: SVI – indeks volumena mulja [mL g^{-1}]
Vm – volumen istaloženog mulja [mL]
Vuz – volumen uzorka mulja [mL]
TSS – ukupna suspendirana tvar [g mL^{-1}]

Pribor: Menzura (1000 mL), zaporni sat

3.4.11. Određivanje pH-vrijednosti

pH-vrijednost vode određivana je prijenosnim namjenskim pH-metrom Liquiline Mobile, model CML18. Mjerenje je provođeno uranjanjem elektrode u čašu s uzorkom vode. Kalibracija elektrode je provođena uranjanjem u pufer otopinu sa pH 7.

Pribor: pH – metar Liquiline Mobile CML18 (Endress + Hauser)

Kemikalije: pufer otopina (pufer TEH pH 7,00 ;TPL 7; WTW)

3.4.12. Određivanje koncentracije otopljenog kisika (DO)

Koncentracija kisika je određivana pomoću prijenosnog namjenskog mjerača koncentracije otopljenog kisika. Mjerenje je provođeno uranjanjem elektrode u : bioreaktor, influent tank, efluent tank i anoxic tank, a vrijednost je očitavana na displeju. Instrument je prije svake upotrebe kalibriran na zraku kako bi se dobili točni rezultati.

Pribor: Prijenosni namjenski mjerač otopljenog kisika HQ1130 s elektrodom za otopljeni kisik

3.5. ODREĐIVANJE FILTRACIJSKIH KARAKTERISTIKA MEMBRANA I PRANJE MEMBRANA

3.5.1. Računanje fluksa (J) i permeabilnosti (K)

Fluks filtrirane vode kroz membranu površine $0,11\text{m}^2$ izračunavan je iz izmjenjenog protoka vode Q preračunatog u L h^{-1} prema jednadžbi [26]:

$$J=Q/A \quad [26]$$

Gdje je:

- J – fluks filtrirane vode [$\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$]
- Q – protok filtrirane vode [L h^{-1}]
- A – površina membrane [$0,11 \text{m}^2$]

Permeabilnost membrana predstavlja omjer fluksa permeata i transmembranskog tlaka kao što je prikazano u jednadžbi [27]:

$$K=J/\Delta P \quad [27]$$

Gdje je:

- K – permeabilnost membrana [$\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$]
- J – fluks filtrirane vode [$\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$]
- ΔP – transmembranski tlak [bar]

Permeabilnosti membrana mjerene su u pokusu četiri puta:

1. Prije uranjanja u bioreaktor – permeabilnost čiste membrane
2. Nakon vađenja iz bioreaktora – permeabilnost začepljene membrane
3. Nakon pranja otopinom natrijevog hipoklorita – permeabilnost membrane očišćene od organskih onečišćenja
4. Nakon pranja limunskom kiselinom – permeabilnost membrane očišćene od anorganskog onečišćenja

Permeabilnosti su određivane u zasebnom reaktoru, ukupnog volumena 40. Prije početka svakog mjerenja, membrane su bile uronjene u reaktor na način da su cijelom površinom bile

uronjene u deioniziranu vodu, uključena je klipna pumpa te je izbačen sav zrak iz cijevi i nuliran manometar. Volumen deionizirane vode u bioreaktoru je pri svim mjerenjima bio jednak, a između zamjene membrana reaktor se prao i punio novom deioniziranom vodom. Protok permeata kroz membranu je određivan menzурom i zapornim satom. Fluks je zatim dobiven prema jednadžbi [26], uvrštavanjem izračunatog protoka i znane površine membrane (0,11m²). Uvrštavanjem znanog fluksa te očitnog transmembranskog tlaka odnosno vakuma, prema jednadžbi [27] dobivene su permeabilnosti membrana. Za svako od 12 mjerenja (3 membrane x 4 mjerenja) mjereno je 10 točaka različitih protoka i pripadnih tlakova, iz kojih su zatim izračunate permeabilnosti te srednje vrijednosti i standardne devijacije koje su grafički opisane u poglavlju 4.

Pribor: Menzura (100 mL), zaporni sat

3.5.2. Računanje otpora (R)

Ukupan otpor filtraciji (R_t) je suma pojedinačnih otpora filtraciji R -, a izračunan je prema jednadžbi [28]:

$$R_t = R_m + R_c + R_f \quad [28]$$

Gdje je:

- R_t – ukupni filtracijski otpor [m^{-1}]
- R_m – membranski otpor [m^{-1}]
- R_c – otpor kolača [m^{-1}]
- R_f – otpor začepljenja [m^{-1}]

Otpor filtraciji može se definirati prema jednadžbi [29]:

$$R = \Delta P / \eta \quad [29]$$

Gdje je:

- ΔP = promjena tlaka
- η = viskozitet permeata [$kg\ m^{-1}\ s^{-2}$]
- J = fluks filtrirane vode [$L\ m^{-2}\ h^{-1}$]

Pojedinačni otpori filtraciji su računati iz recipročnih vrijednosti permeabilnosti membrane za čistu membranu uronjenu u deioniziranu vodu (R_m) i za začepljenu membranu uronjenu u deioniziranu vodu (R_m+R_f). Ukupni otpor filtraciji (R_t) je računat prema jednadžbi [29], iz podataka dobivenih tijekom filtracije aktivnim muljem. Uvrštavanjem dobivenih otpora u jednadžbu [28], izračunan je otpor kolača (R_c).

3.5.3. Čišćenje membrana

Kao posljedica čepjenja membrane i dostizanja granične vrijednosti ukupnog otpora, došlo je do porasta podtlaka, pojave mjehurića zraka u cijevima i pada protoka permeata. Razlika podtlaka na stijenci membrane se kretala od početnih -0.005 bara do konačnih $-0,25$ bara, što je bila vrijednost koja je uzeta kao granična i pokazatelj da je membrana začepljena. Tada je membrana bila izvađena iz bioreaktora, zamijenjena čistom membranom i oprana. Nakon mjerenja permeabilnosti začepljene membrane u deioniziranoj vodi, provedeno je kemijsko čišćenje s ciljem oporavka membrane (engl. *recovery cleaning*). Kemijsko čišćenje membrane započelo je pranjem membrane u natrijevom hipokloritu (NaOCl , $c = 100 \text{ mgCl}_2/\text{L}$) koje je trajalo 24 sata i u kojemu je uklonjeno organsko onečišćenje. Zatim se ponovno mjerila permeabilnost membrane te je membrana ostavljena da stoji u limunskoj kiselini ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, $c = 1 \text{ g/L}$) 6 sati kako bi se uklonilo i anorgansko onečišćenje. Na kraju je izmjerena konačna permeabilnost očišćene membrane.

Kemikalije : Natrijev hipoklorit (NaOCl), limunska kiselina ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)

4. REZULTATI

Rezultati prikazani u ovome radu dobiveni su provođenjem biološke obrade aktivnim muljem u laboratorijskom membranskom bioreктору. Cilj eksperimenta bio je procijeniti uspješnost obrade komunalne otpadne vode i ocijeniti biološku aktivnost mikrobne biomase testovima nitrifikacije i denitrifikacije. Također, u ovom radu su ispitivani matematički modeli za predviđanje sastava pojedinih frakcija otpadne vode (Tchobanoglous, 2003) te količine nastanka aktivnog mulja (Henze, 2008). Naposljetku, u ovom radu je istraženo i čepljenje membrana korištenih tijekom obrade vode te njihova rekuperacija uslijed kemijskog čišćenja.

U poglavlju 4.1. prikazane su analize influenta, efluenta i mulja te masena bilanca provedenog eksperimenta.

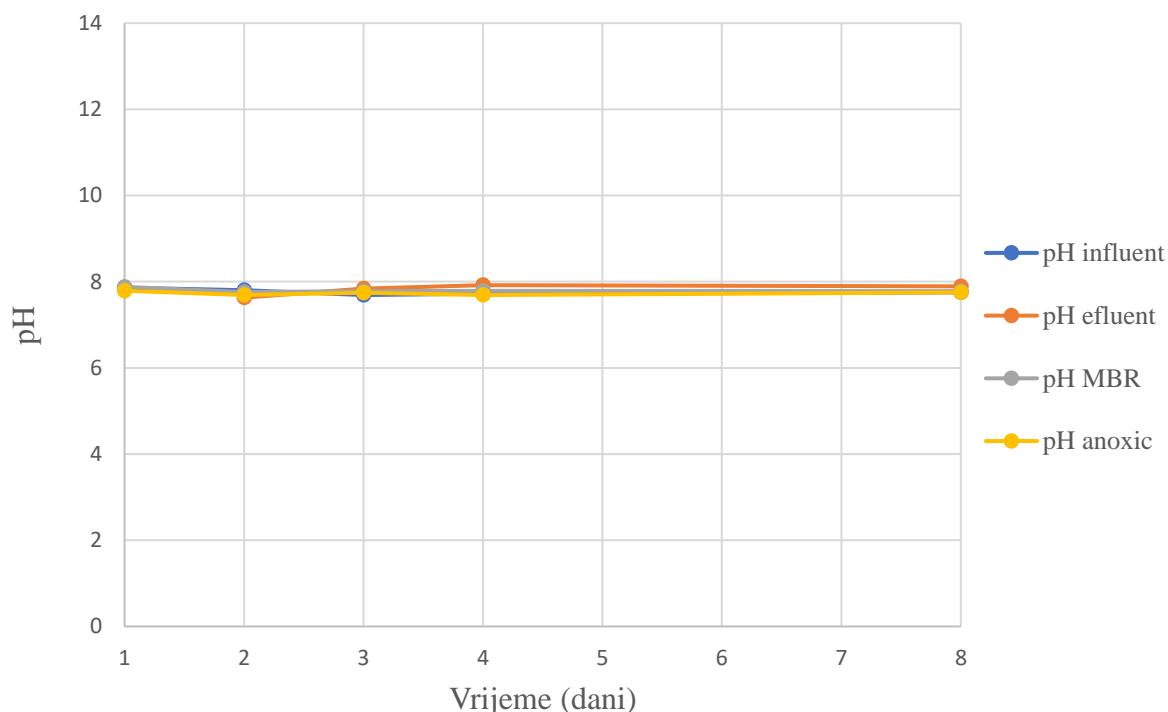
U poglavlju 4.2. prikazani su rezultati testova biološke aktivnosti aktivnog mulja – testova nitrifikacije i testova denitrifikacije.

U poglavlju 4.3. prikazani su grafički rezultati permeabilnosti i otpora membrane.

U poglavlju 4.4. tablično je prikazano testiranje matematičkog modela.

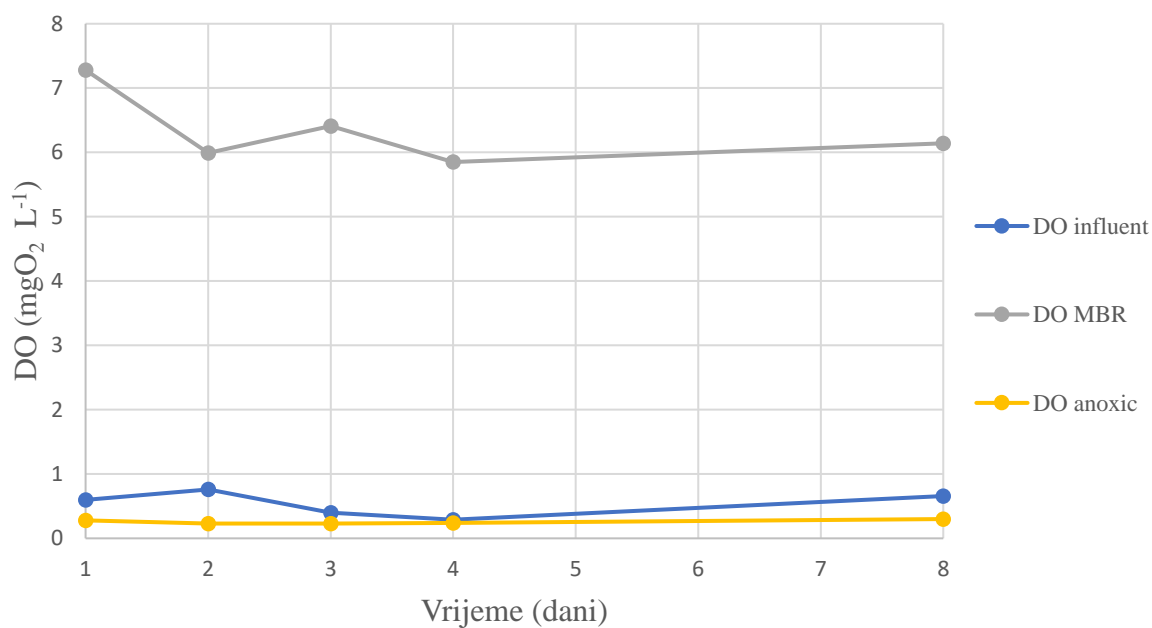
4.1. ANALIZE INFLUENTA, EFLUENTA I MULJA TE MASENA BILANCA PROVEDENOG EKSPERIMENTA

Rezultati mjerenja praćeni su tijekom 8 dana. Dobiveni rezultati prikazani su grafički na sljedećim stranicama, a masena bilanca je prikazana u tablici 5. Slika 12 prikazuje zabilježene pH-vrijednosti u influentu, efluentu, MBR-u i anoksičnom reaktoru, dok je na slici 13 vidljiva promjena koncentracije otopljenog kisika (DO) u influentu, MBR-u i anoksičnom reaktoru. Na slici 14 prikazana je kemijska potrošnja kisika (KPK) za sirov i filtriran influent (komunalnu otpadnu vodu) te efluent (vodu nakon membranskog bioreaktora). Promjena biokemijske potrošnje kisika (BPK₅), u sirovom i filtriranom influentu te efluentu, prikazana je na slici 15. Na slici 16 vidimo raspodjelu dušika tijekom eksperimenta, tj. promjenu koncentracije ukupnog dušika i amonija u ulazu i u izlazu kao i količine nitrata i nitrita na izlazu iz bioreaktora. Slika 17 prikazuje koncentracije ukupnog fosfora u influentu i efluentu, dok na slici 19 vidimo koncentracije ukupnog fosfora u ovisnosti o suspendiranoj organskoj tvari. Rezultati mjerenih vrijednosti ukupnog dušika u ovisnosti o suspendiranoj organskoj tvari prikazani su na slici 18. Promjena ukupne suspendirane tvari (TSS), suspendirane organske tvari (VSS) i suspendirane anorganske tvari (ISS) u mulju kroz dane, vidljiva je na slici 20. Slika 21 prikazuje dobivene indekse volumena mulja tijekom eksperimenta.

