



Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Laboratorij za biološku obradu otpadnih voda
Pierottijeva 6
Zagreb

SMJERNICE ZA ODABIR TEHNOLOGIJE I PROCES VOĐENJA SUSTAVA OBRADE OTPADNIH VODA

VODITELJICA PROJEKTA:

DEKANICA:

izv. prof. dr. sc. Tibela Landeka Dragičević izv. prof. dr. sc. Mirjana Hruškar

Zagreb, studeni 2014.

**Projektni zadatak: SMJERNICE ZA ODABIR TEHNOLOGIJE I PROCES VOĐENJA SUSTAVA
OBRADE OTPADNIH VODA**

Naručitelj: Hrvatske vode

Izvršitelj: Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Voditelj projekta: izv. prof. dr. sc. Tibela Landeka Dragičević

Suradnici: izv. prof. dr. sc. Jadranka Frece

izv. prof. dr.sc. Irena Landeka Jurčević

izv. prof. dr. sc. Renata Teparić

doc. dr. sc. Mirjana Čurlin

Dijana Grgas, dipl. ing.

Marta Vuković, mag. ing.

Sadržaj

<i>Popis slika</i>	iv
<i>Popis tablica</i>	viii
<i>Skraćenice</i>	ix
1. UVOD	1
2. ODABRANI BIOLOŠKI PROCESI OBRADNE OTPADNIH VODA	4
2.1. Konvencionalno biološko uklanjanje dušika	4
2.1.1. Nitrifikacija	4
2.1.2. Biološka denitrifikacija	7
2.2. Parcijalna nitrifikacija	10
2.3. Istovremena nitrifikacija i denitrifikacija	15
2.4. SBR	17
2.5. Uklanjanje dušika uz intermitentnu aeraciju	18
3. METODOLOGIJA RADA	19
3.1. Otpadna voda	19
3.2. Mikrobna kultura - Aktivni mulj	20
3.3. Aparatura – oprema za provođenje istraživanja odabranih bioloških procesa	23
4. REZULTATI I RASPRAVA	29
4.1. Odabrani biološki procesi uklanjanja organskih i anorganskih sastojaka iz otpadne vode	29
4.2. Pokusi konvencionalnog procesa nitrifikacije i denitrifikacije	29
4.3. Pokusi autotrofne nitrifikacije	30
4.4. Pokusi heterotrofne nitrifikacije	33
4.5. Pokusi denitrifikacije	40
4.5.1. Pokusi denitrifikacije uz natrijev acetat kao izvor ugljika	41
4.5.2. Pokusi denitrifikacije – usporedba rezultata uz metanol, NaAc i otpadnu vodu kao izvore ugljika	54
4.6. Pokusi nitrifikacije sa prednitrifikacijom	56
4.7. Pokusi parcijalne nitrifikacije	58
4.8. Pokusi istovremene nitrifikacije i denitrifikacije	65
4.9. Pokusi u SBR sustavu	70
4.10. Pokusi uklanjanja N uz intermitentnu aeraciju	74
5. ZAKLJUČAK	78
6. LITERATURA	85

Popis slika

Slika 1.	Utjecaj pH na proces nitrifikacije	7
Slika 2.	Shematski prikaz procesa nitrifikacije sa prednitrifikacijom (supstratna denitrifikacija ili preanoksična denitrifikacija)	8
Slika 3.	Shematski prikaz procesa nitrifikacije sa postdenitrifikacijom (postanoksična denitrifikacija)	9
Slika 4.	Prednosti procesa parcijalne nitrifikacije u odnosu na konvencionalne metode biološkog uklanjanja dušika (nitrifikacija i denitrifikacija)	13
Slika 5.	Shematski prikaz nitrifikacije/denitrifikacije s naglaskom na uštede u procesu nitrifikacije/denitrifikacije	14
Slika 6.	Shematski prikaz SBR procesa	18
Slika 7.	Priređena sintetska otpadna voda za odabrane biološke procese	20
Slika 8.	Aktivni mulj uporabljen u istraživanju odabranih procesa obrade otpadne vode	21
Slika 9.	Mikroskopski izgled aktivnog mulja uporabljenog u istraživanju odabranih procesa obrade otpadne vode	21
Slika 10.	Mikroskopski izgled aktivnog mulja uporabljenog u istraživanju odabranih procesa obrade otpadne vode, tijekom aerobne obrade – proces nitrifikacije	22
Slika 11.	Mikroskopski izgled aktivnog mulja uporabljenog u istraživanju odabranih procesa obrade otpadne vode, pri anoksičnim uvjetima	22
Slika 12.	Izgled mikrobne kulture aktivnog mulja nakon ili tijekom procesa denitrifikacije	23
Slika 13.	Laboratorijski bioreaktori i odgovarajuća oprema u kojima su provedeni pokusi odabranih bioloških procesa, nitrifikacije, denitrifikacije, istovremene nitrifikacije i denitrifikacije, uklanjanja N uz intermitentnu aeraciju, i SBR	24
Slika 14.	Laboratorijski SBR reaktor	25
Slika 15.	Aparatura za provjeru aktivnosti aktivnog mulja za uklanjanje organskih i anorganskih sastojaka. Spremnik u funkciji bioreaktora opremljen mjeračima pH, temperature i otopljenog kisika, kao i sustavom za opskrbu sa zrakom iz kompresora, postavljen na magnetskoj mješalici	26
Slika 16.	Laboratorijski reaktor korišten za prilagodbu aktivnog mulja na uklanjanje N	27
Slika 17.	Bioreaktor za pokuse denitrifikacije	28
Slika 18.	Izgled aparature za pokuse denitrifikacije	28
Slika 19.	NH ₄ -N, NO ₃ -N, NO ₂ -N, PO ₄ -P, te temperatura i pH tijekom	

	procesa autotrofne nitrifikacije uz 25 mg NH ₄ -N/L, uz korekciju pH na 7,2-7,4	32
Slika 20.	NH ₄ -N, NO ₃ -N, NO ₂ -N, PO ₄ -P, te temperatura i pH tijekom procesa autotrofne nitrifikacije uz 52 mg NH ₄ -N/L, uz korekciju pH na 7,2-7,4	33
Slika 21.	KPK, NH ₄ -N, NO ₃ -N, NO ₂ -N, PO ₄ -P i temperatura tijekom procesa heterotrofne nitrifikacije uz NaAc kao izvor ugljika i 40 mg NH ₄ -N/L i KPK/N = 6,5	36
Slika 22.	Promjene koncentracije otopljenog kisika i pH tijekom procesa heterotrofne nitrifikacije uz NaAc kao izvor ugljika i 40 mg NH ₄ -N/L i KPK/N=6,5	37
Slika 23.	NH ₄ -N, NO ₃ -N, NO ₂ -N, PO ₄ -P i temperatura tijekom procesa heterotrofne nitrifikacije uz NaAc kao izvor ugljika i 100 mg NH ₄ -N/L i KPK/N=3,4	37
Slika 24.	KPK i promjene koncentracije otopljenog kisika i pH tijekom procesa heterotrofne nitrifikacije uz NaAc kao izvor ugljika i 100 mg NH ₄ -N/L i KPK/N=3,4	38
Slika 25.	NH ₄ -N, NO ₃ -N, NO ₂ -N, PO ₄ -P i temperatura tijekom procesa autotrofne nitrifikacije nakon heterotrofne nitrifikacije	39
Slika 26.	Promjene koncentracije otopljenog kisika i pH tijekom procesa autotrofne nitrifikacije nakon heterotrofne nitrifikacije	40
Slika 27.	KPK tijekom procesa denitrifikacije uz C/NO _x -N=2 i 35 mg NO ₃ -N/L	43
Slika 28.	NO ₃ -N, NO ₂ -N, PO ₄ -P tijekom denitrifikacije uz C/NO _x -N=2 i 35 mg NO ₃ -N/L	44
Slika 29.	Otopljeni kisik, temperatura i pH tijekom denitrifikacije uz C/NO _x -N=2 i 35 mg NO ₃ -N/L	44
Slika 30.	KPK tijekom procesa denitrifikacije uz C/NO _x -N=3 i 35 mg NO ₃ -N/L	45
Slika 31.	NO ₃ -N, NO ₂ -N, PO ₄ -P tijekom denitrifikacije uz C/NO _x -N=3 i 35 mg NO ₃ -N/L	45
Slika 32.	Otopljeni kisik, temperatura i pH tijekom denitrifikacije uz C/NO _x -N=3 i 35 mg NO ₃ -N/L	46
Slika 33.	KPK tijekom procesa denitrifikacije uz C/NO _x -N=4 i 35 mg NO ₃ -N/L	46
Slika 34.	NO ₃ -N, NO ₂ -N, PO ₄ -P tijekom denitrifikacije uz C/NO _x -N=4 i 35 mg NO ₃ -N/L	47
Slika 35.	Otopljeni kisik, temperatura i pH tijekom denitrifikacije uz C/NO _x -N=4 i 35 mg NO ₃ -N/L	47
Slika 36.	KPK tijekom procesa denitrifikacije uz C/NO _x -N=2 i 80 mg NO ₃ -N/L	48
Slika 37.	NO ₃ -N, NO ₂ -N, PO ₄ -P tijekom denitrifikacije uz C/NO _x -N=2 i 80 mg NO ₃ -N/L	48
Slika 38.	Otopljeni kisik, temperatura i pH tijekom denitrifikacije uz C/NO _x -N=2 i 80 mg NO ₃ -N/L	49