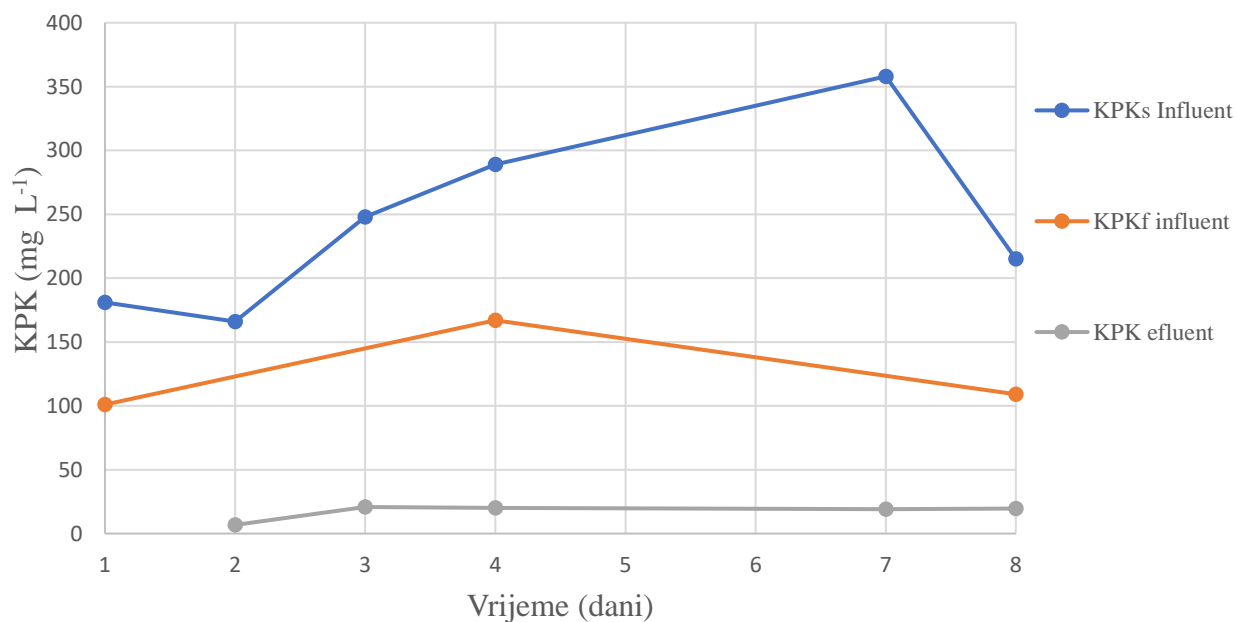


Slika 12. pH-vrijednosti u: influentu, efluentu, membranskom bioreaktoru i anoksičnom

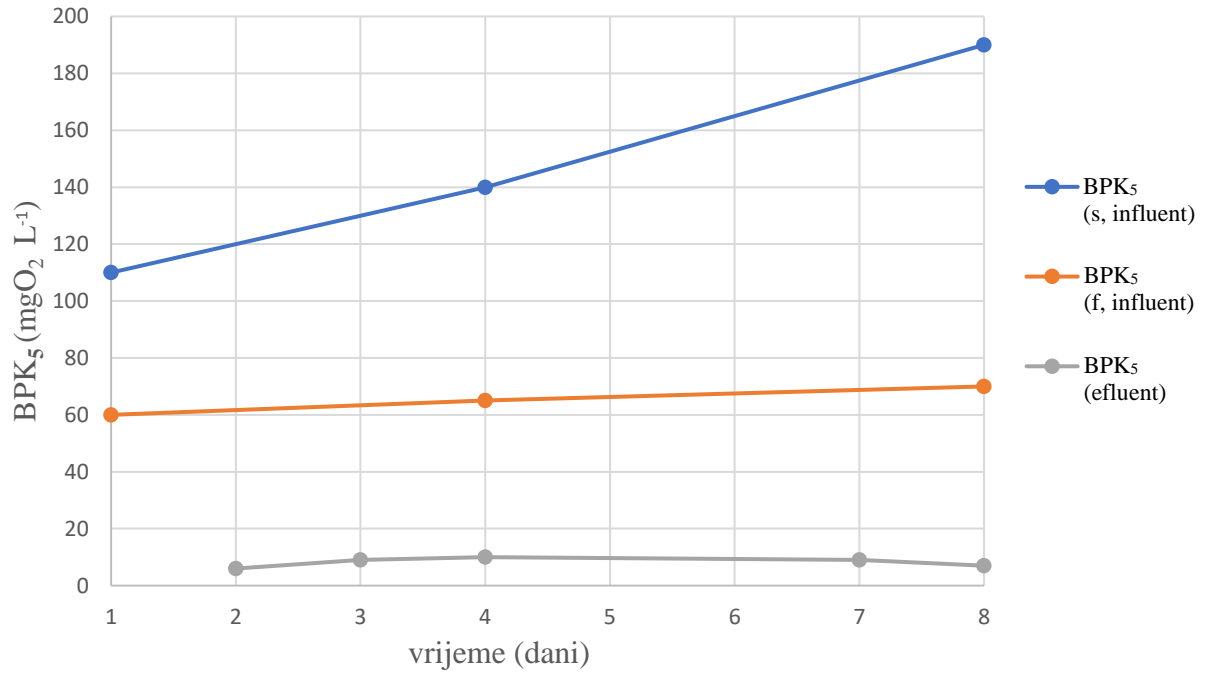
reaktoru tijekom eksperimenta



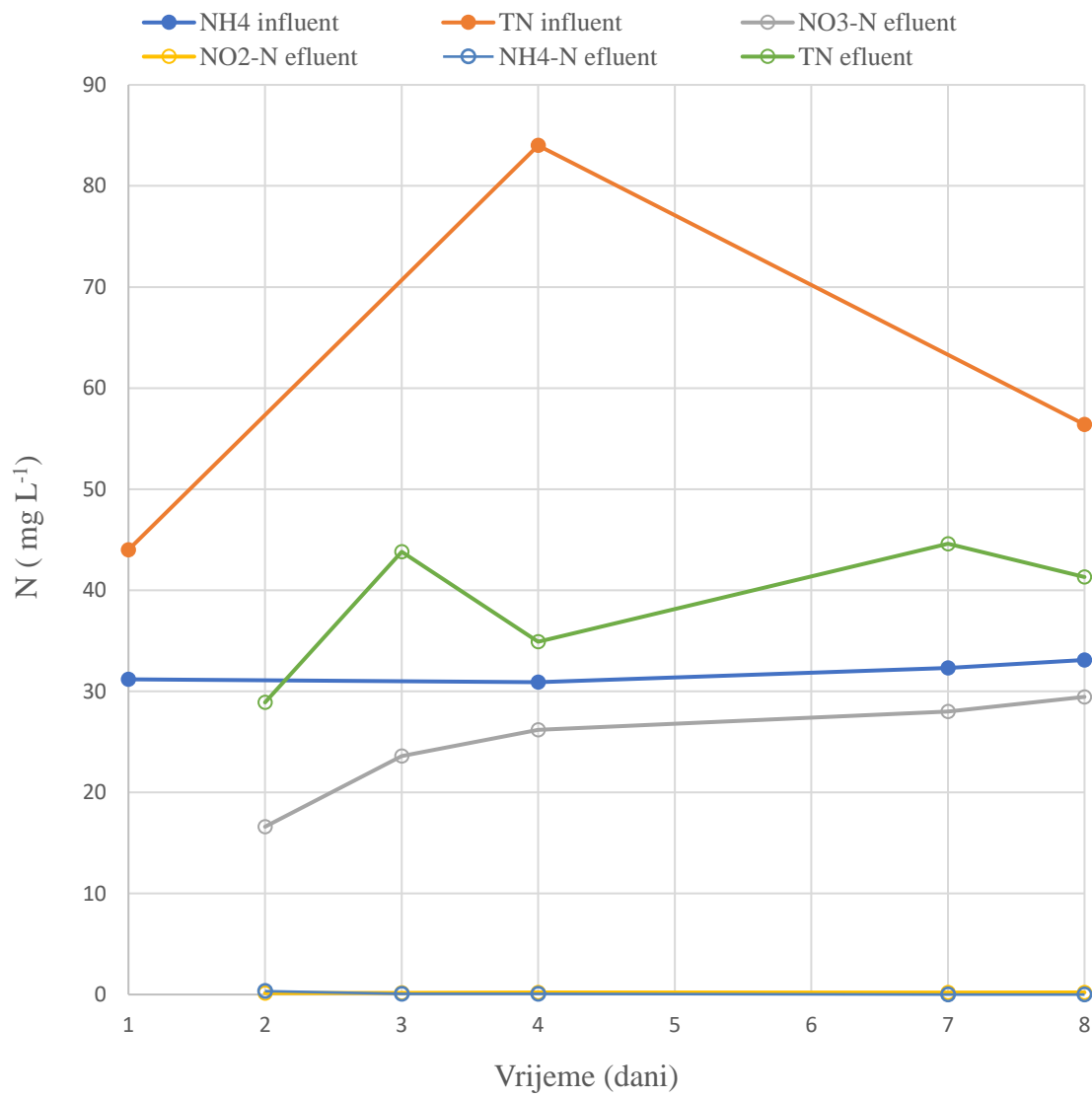
Slika 13. Koncentracije otopljenog kisika (DO) u: influentu, membranskom bioreaktoru i anoksičnom reaktoru tijekom eksperimenta



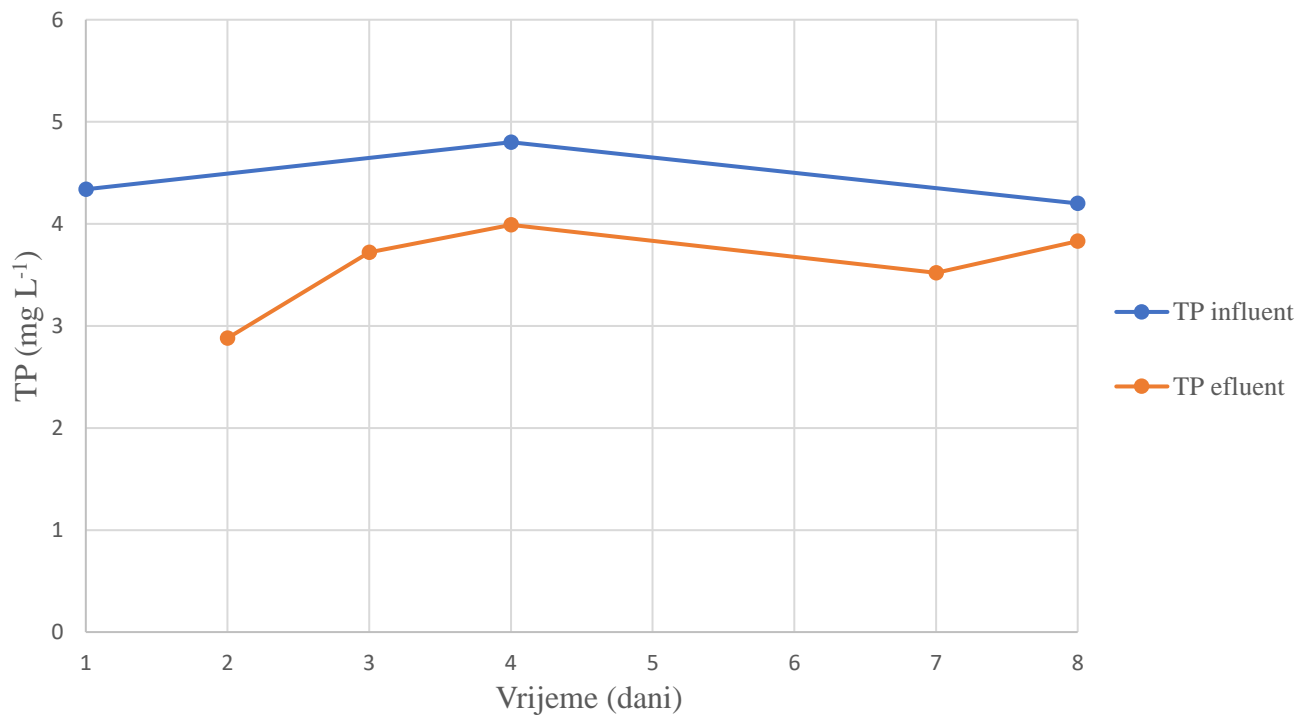
Slika 14. KPK u sirovom influentu (KPKs), filtriranom influentu (KPKf) i efluentu tijekom eksperimenta