Slika 39.	KPK tijekom procesa denitrifikacije uz C/NO _x -N=3 i 80 mg NO ₃ -N/L	49
Slika 40.	NO ₃ -N, NO ₂ -N, PO ₄ -P tijekom denitrifikacije uz C/NO _x -N=3 i 80 mg NO ₃ -N/L	50
Slika 41.	Otopljeni kisik, temperatura i pH tijekom denitrifikacije uz C/NO _x -N=3 i 80 mg NO ₃ -N/L	50
Slika 42.	KPK tijekom procesa denitrifikacije uz C/NO _x -N=4 i 80 mg NO ₃ -N/L	51
Slika 43.	NO ₃ -N, NO ₂ -N, PO ₄ -P tijekom denitrifikacije uz C/NO _x -N=4 i 80 mg NO ₃ -N/L	51
Slika 44.	Otopljeni kisik, temperatura i pH tijekom denitrifikacije uz C/NO _x -N=4 i 80 mg NO ₃ -N/L	52
Slika 45.	Učinak različitog omjera KPK/N iz natrijeva acetata, metanola i otpadne vode na uklanjanje NO ₃ -N, početne koncentracije 40±5 mg NO ₃ -N/L	54
Slika 46.	NH ₄ -N, NO ₃ -N, NO ₂ -N, PO ₄ -P i temperatura tijekom parcijalne nitrifikacije 28 mg NH ₄ -N/L, pri DO<1 mg/L i pH 8,0	60
Slika 47.	Otopljeni kisik i pH tijekom parcijalne nitrifikacije 28 mg NH ₄ -N/L, pri DO<1 mg/L i pH 8,0	60
Slika 48.	NH ₄ -N, NO ₃ -N, NO ₂ -N, PO ₄ -P i temperatura tijekom parcijalne nitrifikacije 30 mg NH ₄ -N/L, pri DO<1 mg/L i pH 8,0	61
Slika 49.	Otopljeni kisik i pH tijekom parcijalne nitrifikacije 30 mg NH ₄ -N/L, pri DO<1 mg/L i pH 8,0	61
Slika 50.	NH ₄ -N, NO ₃ -N, NO ₂ -N i temperatura tijekom parcijalne nitrifikacije 100 mg NH ₄ -N/L, pri DO<1 mg/L i pH 8,0	62
Slika 51.	pH i otopljeni kisik tijekom parcijalne nitrifikacije 100 mg NH ₄ -N/L, pri DO<1 mg/L i pH 8,0	62
Slika 52.	NH ₄ -N, NO ₃ -N, NO ₂ -N, KPK i temperatura tijekom parcijalne nitrifikacije 100 mg NH ₄ -N/L, uz C/N=1 iz natrijeva acetata kao izvora ugljika, pri DO<1 mg/L i pH 8,0	63
Slika 53.	pH i otopljeni kisik tijekom parcijalne nitrifikacije 100 mg NH ₄ -N/L, uz C/N=1 iz natrijeva acetata kao izvora ugljika, pri DO<1 mg/L i pH 8,0	63
Slika 54.	NH ₄ -N, NO ₃ -N, NO ₂ -N, KPK i temperatura tijekom parcijalne nitrifikacije 100 mg NH ₄ -N/L, uz C/N=0,5 iz natrijeva acetata kao izvora ugljika, pri DO<1 mg/L i pH 8,0	64
Slika 55.	pH i otopljeni kisik tijekom parcijalne nitrifikacije 100 mg NH ₄ -N/L, uz C/N=0,5 iz natrijeva acetata kao izvora ugljika, pri DO<1 mg/L i pH 8,0	64
Slika 56.	NH ₄ -N, NO ₃ -N, NO ₂ -N i PO ₄ -P tijekom istovremene nitrifikacije i denitrifikacije uz endogeni izvor ugljika, pri DO<1 mg/L i pH 8,0	66
Slika 57.	Otopljeni kisik, pH i temperatura tijekom istovremene nitrifikacije i denitrifikacije uz endogeni izvor ugljika, pri DO<1 mg/L i pH 8,0	67