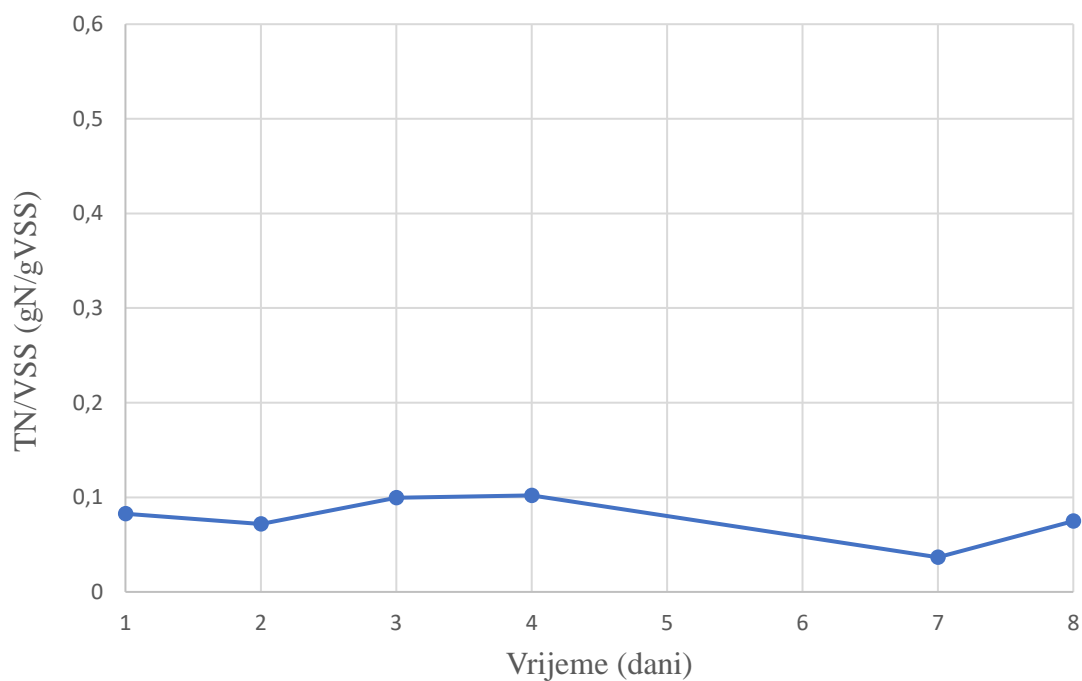
Slika 15. BPK_5 u sirovom influentu (BPK_5 s, influent), filtriranom influentu (BPK_5 f, influent) i efluentu (BPK_5 efluent) tijekom eksperimenta



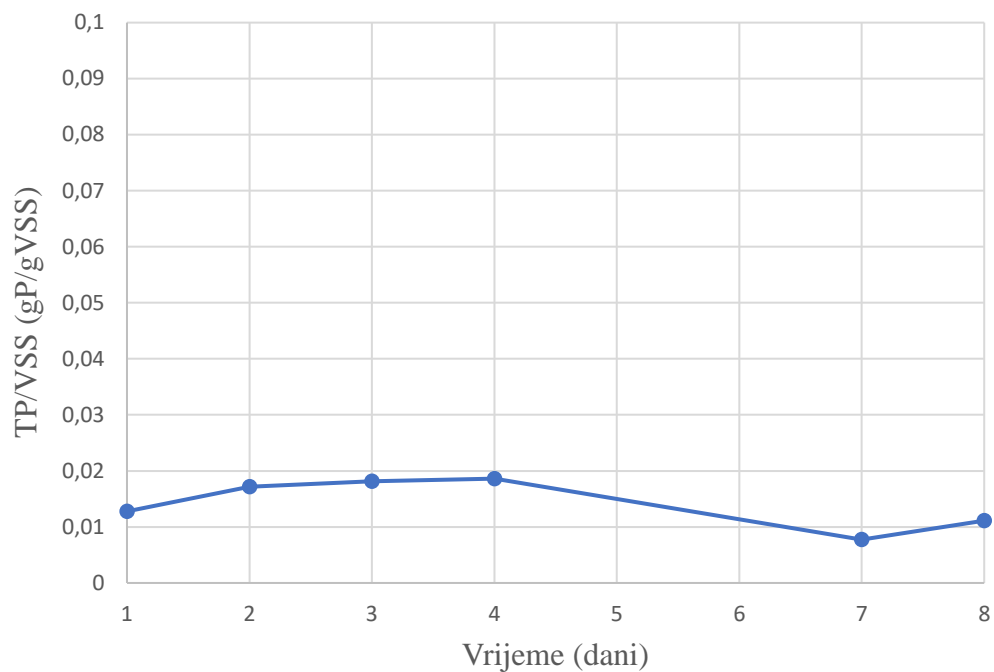
Slika 16. Raspodjela dušika tijekom eksperimenta



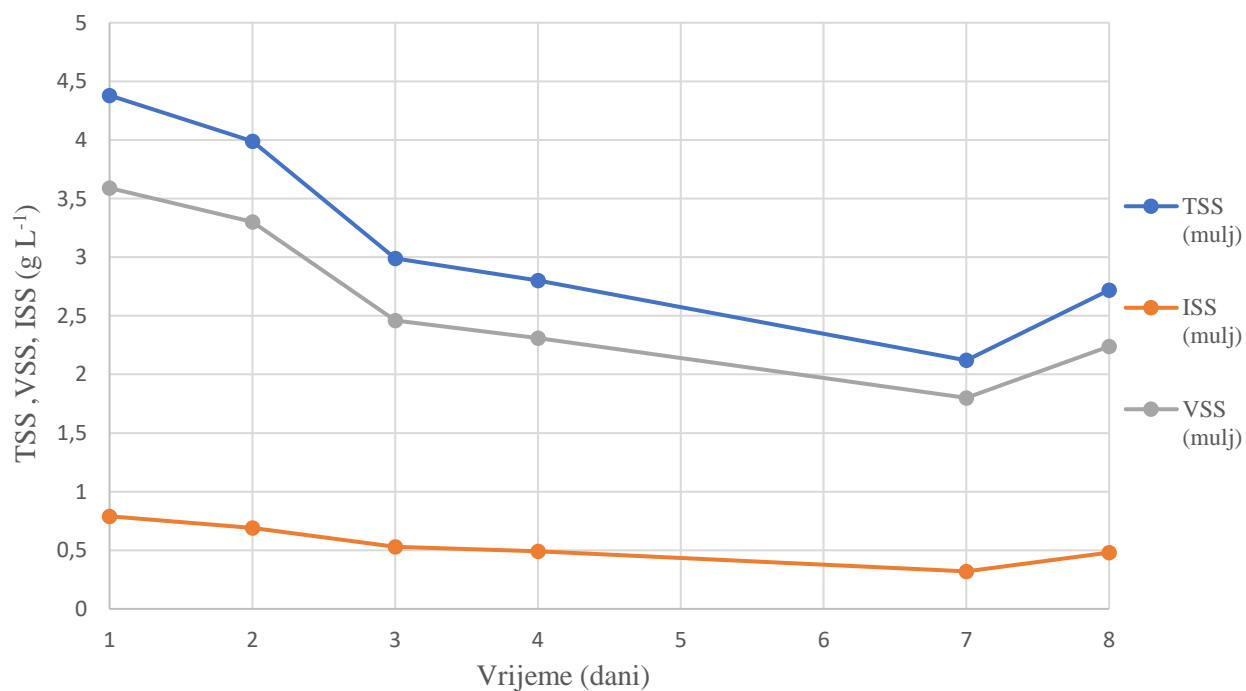
Slika 17. Ukupni fosfor u influentu i efluentu tijekom eksperimenta



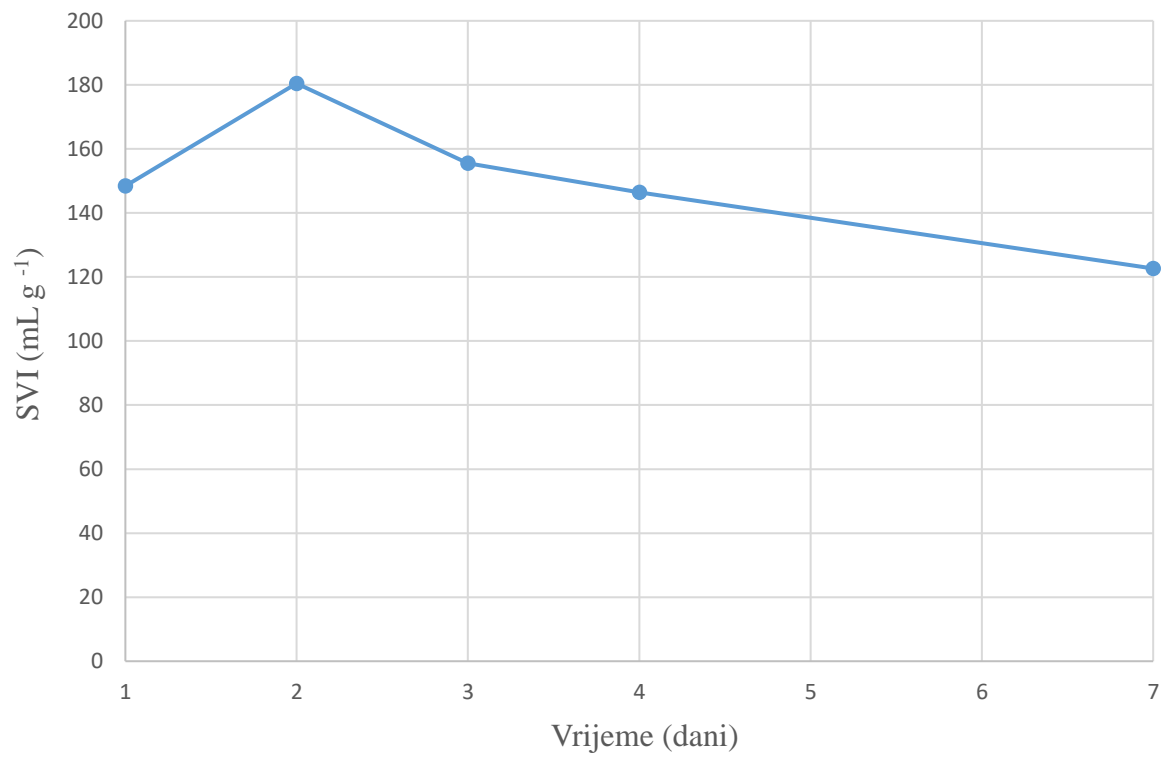
Slika 18. Udio ukupnog dušika (TN) u suspendiranoj organskoj tvari (VSS) iz mulja tijekom eksperimenta



Slika 19. Udio ukupnog fosfora (TP) u suspendiranoj organskoj tvari (VSS) iz mulja tijekom eksperimenta



Slika 20. Ukupna suspendirana tvar (TSS), suspendirana organska tvar (VSS) i suspendirana anorganska tvar (ISS) u mulju tijekom eksperimenta



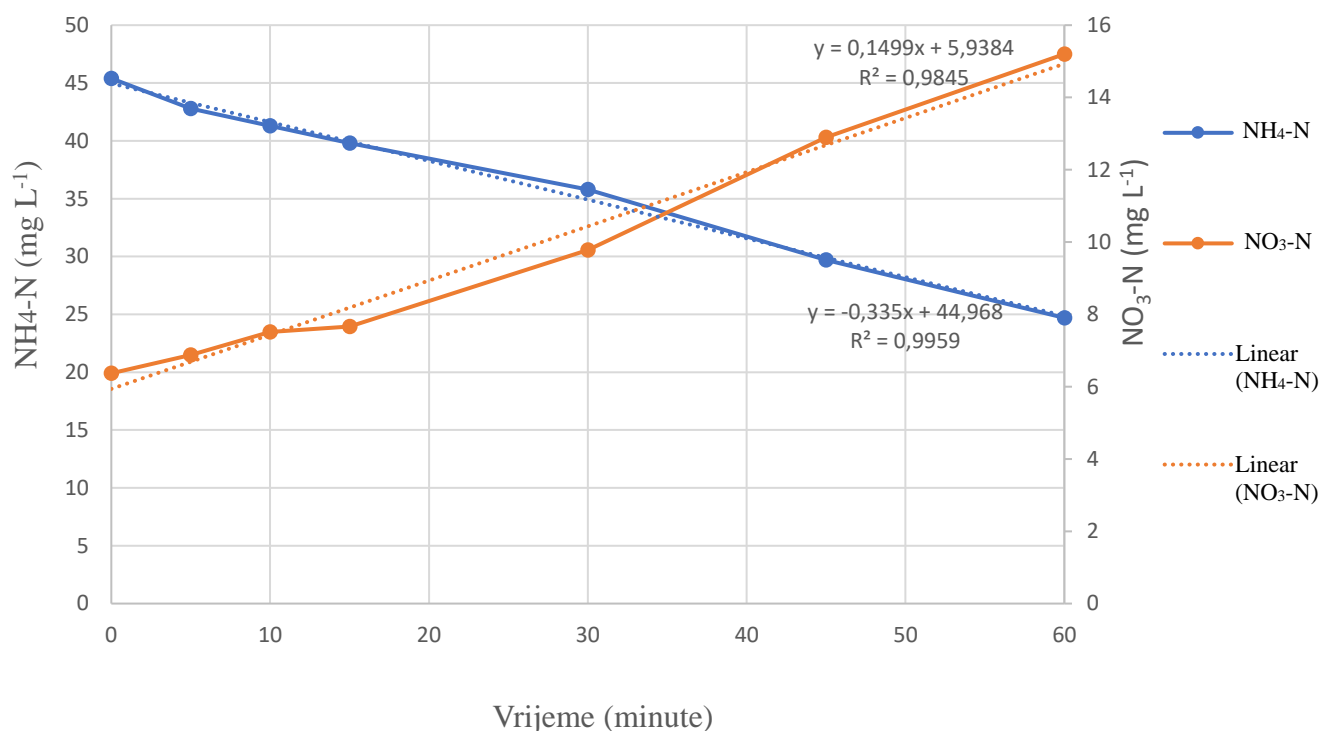
Slika 21. Indeks volumena mulja (SVI) kroz dane eksperimenta

Tablica 5. Masena bilanca izračunata iz izmjerenih prosječnih vrijednosti za: Q, TP, TKN, NO₃, KPK i TOD tijekom eksperimenta

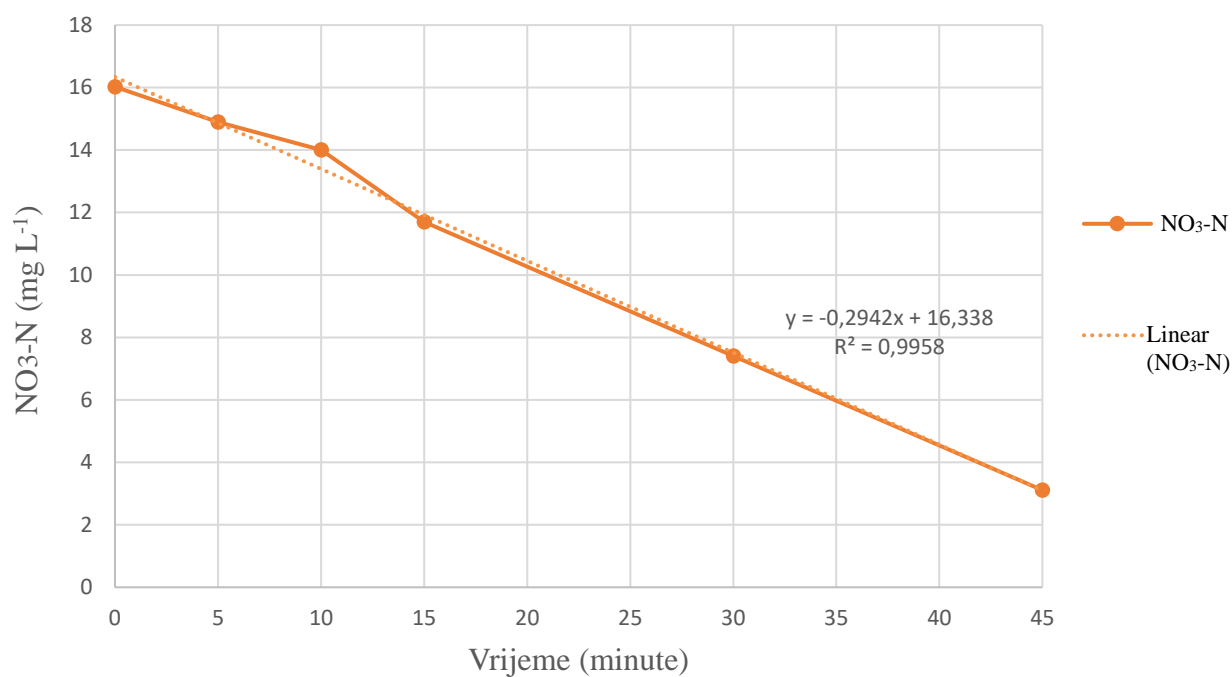
KONCENTRACIJE	Protok [L d⁻¹]		TP [mgL⁻¹]	TN [mgL⁻¹]	KPK [mgL⁻¹]	TKN [mgL⁻¹]	NO_x [mgL⁻¹]	DO [mgL⁻¹]
Influent	48,0		4,5050	64,400	253,182	64,4000	0,0000	0,5600
Efluent	46,4		3,4990	37,760	17,0058	12,2102	25,5499	7,6975
Višak mulja	1,6		32,5755	205,609	2927,44	180,0590	25,5500	6,8978
FLUKSEVI	Protok [L d⁻¹]		TP [gP d⁻¹]	TN [gN d⁻¹]	KPK [g d⁻¹]	TKN [gN d⁻¹]	NO₃+NO₂ [gN d⁻¹]	DO [g d⁻¹]
Influent	48,0		0,216240	3,091200	12,152736	3,091200	0,00000	0,026880
Efluent	46,4		0,162354	1,752064	0,789069	0,566549	1,185515	0,357164
Višak mulja	1,6		0,052121	0,328974	4,683904	0,288094	0,040880	0,011036
MASENA BILANCA	Smjer protoka	Q [L d⁻¹]	TP [gP d⁻¹]	TN [gN d⁻¹]	KPK [gezv d⁻¹]	TKN [gN d⁻¹]	NO₃ [gN d⁻¹]	O₂ [gO₂ d⁻¹]
Ulazni/ izlazni fluksevi u laboratorijskom postrojenju								
Influent	1	48,0	0,216	3,091	12,153	3,091	0,000	0,027
Efluent	-1	-46,0	-0,162	-1,752	-0,789	-0,567	-1,186	-0,357
Višak mulja	-1	-1,6	-0,052	-0,329	-4,684	-0,288	-0,040	-0,011
Pretvorbe u masenoj bilanci								
Nitrifikacija	-1	0,000	-	-	-	-2,237	2,237	-10,221
Denitrifikacija	-1	0,000	-	-1,010	-2,889	-	-1,010	
Aerobna KPK konverzija	-1	0,000	-	-	-3,791	-	-	-3,791
Ukupna potreba za kisikom (TOD)	0	0,000	-	-	-	-	-	14,353
Ostaci masene bilance		0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

4.2. TESTOVI BIOLOŠKE AKTIVNOSTI AKTIVNOG MULJA – NITRIFIKACIJA I DENITRIFIKACIJA

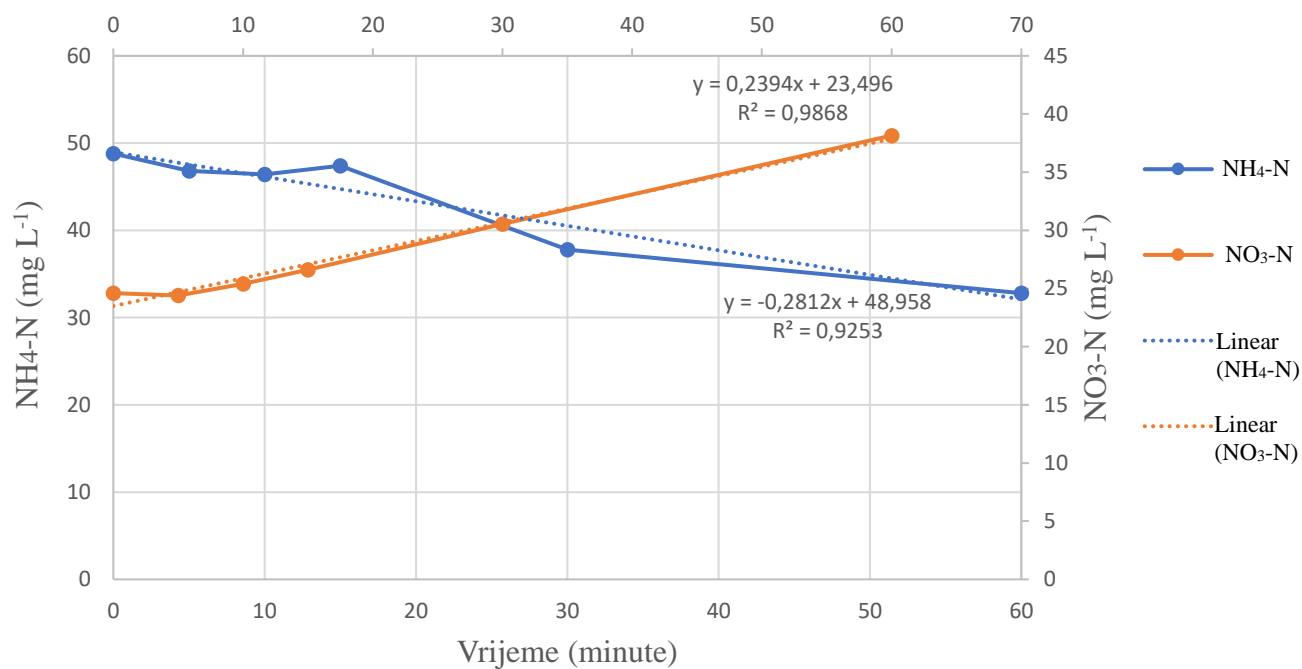
Testovi biološke aktivnosti provedeni su 1., 3. i 7. dana eksperimenta. Nitrifikacija je predstavljena na slikama 22, 24 i 26 gdje su prikazane izmjerene vrijednosti nitrata i amonija u vremenu. Denitrifikacija je vidljiva na slikama 23, 25 i 27 gdje su prikazane dobivene koncentracije nitrata u vremenu. U tablici 6 prikazane su specifične brzine dobivene testovima biološke aktivnosti mulja.



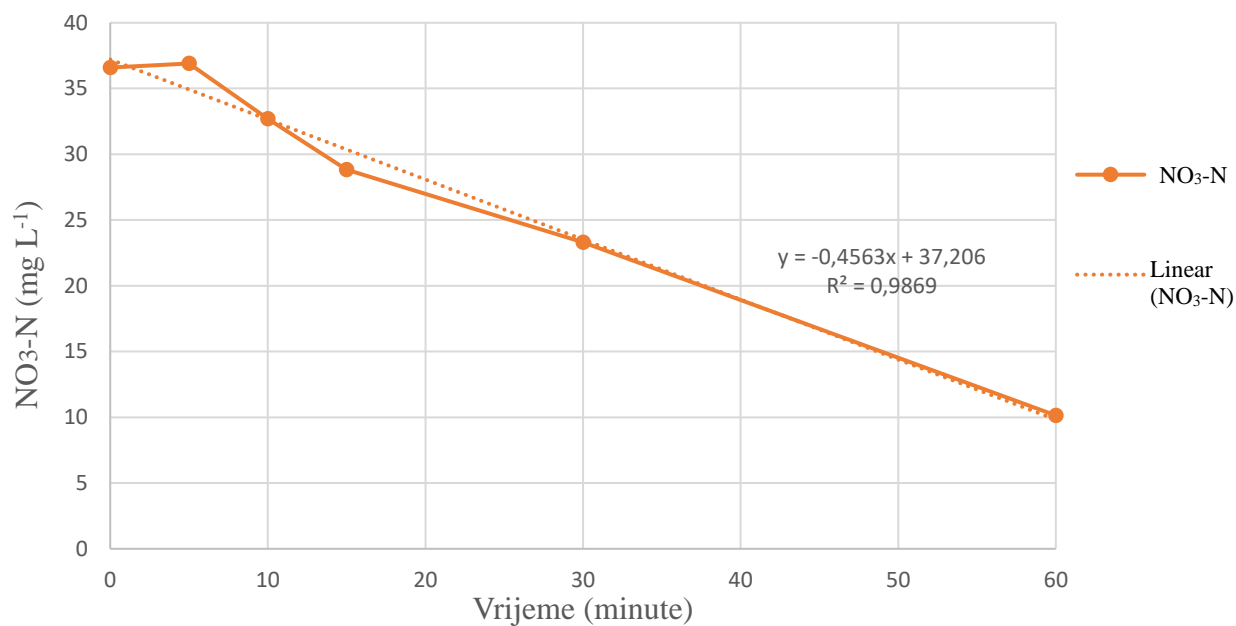
Slika 22. Test biološke aktivnosti mulja, proveden 1. dana eksperimenta



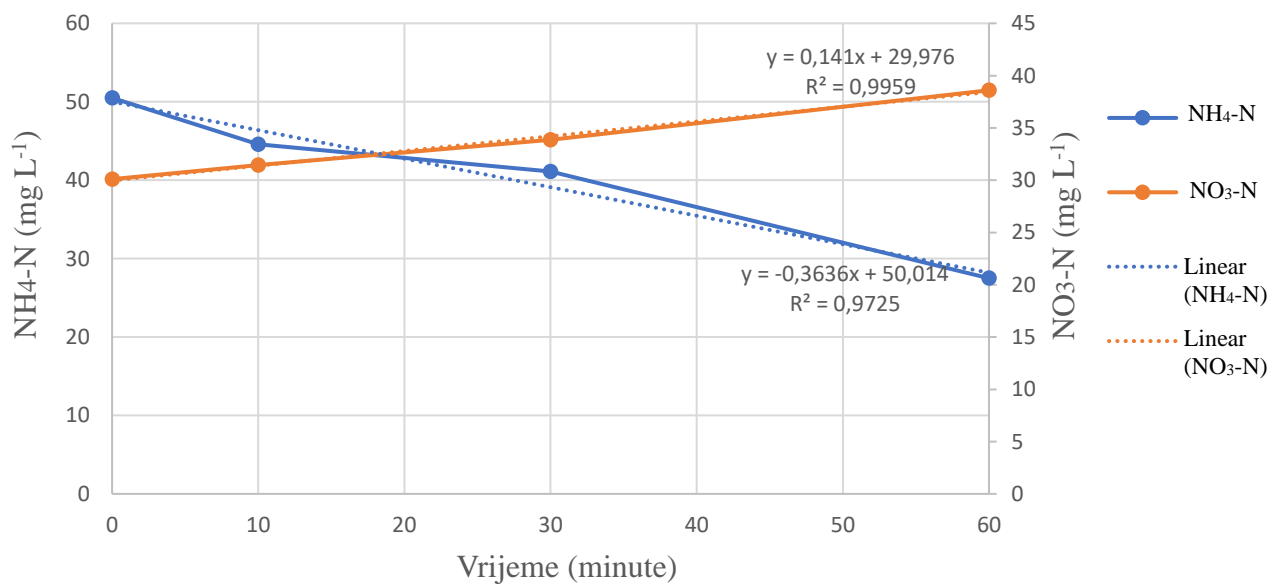
Slika 23. Test biološke aktivnosti mulja proveden 1. dana eksperimenta pri početnoj vrijednosti KPK = 374 mg/L