Slika 58.	KPK, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ i temperatura tijekom procesa istovremene nitrifikacije i denitrifikacije, pri $\text{DO} < 1 \text{ mg/L}$ i $\text{C/N} = 1$	67
Slika 59.	DO i pH tijekom procesa istovremene nitrifikacije i denitrifikacije, pri $\text{DO} < 1 \text{ mg/L}$ i $\text{C/N} = 1$	68
Slika 60.	KPK, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ i temperatura tijekom procesa istovremene nitrifikacije i denitrifikacije, pri $\text{DO} > 2 \text{ mg/L}$ i $\text{C/N} = 1$	68
Slika 61.	DO i pH tijekom procesa procesa istovremene nitrifikacije i denitrifikacije, pri $\text{DO} > 2 \text{ mg/L}$ i $\text{C/N} = 1$	69
Slika 62.	Shematski prikaz 2-stupnjevito i 4-stupnjevito ciklusa SBR-a	71
Slika 63.	KPK, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ tijekom 2-stupnjevito punjenja SBR-a u reakcijskoj fazi ciklusa	72
Slika 64.	KPK, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ tijekom 4-stupnjevito punjenja SBR-a u reakcijskoj fazi ciklusa	72
Slika 65.	$\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ i KPK u pokusu uz intermitentnu aeraciju, pri $t_N/t_D = 5$ i $\text{C/NH}_4\text{-N} = 1$	75
Slika 66.	$\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ i KPK u pokusu uz intermitentnu aeraciju, pri $t_N/t_D = 5$ i 6 i $\text{C/NH}_4\text{-N} = 2,5$	75

Popis tablica

Tablica 1. Stupnjevi pročišćavanja otpadnih voda	2
Tablica 2. Utjecaj pH na nitrifikaciju	7
Tablica 3. Kemijska kakvoća sintetske otpadne vode prikazana kao mjesečni prosjek vrijednosti pokazatelja kakvoće	19
Tablica 4. Učinak odabranih čimbenika, pH, DO i koncentracije $\text{NH}_4\text{-N}$, na brzinu nitrifikacije	31
Tablica 5. Učinak različitog omjera KPK/N iz melasne džibre na proces nitrifikacije ..	34
Tablica 6. Učinak različitog omjera C/N iz NaAc na nitrifikaciju	35
Tablica 7. Rezultati pokusa denitrifikacije uz NaAc kao izvor ugljika	42
Tablica 8. Rezultati procesa nitrifikacije sa prednitrifikacijom	57