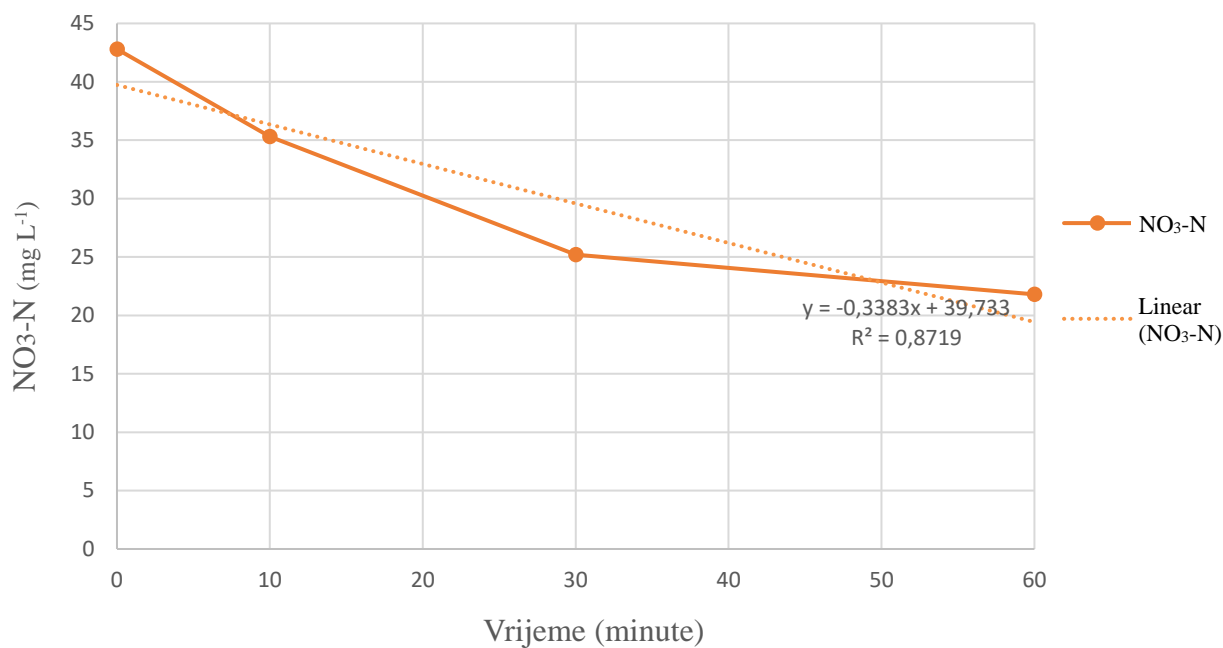
Slika 24. Test biološke aktivnosti mulja, proveden 3. dana eksperimenta



Slika 25. Test biološke aktivnosti mulja proveden 3. dana eksperimenta pri početnoj vrijednosti KPK = 330 mg/L



Slika 26. Test biološke aktivnosti mulja, proveden 7. dana eksperimenta



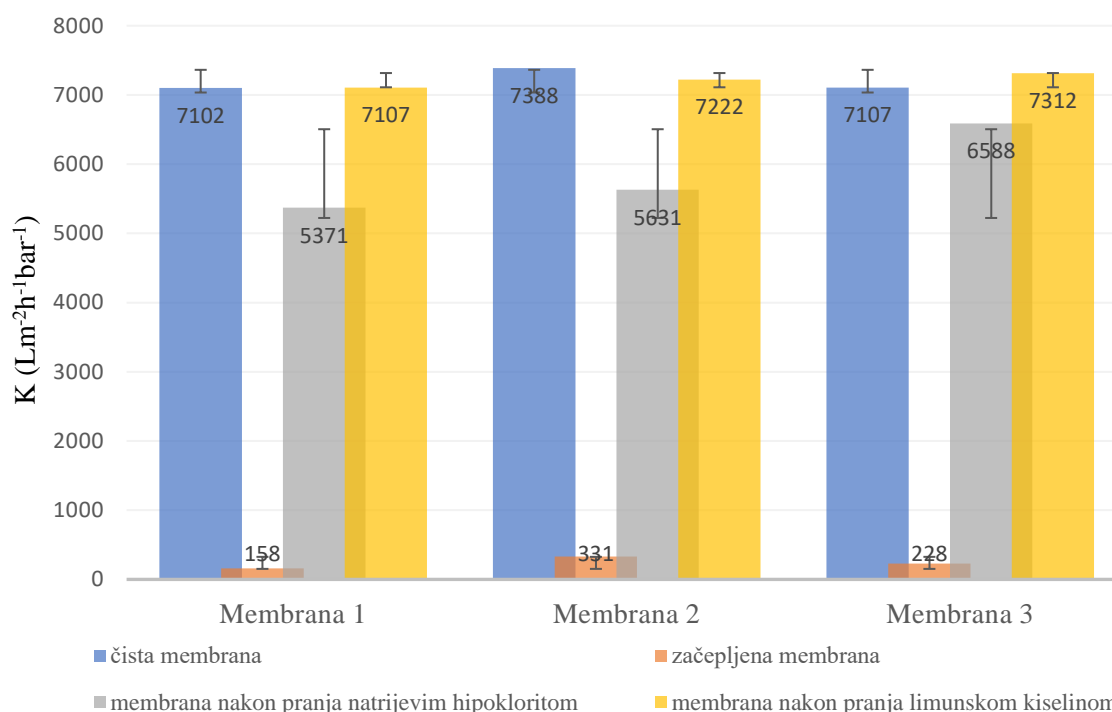
Slika 27. Test biološke aktivnosti mulja proveden 7. dana eksperimenta pri početnoj vrijednosti KPK = 345 mg/L

Tablica 6. Specifične brzine biološke aktivnosti mulja 1., 3. i 7. dan eksperimenta

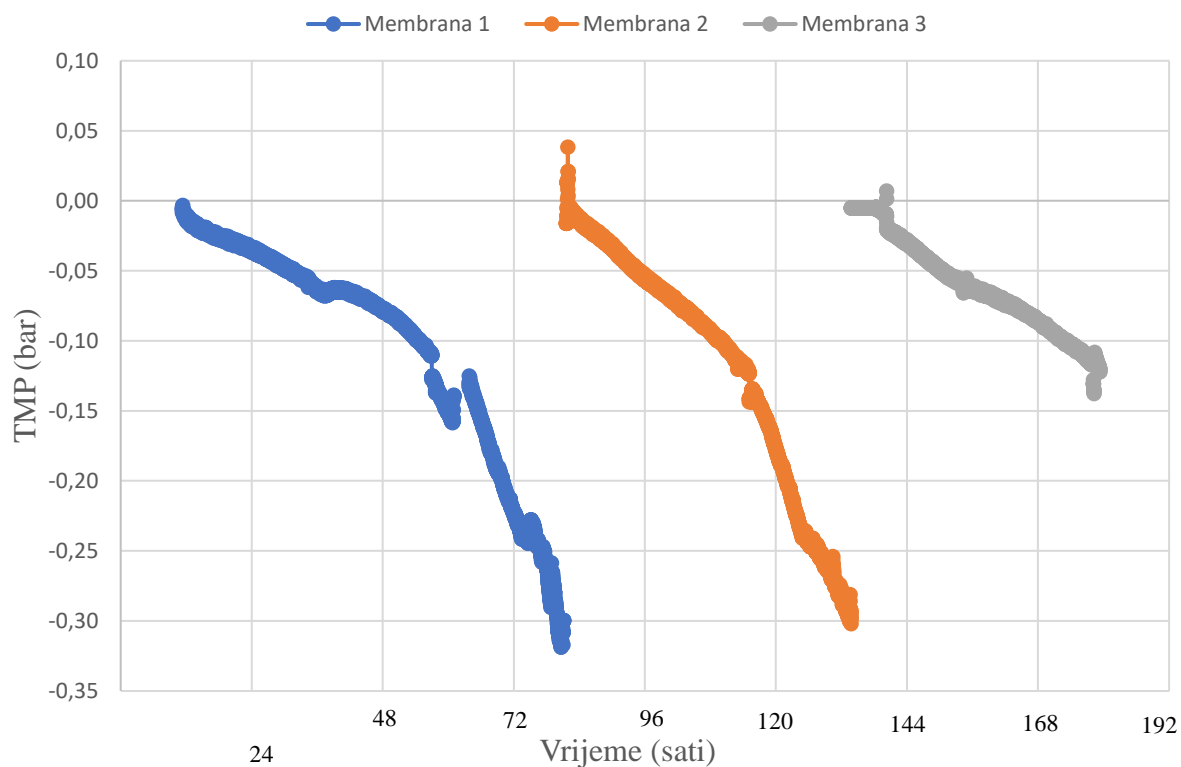
Dan pokusa	Specifična brzina [mg NO ₃ -N (gVSS) ⁻¹ min ⁻¹]	
	Nitrifikacija	Denitrifikacija
1.	0,0417	-0,0673
3.	0,0973	-0,1854
7.	0,0783	-0,1879

4.3. PERMEABILNOST I OTPOR MEMBRANE

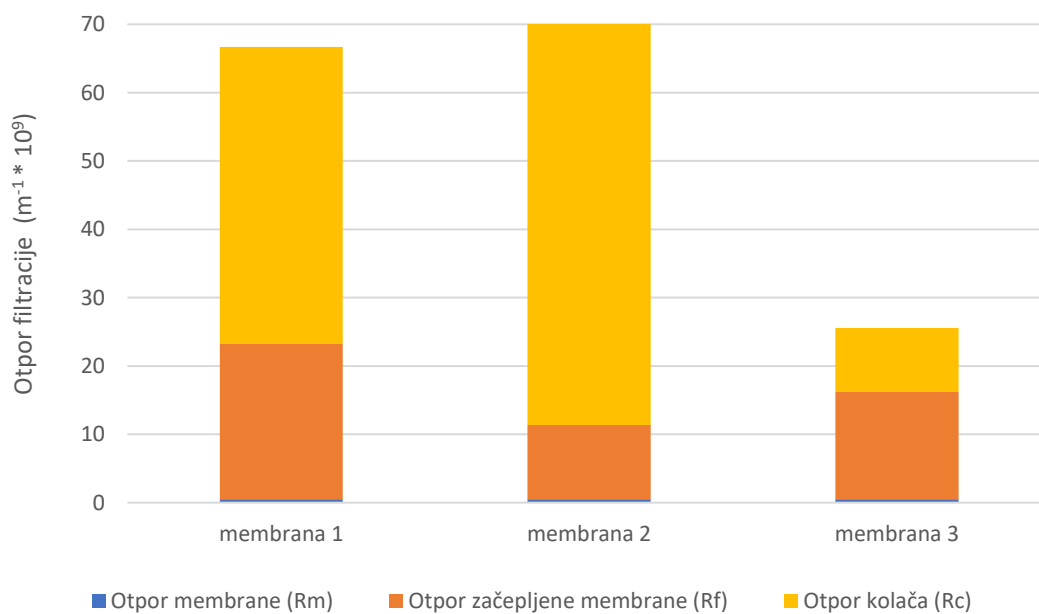
Na sljedećim stranicama prikazani su rezultati permeabilnosti i otpora membrana korištenih u ovom istraživanju. Na slici 28 prikazana je usporedba srednjih vrijednosti i standardnih devijacija među membranama; u četiri faze: čiste membrane prije uranjanja u bioreaktor, začepljene membrane, membrane nakon pranja natrijevim hipokloritom te membrane nakon pranja limunskom kiselinom. Promjene tlakova uslijed čepjenja membrana, prikazane su za sve membrane na slici 29. Otpori filtraciji prikazani su grafički na slici 30. Na slici 31 prikazana je začepljena membrana prije kemijskog čišćenja.



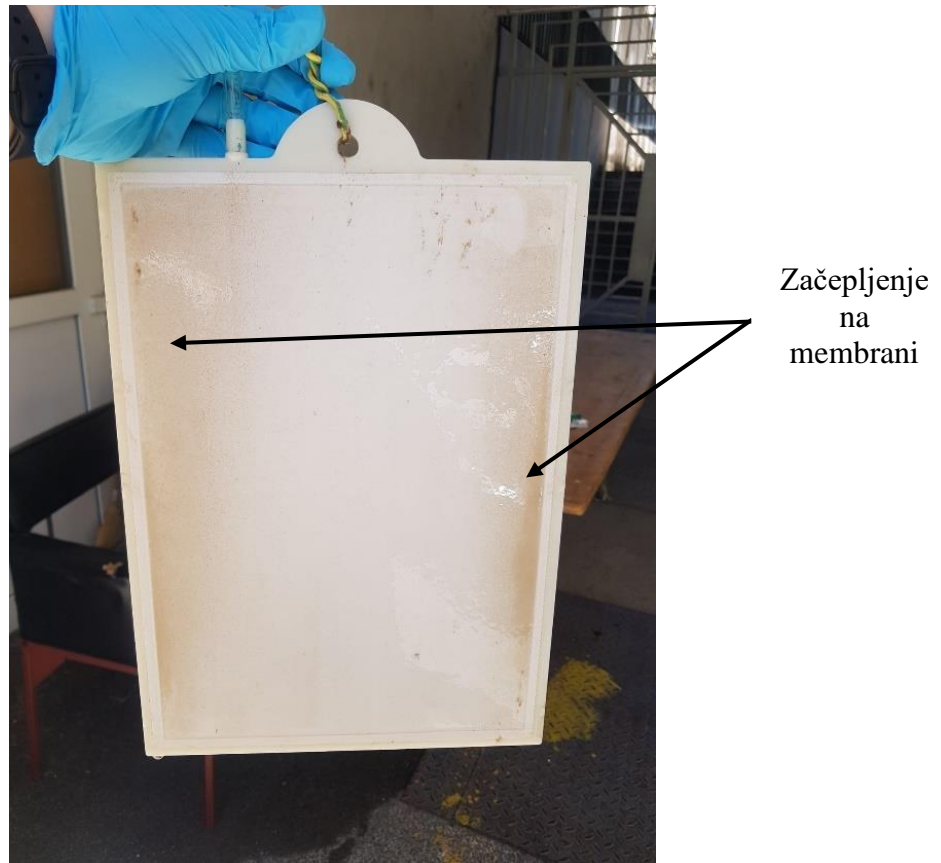
Slika 28. Permeabilnosti tri membrana korištenih u eksperimentu tijekom 8 dana



Slika 29. Promjene trans membranskog tlaka (TMP) uslijed čepjenja membrana tijekom 8 dana



Slika 30. Ukupni otpor filtraciji ($R_t=R_c+R_m+R_f$) za tri membrane korištene tijekom eksperimenta



Slika 31. Začepljena membrana, fotografirana prije kemijskog pranja

4.4. TESTIRANJE MATEMATIČKOG MODELA

Naredne tablice 7 i 8 prikazuju primjenu matematičkog modela za karakterizaciju frakcija ulazne otpadne vode gdje su uzete prosječne izmjerene vrijednosti označene narančastim kvadratom i količine nastalog aktivnog mulja (biomase) u procesu obrade.

Tablica 7. Karakterizacija frakcija komunalne otpadne vode korištene u eksperimentu

Otpadna voda	Simboli	Vrijednosti	Mjerne jedinice
KPK otpadne vode	KPK	253,1818	g/m ³
KPK filtrirane otpadne vode	KPK ₀	115,92	g/m ³
BPK ₅ otpadne vode	BPK ₅	150	g/m ³
BPK ₅ filtrirane otpadne vode	BPK ₅₀	71,25	g/m ³
Ukupna suspendirana tvar	TSS	76,5	g/m ³
Anorganska suspendirana tvar	ISS	2,5	g/m ³
Ukupan dušik	TN	64,4	g/m ³
Ukupan fosfor	TP	4,5	g/m ³
KPK ukupni	KPK	253,1818	gO ₂ /m ³
KPK otopljeni	KPK _o	115,92	g O ₂ /m ³
KPK suspendirani	KPK _s	137,2618	g O ₂ /m ³
BPK ₅	BPK ₅	150	g O ₂ /m ³
BPK ukupni	BPK _T	220	g O ₂ /m ³
BPK ₅ otopljeni	BPK ₅₀	71,25	g O ₂ /m ³
BPK ₅ suspendirani	BPK _{5s}	78,75	g O ₂ /m ³
Ukupna suspendirana tvar	TSS, X _T	76,5	g/m ³
Organska suspendirana tvar	VSS, X _v	74	g/m ³
Anorganska suspendirana tvar	ISS, X _{IO}	2,5	g/m ³
Inertna suspendirana tvar	X _I , VSS _I	7	gVSS/m ³
Omjer između suspendiranog KPK i organske suspendirane tvari	KPK _v /VSS	1,9	gKPK/gVSS
Biorazgradivi KPK	KPK _b	236	gKPK/m ³
Inertni KPK	KPK _I	18	gKPK/m ³
Inertni suspendirani KPK	KPK _{sI}	14	gKPK/m ³
Biorazgradivi suspendirani KPK	KPK _{sb}	124	gKPK/m ³
Inertni otopljeni KPK	KPK _{oI}	4	gKPK/m ³
Biorazgradivi otopljeni KPK	KPK _{ob}	112	gKPK/m ³

Tablica 8. Procjena nastanka aktivnog mulja (biomase) tijekom eksperimenta

Otpadna voda	Simboli	Vrijednosti	Mjerne jedinice
Biorazgradiv KPK	KPK_{bi}	240	$gKPK/m^3$
Protok otpadne vode	$Q_{i, inf}$	0,05016	m^3/day
Suspendirane inertne organske tvari u otpadnoj vodi	X_{Ii}	7	$gVSS/m^3$
Suspendirane anorganske tvari u otpadnoj vodi	ISS	2,5	g/m^3
Starost mulja	SRT	10	day
Dizajniran MLSS	MLSS, X_T	2,4	$kgTSS/m^3$
Faktor za izračun anorganskog udjela živih bakterija	f_i	0,15	
Yield (prinos)	Y	0,47	$gVSS/gKPK$
Specifična stopa bakterijskog raspada	b	0,1	$gMLVSSgVSS^{-1}day^{-1}$
Nerazgradivi dio bakterijske organske tvari	f_d	0,1	$gVSS/gVSS$
Omjer KPK/VSS za žive bakterije	f_{KPK}	1,42	$gKPK/gVSS$
Masa živih bakterija	mX_B	0	$kgVSS$
Masa inertnog bakterijskog ostatka	mX_E	0	$kgVSS$
Masa suspendirane inertne organske tvari iz otpadne vode	$mX_{I(i)}$	0	$kgVSS$
Masa anorganskog dijela živih bakterija	mX_{BIO}	0	$kgISS$
Masa suspendirane anorganske tvari iz otpadnih voda	$mX_{IO(i)}$	0	$kgISS/L$
Ukupna masa suspendiranih tvari u bioreaktoru	mX_T	0	$kgTSS$
Volumen bioreaktora	V_B	0,01672	m^3
Izabrani volumen bioreaktora		0,0165	
Masa organske suspendirane tvari u bioreaktoru	MLVSS, X_v	2,1	$kgVSS/m^3$
Masa anorganske suspendirane tvari u bioreaktoru	ISS _B , X_{IO}	0,3	$kgISS/m^3$
Dnevni protok viška mulja	Q_w	0,001672	m^3/day
Masa suhe tvari viška mulja dnevno ispušten	mX_T	0	$kgTSS/day$
Hidrauličko vrijeme zadržavanja	HRT	8,0	h
Omjer hrane prema masi	F/M	0,726275	$g/g day$

5. RASPRAVA

U ovom radu prikazani su rezultati obrade zagrebačke otpadne komunalne vode laboratorijskom uređaju s uronjenom membranom XJ3 tvrtke Kubota. Ciljevi ovog rada su bili:

- 1) Procijeniti kvalitetu otpadne vode obrađene MBR-om s naglaskom na uklanjanje organske tvari te na uklanjanje dušika procesima nitrifikacije i denitrifikacije
- 2) Evaluirati prilagodbu mikrobne biomase i biološku aktivnost aktivnog mulja tijekom eksperimenta
- 3) Potvrditi matematičke modele koji predviđaju sastav pojedinih frakcija otpadne vode i razvoj mikrobne biomase tijekom procesa obrade
- 4) Ispitati kako obrada otpadne komunalne vode utječe na začepljenje membrana

U radu je korišten aktivni mulj dopremljen s Centralnog uređaja za pročišćavanje otpadnih voda grada Zagreb. Otpadna komunalna voda korištena u ovom radu je uzimana i dopremljena na PBF nakon primarne obrade sa istog uređaja, kako bi uvjeti rada tijekom eksperimenta bili što sličniji onima na zagrebačkom pročištaču te kako ne bi trebalo provoditi prilagodbu aktivnog mulja na otpadnu vodu ili uvijete rada.

Tijekom trajanja eksperimenta od 8 dana, kontrolirane su pH i DO vrijednosti u laboratorijskom postrojenju. pH je važan operativni parametar tijekom biološke obrade vode jer utječe na sastav biomase i provođenje nitrifikacije, odnosno denitrifikacije te je poželjno da su njegove vrijednosti između 7 i 8 (Tchobanoglous, 2003). Kretanje pH tijekom eksperimenta prikazano je na slici 12, gdje je prosječna pH-vrijednost iznosila 7,75. Za uspješno vođenje procesa nitrifikacije i denitrifikacije potrebno je održavati optimalnu koncentraciju otopljenog kisika u sustavu. Nitrifikacija se odvijala pri aerobnim uvjetima u MBR-u, dok se denitrifikacija odvijala pri anoksičnim uvjetima u anoksičnom reaktoru. Kod miješanih aerobno-anoksičnih sustava bitno je optimizirati količinu otopljenog kisika te voditi proces denitrifikacije pri koncentracijama od 0,2 - 2 mgO₂ L⁻¹, jer sve koncentracije otopljenog kisika više od tih dovode do inhibicije procesa (Henze i sur., 2008). Na slici 13 je vidljivo da u anoksičnom reaktoru koncentracije DO ne prelaze 0,3 mgO₂ L⁻¹, dok se u MBR-u koncentracije DO kreću oko 6 mgO₂

L⁻¹ što je postignuto propuhivanjem zraka protokom od 1,9 L min⁻¹ pomoću puhala i difuzora smještenog na dnu reaktora te ispod same membrane.

Proces obrade vode je praćen dnevnim mjerenjima parametara u: influentu (KPK_{sirovi}, KPK_{filtrirani}, BPK_{5sirovi}, BPK_{5filtrirani}, NH₄-N, TP, TN, TSS, VSS, ISS), efluentu (BPK₅, NH₄-N, TP, TN, NO₃-N, NO₂-N) i suspenziji aktivnog mulja (TP, TN, TSS, VSS, ISS, SVI).

Biološka obrada otpadne vode u MBR-u se provodila na način da je mješovita kultura mikroorganizama razgrađivala ulaznu organsku tvar i ugrađivala ju u mikrobnu biomasu odnosno aktivni mulj, koji se membranskom filtracijom odvajao od pročišćene vode. Pri obradi vode organska se komponenta može kvantificirati pomoću KPK vrijednosti, na način da su komponente izražene KPK-om organske komponente. KPK je bitan pokazatelj onečišćenja otpadne vode, te je cilj obrade vode smanjiti KPK vrijednosti do koncentracija koje omogućuju ispuštajne vode u prirodne recipijente. Kao što je prethodno navedeno, korišten influent uziman je nakon primarne obrade, zbog čega je KPK nefiltriranog influenta u eksperimentu prema Volckeu i sur. (2020) za oko 40 % niže vrijednosti u odnosu na KPK komunalne otpadne vode koja nije prošla fizikalno-kemijsku obradu. Učinkovitost uklanjanja KPK, ovim eksperimentom, iznosila je 93 % pri čemu je u influentu KPK prosječno iznosio 253 mg L⁻¹, a u efluentu 17 mg L⁻¹ (slika 14). Time rezultati dobiveni u ovom radu potvrđuju rezultate koje su objavili Monclús i sur. (2010) gdje su pratili uklanjanje bioloških nutrijenata iz komunalne otpadne vode pomoću MBR-a te postigli uklanjanje 92 ± 6 % KPK. Učinkovitost uklanjanja BPK, tijekom ovog eksperimenta, iznosila je 96 % pri čemu je u influentu BPK prosječno iznosio 150 mg L⁻¹, a u efluentu 6 mg L⁻¹ (slika 15). Prema regulativi Republike Hrvatske maksimalna dozvoljena vrijednost KPK za ispuštanje u prirodne recipijente iznosi 125 mgO₂ L⁻¹, dok maksimalna dozvoljena vrijednost BPK iznosi 25 mgO₂ L⁻¹ (Pravilnik, 2020). Prema tome, vrijednosti KPK i BPK dobivene u ovom radu zadovoljavaju potrebne regulative.

Primarni izvor dušika u sirovoj komunalnoj otpadnoj vodi su ljudske izlučevine od čega je oko 75 % u obliku ureje dok je ostatak organski dušik (Henze, 1992). Anorganski se dio većinom sastoji od slobodnog amonija i amonijevih iona, dok se nitrati i nitriti pojavljuju u neznatnim koncentracijama. Organski dušik se sastoji od biorazgradivih i nerazgradivih frakcija koje mogu biti otopljene ili suspendirane. Biorazgradive frakcije tijekom biološke obrade bivaju ili nitrificirane do nitrata uz pomoć nitrifikanata ili denitrificirane iz nitrata u anoksičnim uvjetima heterotrofnim mikroorganizmima u elementarni dušik koji izlazi iz reaktora kao plin ili ugrađene

u aktivni mulj pri rastu heterotrofnih mikroorganizama pri čemu izlaze iz bioreaktora zajedno sa viškom mulja. Topljive nerazgradive frakcije dušika obradom se ne uklanjaju i zaostaju u efluentu. Slika 16 prikazuje kretanja dušika u influentu i efluentu tijekom 8 dana eksperimenta. Jasno je vidljivo smanjenje ukupnog dušika za 42 %, čije su se vrijednosti prosječno iznosile $64,4 \text{ mg L}^{-1}$ u influentu i $37,76 \text{ mg L}^{-1}$ u efluentu. Amonij se u influentu nalazio u prosječnoj koncentraciji $31,46 \text{ mg L}^{-1}$, dok ga je u efluentu prosječno bilo tek $0,17 \text{ mg L}^{-1}$ što je smanjenje od 99,5 %. Nastanak prosječno $24,96 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3\text{-N}$ i $0,59 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_2\text{-N}$ u efluentu, kao i gotovo sva potrošnja amonijakalnog dušika koja je bila prisutna u influentu dokazuju vrlo uspješnu nitrifikaciju. Pretpostavka je da je ostatak amonija dijelom preveden u plinoviti dušik tijekom denitrifikacije u anoksičnom reaktoru, a dijelom ugrađen u aktivni mulj. Kada se od ukupnog dušika u efluentu oduzmu vrijednosti nitrata, nitrita i amonija, preostaje $12,04 \text{ mg L}^{-1} \text{ TN}$ što znači da 31,89 % ukupnog dušika u efluentu zapravo čine topljive nerazgradive frakcije dušika koje se nisu mogle ukloniti putem biološke obrade. Ukupni dušik u efluentu imao je 2 značajnija pika, 3. i 7. dan eksperimenta (slika 16). Upravo te dane došlo je do naglog pada koncentracije mulja (slika 20). Shodno tomu, može se zaključiti da je do porasta TN u efluentu došlo zbog odumiranja aktivne biomase i otpuštanja citoplazmatskog sadržaja liziranih stanica. Također, zbog smanjenja koncentracije živih stanica u aktivnom mulju bila je i smanjena potreba za dušikom koji bi ga trošili za svoj rast. Dobiveni efluent ovim eksperimentom, ne bi zadovoljavao zakonske odredbe za maksimalnu koncentraciju TN u obrađenoj otpadnoj vodi uređaja 2. stupnja pročišćavanja za otpuštanje u površinske vode od 15 mg L^{-1} (Pravilnik, 2020). Razlog nedovoljnom uklanjanju TN-a tijekom obrade je bila nedovoljno uspješna denitrifikacija. Čimbenici denitrifikacije su izvor ugljika, denitrifikanti, koncentracija otopljenog kisika, koncentracija nitrata i nitrita (Grgas, 2021). Do nepotpunog uklanjanja dušika je najvjerojatnije došlo zbog niskog omjera KPK/N, tj. količine raspoloživog ugljika, što je karakteristično za komunalne otpadne vode. Također, razlog nepotpune denitrifikacije mogao je biti i slab rast denitrifikanta zbog niske koncentracije nitrita.

Kao što se može vidjeti na slici 18, udio ukupnog dušika u suspendiranoj tvari u mulju iznosio je prosječno $0,078 \text{ gN g}^{-1} \text{ VSS}^{-1}$, što približno odgovara podacima iz literature gdje se navodi da bakterijske stanice imaju oko 10 % dušika u VSS (Henze i sur., 2008). Blago smanjenje udjela TN/VSS vidljivo je kroz drugu polovicu eksperimenta, razlog tomu može biti smanjenje heterogene biomase u bioreaktoru uzrokovano dnevnim ispuštanjem aktivnog mulja.

Analogno komponentama dušika, sastojci fosfora u sirovoj otpadnoj vodi također se mogu kategorizirati u organske i anorganske frakcije. Sirova komunalna otpadna voda sadrži 6 – 25 mgP L⁻¹, od čega je otprilike 60-70 % anorganski fosfor (Volcke i sur., 2020). Influent obrađen u ovom radu prosječno je sadržavao 4,5 mgP L⁻¹ što se podudara sa navodima iz literature obzirom da je ulazna voda već prošla primarnu obradu (slika 17). Organski fosfor se poput KPK i dušika može podijeliti na biorazgradivu ili nerazgradivu formu te otoplenu ili suspendiranu formu. Pod odgovarajućim bioprocenim uvjetima, uklanjanje fosfora se potiče ugradnjom fosfora u biomasu, tj. u fosfor akumulirajuće mikroorganizme u većim količinama od potrebnih za proizvodnju stanica drugih mikroorganizama. Na slici 17 vidljivo je da biološkom obradom dolazi do smanjenja TP za 22 %, pri čemu je TP u influentu iznosio 4,5 mg L⁻¹, a u efluentu 3,5 mg L⁻¹. Smanjenje koncentracije ukupnog fosfora može se prepisati denitrificirajućim bakterijama koje tijekom obrade u anoksičnom reaktoru akumuliraju dio fosfora. Kontinuirano uklanjanje viška mulja rezultiralo je djelomičnim uklanjanjem fosfora iz otpadne vode. Prema Pravilniku (Pravilnik, 2020) koncentracija ukupnog fosfora u efluentu koji se ispušta u prirodni recipijent nakon biološke obrade, za uređaje 2. stupnja pročišćavanja smije iznositi do 2 mgP L⁻¹. Time vrijednosti dobivene u ovom eksperimentu ne zadovoljavaju važeću regulativu i takva voda nije odgovarajuće kvalitete za ispust u prirodni recipijent.

Što je više fosfor akumulirajućih mikroorganizama, biti će veći udio fosfora u VSS-u aktivnog mulja. Volcke i sur. (2020) u svom radu spominju kako fiksirana frakcija fosfora u aktivnom mulju iznosi 25 mgP g⁻¹VSS⁻¹, dok je na slici 19 prikazan udio fosfora u organskom dijelu suspendirane tvari mulja kroz dane eksperimenta te je u prosjeku iznosio 14,25 mgP g⁻¹VSS⁻¹.

Koncentracija mulja bitan je čimbenik biološke obrade jer utječe na nekoliko važnih čimbenika kao što su efektivnost biološke obrade, volumen bioreaktora, prijenos kisika i začepeljivanje membrana. TSS predstavlja koncentraciju ukupne suspendirane tvari u aktivnom mulju te se, zbog proporcionalnosti veličina, koristi za procjenu koncentracije mulja. VSS čine organski dio TSS-a, a određuju se jer predstavljaju točniju koncentraciju biomase u aktivnom mulju od TSS-a. Pod TSS spadaju sve suspendirane organske razgradive i nerazgradive tvari koje su došle otpadnom vodom, žive bakterije, ostaci odumrlih bakterija i anorganske suspendirane tvari. U VSS spadaju žive bakterije, ostaci odumrlih bakterija i organske razgradive i nerazgradive tvari koje su došle otpadnom vodom (Matošić, 2018). Ostaci stanica

su biološki nerazgradivi dijelovi stanica koje se sastoje najviše od stanične stijenke te čine oko 10 - 15 % od ukupne mase stanica koje su odumrle. Na slici 20 vidimo udio ukupne suspendirane tvari te udjele organske i anorganske suspendirane tvari u mulju tijekom eksperimenta. TSS vrijednosti su se smanjivale kroz dane, te je TSS vrijednost 1. dana eksperimenta iznosila $4,38 \text{ g L}^{-1}$ i trebalo joj je 4 dana da se stabilizira na srednju vrijednost od $2,38 \text{ g L}^{-1}$. Matematički model naveden u poglavlju 3.2.2. i tablici 7, predvidio je koncentraciju biomase $2,4 \text{ gTSS L}^{-1}$ što znači da je eksperiment potvrdio predviđanja matematičkog modela ali je zbog povišene početne koncentracije mulja bilo potrebno nekoliko dana da se koncentracija mulja ustabili. Korišteni model pretpostavlja da će se sve biorazgradive tvari influenta u procesu obrade otpadne vode razgraditi te da je udio anorganske tvari u živim stanicama 87 % (Henze, 2008). Razlog više početne koncentracije od očekivane, može biti u tomu što se suspenziju aktivnog mulja tijekom uzimanja iz aeracijskog bazena, čekanjem da se djelomično istaloži i potom odlijevanjem otopine iznad mulja, malo ugustilo. Ustaljeno stanje TSS-a i VSS-a postignuto je svakodnevnim uklanjanjem dijela mulja radi održavanja konstante SRT vrijednosti, te dovođenjem komunalne otpadne vode koja u sebi ima anorganske suspendirane tvari. Na istoj je slici 20 vidljivo da vrijednosti VSS-a cijelo vrijeme prate vrijednosti TSS-a, te u prosjeku čine 83,14 % TSS što odgovara teoretskim vrijednostima u literaturi (Chen i sur., 2020). Osim dobro procijenjenog TSS-a, model je uspio procijeniti i vrijednosti VSS-a i ISS-a sa malim odstupanjima. Tako je VSS-a prema modelu trebalo biti 87,5 % TSS, dok ga je u eksperimentu bilo 83,13 % TSS, odnosno $1,97 \text{ g L}^{-1}$. Model je također pretpostavio udio ISS-a od 12,5 % TSS, dok ga je u eksperimentu bilo 16,87 % TSS, odnosno $0,4 \text{ g L}^{-1}$. Procjena nastanka biomase prikazana je u tablici 9, a napravljena je pomoću matematičkog modela za ustaljeno stanje. Najvažniji postavljeni parametar u dizajniranju ovog procesa bio je SRT za koji je odlučeno da bude 10 dana iz razloga što su nitrifikanti bakterije koje sporo rastu i potrebno je izabrati SRT od minimalno 8 dana kako bi se uspostavila nitrifikacijska aktivnost.

Indeks volumena mulja (SVI) je važan parametar procesa biološke obrade otpadne vode praćen u ovom eksperimentu i prikazan na slici 21. SVI opisuje taloživost mulja koja je bitna za učinkovitu obradu otpadne vode, a zadovoljavajućim se vrijednostima smatraju one u intervalu od 50 do 150 mL g^{-1} ili manje (Chen i sur., 2020). Na početku pokusa, SVI vrijednosti su bile više od 150 mL g^{-1} . Iz grafičkog je prikaza vidljivo da je već 3. dan pokusa došlo do prilagodbe mulja i vrijednost SVI-a su se od tada pa do kraja eksperimenta kretale od 155 do 122 mL g^{-1} .

Važno je naglasiti da je, tijekom provođenja SVI testa, aktivni mulj bio gust i pahuljast sa granuliranim flokulama te se brzo taložio. Voda izdvojena iznad mulja tijekom provođenja ovog testa bila je bistra bez plivajućeg mulja.

U svakom biološkom sustavu obrade otpadne vode potrebno je ocijeniti, definirati i razumjeti uspješnost uređaja po pitanju uklanjanja određenih kontaminanata i odgovora mulja na inhibitorne ili toksične spojeve od interesa. Štoviše, s gledišta modeliranja, zanimljivo je i ocijeniti i odrediti stehiometriju i kinetičke brzine procesa konverzije koje provode specifične mikrobne populacije (Lopez-Vazquez i sur. (2016)). Biološka aktivnost mikrobne biomase praćena je 1., 3. i 7. dan eksperimenta praćenjem koncentracije supstrata i produkata kroz vrijeme što je najčešći način ocjene kinetike nekog procesa. Proces nitrifikacije praćen je mjerenjem koncentracije amonija i nitrata u aerobnim uvjetima, dok je proces denitrifikacije praćen mjerenjem apsorpcije nitrata u anoksičnim uvjetima. Cilj navedenih testiranja bio je odrediti specifičnu brzinu proizvodnje, odnosno potrošnje nitrata. Na slikama 22 - 27 prikazani su rezultati provedenih testova nitrifikacije i denitrifikacije. Linearnom regresijom sa zadovoljavajućim koeficijentom determinacije ($R^2 > 0,9800$) određena je brzina proizvodnje/potrošnje nitrata. Specifične brzine nitrifikacije i denitrifikacije su izravno povezane sa koncentracijom organskih suspendiranih tvari u suspenziji, a njihove su vrijednosti prikazane u tablici 6. Najveća specifična brzina nitrifikacije postigla se u drugom testu biološke aktivnosti, provedenom 3. dana eksperimenta, a iznosila je $0,097 \text{ mgNO}_3\text{-N(gVSS)}^{-1}\text{min}^{-1}$, dok se najveća specifična brzina denitrifikacije postigla zadnjim testom i iznosila je $0,188 \text{ mgNO}_3\text{-N(gVSS)}^{-1}\text{min}^{-1}$, no njen R^2 je iznosio 0,87 i nije zadovoljavajuć tako da se ona odbacila te se kao najveća specifična brzina denitrifikacije uzela vrijednost postignuta drugim testom, $0,185 \text{ mgNO}_3\text{-N (gVSS)}^{-1}\text{min}^{-1}$. Za nitrificirajuće bakterije koje rade pri temperaturama nižim od 28°C kinetika oksidacije amonija naspram kinetike oksidacije nitrata je ta koja određuje ukupnu brzinu nitrifikacije, stoga je kinetika zasićenja bazirana na oksidaciji amonija uz pretpostavku da je potpuno iskorištenje otopljenog kisika. Specifične brzine oksidacije amonija u procesu nitrifikacije redom za 1., 3. i 7. dan pokusa iznose: $0,093$; $0,1143$ i $0,202 \text{ mgNH}_4\text{-N(gVSS)}^{-1}\text{min}^{-1}$. Tijekom eksperimenta brzina oksidacije je rasla, ali nije došlo do potpune pretvorbe amonija u nitrate što ukazuje na to da mikroorganizmi u aktivnom mulju asimiliraju amonijakalni dušik za neke druge potrebe, poput rasta i razmnožavanja (Tchobanoglous, 2003). Usporedive brzine oksidacije amonija i proizvodnje nitrata najviše su primjetne u drugom provedenom testu i one ukazuju na postizanje pune nitrifikacije. Prvi test nitrifikacije i denitrifikacije dao je najslabije

rezultate, što je očekivano jer je izveden prvi dan eksperimenta te mikrobna masa nije imala vremena da se prilagodi. Za uspješnu nitrifikaciju potrebno je imati dovoljno dugo hidrauličko vrijeme zadržavanja koje je u ovom eksperimentu iznosilo 8 sati. Proces se vodio pri stalnoj starosti mulja od 10 dana, pa je koncentracija nitrifikanta u mulju bila direktna posljedica dinamike odvođenja viška mulja iz sustava. Pri navedenim zadanim uvjetima obrade uspješno je provedena nitrifikacija i denitrifikacija te je uklanjan dušik iz otpadne vode.

Izračun masene bilance se provodi kako bi se procijenile izgubljene (ili dobivene) tvari tijekom eksperimenta i time ocijenila kvaliteta mjerenja. Masena bilanca napravljena je po završetku eksperimenta za: Q, TP, TKN, NO₃, KPK i TOD i prikazana je u tablici 5. Pri izradi masene bilance korištene su srednje vrijednosti koncentracija svih mjerenja u influentu, efluentu i aktivnom mulju. Postotna pogreška masene bilance E (%) može se izračunati kako slijedi:

$$E = \frac{Mu - Mi}{Mu} * 100 \quad [30]$$

Gdje je:

- E – postotna pogreška masene bilance [%]
- Mu – ulazni maseni protok (influent) [g/dan]
- Mi – izlazni maseni protok (efluent + višak mulja) [g/dan]

Postotna pogreška masene bilance za TP iznosi 0,93 %, dok za sve druge gledane parametre iznosi 0 % čime se potvrđuje kvaliteta izvedenih mjerenja tijekom eksperimenta.

Tijekom ovog eksperimenta promijenjene su tri membrane uslijed začepijavanja. Slika 29 prikazuje porast TMP na stijenama uronjenih membrana uslijed njihovog postepenog začepijavanja. Mjerene su njihove permeabilnosti i njihovi otpori. Na slici 28 prikazane su srednje vrijednosti i standardne devijacije mjerenih permeabilnosti za sve tri membrane tijekom različitih faza: čiste, začepijene, oprane natrijevim hipokloritom i oprane kiselinom. Srednje vrijednosti permeabilnosti membrana kretale su se u intervalima: 7102 – 7388 Lm⁻² h⁻¹ bar⁻¹ za čiste membrane, 158-331 Lm⁻² h⁻¹ bar⁻¹ za začepijene membrane, 5371–6588 Lm⁻² h⁻¹ bar⁻¹ za membrane očišćene natrijevim hipokloritom i 7107 – 7312 Lm⁻² h⁻¹ bar⁻¹ za membrane očišćene kiselinom. Natrijev hipoklorit je služio za uklanjanje organskog onečišćenja, dok je limunska kiselina korištena kako bi se maknulo anorgansko onečišćenje. Organsko onečišćenje čini oko

80 % ukupnog onečišćenja membrana što je očekivano jer je začepljivanje uzrokovano interakcijama između membrane i komponenata aktivnog mulja, odnosno adsorpcijom makromolekula i koloida te rastom biofilma na površini membrane (Judd, 2006).

Na slici 30 prikazani su otpori filtraciji kroz membrane MBR-a mjereni tijekom začepljivanja: ukupni otpor filtraciji (R_t), otpor filtraciji uzrokovan membranom (R_m), otpor filtraciji uzrokovan stvaranjem filtracijskog kolača na površini membrane (R_c), otpor filtraciji uzrokovan adsorpcijom otopljenih tvari u porama membrane (R_f). Iz vrijednosti R_c vidljivo je da je stvoren veliki filtracijski kolač – talog na površini prve i druge membrane uzrokovan suspendiranim česticama, a razlog tomu je nedostatak nekog tipa fizičkog čišćenja membrane tijekom procesa filtracije (protustrujno pranje, relaksacija membrane, vibracija, ultrazvučno čišćenje). Vrijednost R_c -a se značajno smanjila za treću membranu, a razlog tomu mogla je biti smanjena koncentracija mulja (nizak TSS) tijekom rada treće membrane (slika 20). Veliki dio ukupnog otpora čini i R_f kojeg uzrokuje adsorpcija otopljenih tvari u porama membrane.

6. ZAKLJUČCI

1. Obradom komunalne otpadne vode grada Zagreba u laboratorijskom MBR uređaju, postignuto je smanjenje KPK vrijednosti za 93 % i BPK₅ vrijednosti za 96 %. Time dobiveni efluent zadovoljava zakonski propisane vrijednosti za ispust u prirodni recipijent.
2. Potvrda uspješnom provođenju nitrifikacije je uklonjen amonijak u efluentu za 99,5 % u odnosu na amonijak prisutan u influentu. Provedbom procesa obrade postignuto je smanjenje vrijednosti ukupnog dušika za 42 % i ukupnog fosfora za 22 %, što u konačnici nije bilo dovoljno za usklađivanje sa zakonskim regulativama za ispust u prirodni recipijent.
3. Testovima biološke aktivnosti dokazano je uspješno uspostavljanje nitrifikacijske i denitrifikacijske aktivnosti u aktivnom mulju. Specifična brzina nitrifikacije iznosila je 0,097 mgNO₃-N(gVSS)⁻¹min⁻¹, dok je specifična brzina denitrifikacije iznosila 0,185 mgNO₃-N(gVSS)⁻¹min⁻¹.
4. Matematički modeli za predviđanje sastava pojedinih frakcija otpadne vode (Tchobanoglous, 2003) te količine nastanka aktivnog mulja (Henze, 2008) potvrđeni su iz izmjerenih rezultata tijekom obrade u laboratorijskom MBR postrojenju.
5. Čišćenje membrana uspješno je izvedeno uranjanjem membrana u 4 %-tnu otopinu natrijevog hipoklorita u vremenu od 24 sati i u 2 %-tnu otopinu limunske kiseline u vremenu od 4 sata te je permeabilnost očišćenih membrana u potpunosti vraćena.

7. LITERATURA

Ahmed H. Birima, Azni Idris, Megat Johari Megat Mohd Noor, Suleyman A. Muyibi and Thamer A. Mohammed (2008) Evaluation of using membrane bioreactor for treating municipal wastewater at different operating conditions. *Desalination* **221** 502-510.

Aileen N.L. Ng, Albert S. Kim (2007) A mini-review of modeling studies on membrane bioreactor (MBR) treatment for municipal wastewaters, *Desalination*, **212**, 261-281 <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.10.013>.

Brdjanovic D, Meijer S. C.F, Lopez-Vazquez CM, Hooijmans CM, van Loosdrecht M.C. M (2015) Applications of Activated Sludge Models, [IWA Publishing](https://www.iwaponline.com/iwa/pubs/books/2015/9781843124211), London.

Brdjanovic D, van Loosdrecht M, Versteeg P, Hooijmans CM, Alaerts GJ, Heijnen JJ (2000) Modeling COD, N and P removal in a full-scale wwtp Haarlem Waarderpolder, *Water Research* , **34**, 846-858. doi: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00219-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00219-5)

Chen G, van Loosdrecht M.C. M, Ekama G.A, Brdjanovic D (2020) Biological Wastewater Treatment : Principles, Modelling and Design, 2.izd. IWA Publications, London.

Ćurko J (2013) Uklanjanje arsena(v) iz vode procesom filtracije uronjivim mikrofiltracijskim membranama uz prethodnu adsorpciju (doktorska disertacija), Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Ćurko J, Matošić M, Jakopović KH, Mijatović I (2010) Nitrogen removal in submerged MBR with intermittent aeration, *Desalination and Water Treatment*, **24** , 7-19 doi:10.5004/dwt.2010.1118

Gerardi M. H. (2002) Nitrification and denitrification in the activated sludge process, 1st ed. New York: John Wiley & Sons, Inc.

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

Grgas, D., Štefanac, T., Galant, M., Brozničević, A., Štrkalj, A. i Landeka Dragičević, T. (2021) Biološka denitrifikacija. *Hrvatski časopis za prehrambenu tehnologiju, biotehnologiju i*

nutricionizam, **16** (1-2), 28-34. <https://doi.org/10.31895/hcptbn.16.1-2.4>

Henze M, Grady C.P.L, Gujer W, Marais G.v.R, Matsuo T (1987) Activated sludge model No.1. IAWPRC Scientific and Technical Reports No.1. IWA Publications, London.

Henze M, van Loosdrecht M, Ekama G, Brdanovic D (2008) Biological wastewater treatment: principles, modelling and design, 1.izd., IWA Publishing, London.

Judd S, (2006) The MBR book, Elsevier Ltd., Oxford, UK

Junkins, R., Denny, K., Eckoff, T. (1983) The Activated Sludge Process: Fundamentals of operation, Ann Arbor Science Weston Inc., Pennsylvania, str. 24-38.

Kim SY, Garcia HA, Lopez-Vazquez CM, Milligan C, Livingston D, Herrera A, Matosic M, Curko J, Brdjanovic D (2019) Limitations imposed by conventional fine bubble diffusers on the design of a high-loaded membrane bioreactor (HL-MBR). *Environ Sci Pollut Res Int.* **26**, 34285-34300. doi: [10.1007/s11356-019-04369-x](https://doi.org/10.1007/s11356-019-04369-x)

Košutić K (2016.); Membranske tehnologije obrade vode, Interna skripta FKIT, Zagreb.

Ladewig B., Al-Shaeli M.N.Z. (2017) "Fouling in Membrane Bioreactors," in Fundamentals of Membrane Bioreactors, 39-72, Springer, Singapore.

Matošić M (2018) Membranski bioreaktori u zaštiti okoliša, Interna skripta PBF, Zagreb.

Matošić M, Crnek V, Korajlija Jakopović H, Mijatović I (2009) Municipal Wastewater Treatment in a Membrane Bioreactor, *Fresenius environmental bulletin*, **18** 2275-2281

Mijatović, I., (1995) Tehnologija vode i goriva, Interna skripta PBF, Zagreb.

Mijatović, I., Čurko, J., Matošić, M. & Korajlija Jakopović, H. (2011) Upotreba membranskih procesa u obradi vode za piće. U: Beslić, M. & Ban, D. (ur.) Aktualna problematika u vodoopskrbi i odvodnji.

Pluciennik-Koropczuk, Ewelina & Jakubaszek, Anita & Myszograj, Sylwia & Uszakiewicz, Sylwia (2017) Cod Fractions In Mechanical-Biological Wastewater Treatment Plant. *Civil And Environmental Engineering Reports.* 24. 10.1515/ceer-2017-0015.

Pravilnik (2020) Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda. Narodne novine 112, Zagreb. https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/2020_03_26_622.html
[Pristupljeno 5. srpnja 2022.](#)

Sanguanpak S, Chiemchaisri C, Chiemchaisri W, Yamamoto K (2015) Influence of operating pH on biodegradation performance and fouling propensity in membrane bioreactors for landfill leachate treatment. *Int. Biodeterior. Biodegradation* **102**, 64-72.
<https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.03.024>

Tchobanoglous G, Burton FL, Stensel HD (2003) Wastewater engineering : treatment and reuse, 4.izd., Metcalf & Eddy, 552– 666

Trontl N (2007) Mehanizmi začepļivanja membrana u membranskom bioreктору (diplomski rad) Prehrambeno-biotehnoļoški fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb.

Tusek C (2021, 01. prosinca) What is Wastewater? WWD – Water & Waste Digest.
<https://www.wwdmag.com/wastewater-treatment/wastewater-treatment/article/10938418/what-is-wastewater> . Pristupljeno 13. srpnja 2022.

Tutić, A., Zeko-Pivač, A., Landeka Dragičević, T., Šiljeg, M. i Habuda-Stanić, M. (2021) 'Uklanjanje i oporaba fosfora iz otpadnih voda', *Hrvatske vode*, **29**(115), 33-41. Preuzeto s: <https://hrcak.srce.hr/255038> (Datum pristupa: 1.08.2022.)

Van Loosdrecht MCM, Nielsen PH, Lopez-Vazquez CM, Brdjanovic D (2016) Eksperimentalne metode u obradi otpadnih voda, Synopsis, Zagreb.

Voittonen S (2018) Minimization of Fouling for Treatment of Municipal Wastewater with Membrane Filtration (Master Thesis), Hammarby Sjöstadswerk, Švedska.

8. PRILOZI

Prilog 1 – Popis simbola

Δp - transmembranski tlak

b - specifična brzina odumiranja stanica

BPK - biološka potrošnja kisika

BPK₅ - biološka potrošnja kisika za pet dana inkubacije

BPK_T - ukupni BPK

DO – otopljeni kisik

F_d - udio nerazgradivih ostataka stanica u biomasi koji zaostane nakon lize

ISS - (inorganic suspended solids) ukupna anorganska suspendirana tvar

J - fluks permeata

K - permeabilnost membrane

KPK - kemijska potrošnja kisika

KPK_b - biorazgradivi KPK

KPK_o - otopljeni KPK KPK_s suspendirani KPK

KPK_{sb} - biorazgradivi suspendirani KPK

MBR – membranski bioreaktor

m_{XB} - masa živih bakterija u bioreaktoru

m_{XE} - masa nerazgradivih ostataka stanica u bioreaktoru

m_{XIi} - masa inertnih suspendiranih tvari u bioreaktoru pristiglih otpadnom vodom

m_{XIO} - masa anorganskih suspendiranih tvari u bioreaktoru

m_{XT} - ukupna masa suspendiranih tvari u bioreaktoru izražena kao TSS

R_c - otpor filtraciji uzrokovan stvaranjem filtracijskog kolača na površini membrane

R_f - otpor filtraciji uzrokovan adsorpcijom otopljenih tvari na i u porama membrane

R_m - otpor filtraciji uzrokovan membranom

R_t - ukupni otpor filtraciji

SBR - sekvencijalni šaržni reaktor

SRT – (sludge retention time) starost mulja

SVI – (sludge volume index) indeks volumena mulja

T - temperatura [°C]

TN - ukupni dušik

TP - ukupni fosfor

TSS - (total suspended solids) ukupna suspendirana tvar

V_B - volumen bioreaktora

VSS - (volatile suspended solids) ukupna organska suspendirana tvar

Y - stupanj konverzije supstrata u biomase

IZJAVA O IZVORNOSTI

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

Vlastoručni potpis