Skraćenice

NH ₄ -N	amonijakalni dušik
NO ₃ -N	nitratni dušik
NO ₂ -N	nitritni dušik
N ₂ O	dušikov(I) oksid
NO	dušikov(II) oksid
N ₂	dušik
NO _x -N	dušikov oksid
CO ₂	ugljkov(IV) oksid
BNR	eng. <i>Biological Nitrogen Removal</i> , biološko uklanjanje dušika
AOB	eng. <i>Ammonium Oxidizing Bacteria</i> , amonijak oksidirajuće bakterije
NOB	eng. <i>Nitrite Oxidizing Bacteria</i> , nitrit oksidirajuće bakterije
DO	eng. <i>Dissolved Oxygen</i> , otopljeni kisik
MLE	eng. <i>Modified Ludzak-Ettinger process</i> , modificirani Ludzak-Ettinger proces
PN	eng. <i>Partial Nitrification</i> , parcijalna nitrifikacija
SHARON	eng. <i>Single reactor High Activity Ammonia Removal Over Nitrite</i>
ANAMMOX	eng. <i>Anaerobic AMMonium OXidation</i>
CANON	eng. <i>Completely Autotrophic Nitrogen removal Over Nitrite</i>
OLAND	eng. <i>Oxygen Limited Autotrophic Nitrification Denitrification</i>
SRT	eng. <i>Sludge Retention Time</i> , vrijeme zadržavanja mulja
NLR	eng. <i>Nitrogen Load Rate</i> , brzina opterećenja dušikom
SND	eng. <i>Simultaneous Nitrification and Denitrification</i> , istovremena nitrifikacija i denitrifikacija
C/N	omjer ugljika i dušika
HRT	eng. <i>Hydraulic Retention Time</i> , hidrauličko vrijeme zadržavanja
SBR	eng. <i>Sequencing Batch Reactor</i> , šaržni reaktor s pritokom supstrata
MLSS	eng. <i>Mixed Liquor Suspended Solids</i> , koncentracija suspendirane tvari u reaktoru
ML	eng. <i>Mixed Liquor</i> , mješana tekućina
KPK	kemijska potreba na kisiku
BPK	biološka potreba na kisiku
NaAc	natrijev acetat
AMO	amonijak monooksigenaza
HAO	hidroksilamin oksidoreduktaza

1. UVOD

Sustavi prikupljanja i obrade otpadne vode dizajnirani su radi zaštite zdravlja ljudi i zaštite okoliša. Otpadne vode se obrađuju različitim odabranim postupcima/tehnologijama s propisima i smjernicama na temelju kriterija zakona o zaštiti voda i okoliša, a također ovisno o ekonomskim i tehnološkim mogućnostima. Odabrana tehnologija obrade otpadnih voda bi trebala činiti ravnotežu u smislu ekonomske, okolišne i socijalne održivosti.

Obrada otpadnih voda temeljena na sustavu aktivnog mulja smatra se ekonomičnom i okolišno održivom alternativom u obradi otpadnih voda. Ovisno o dizajnu i specifičnoj primjeni, na uređaju za obradu otpadnih voda tehnologijom aktivnog mulja može se uz uklanjanje organskih sastojaka postići i uklanjanje dušika i fosfora, što je cilj obrade otpadne vode kako bi se spriječila/izbjegla eutrofikacija vodnih tijela.

Strogi zakonski propisi u Republici Hrvatskoj propisuju maksimalne dopuštene koncentracije onečišćujućih tvari u otpadnoj vodi prije ispuštanja u okoliš, kao i zahtijevani stupanj pročišćavanja. Provedba Okvirne direktive o vodama (2000/60/EC) ima značajnu ulogu u okviru područja obrade otpadnih voda s krajnjim ciljem postizanja dobrog stanja svih voda. Direktiva o pročišćavanju komunalnih otpadnih voda (91/271/EEC) ima cilj smanjivanje onečišćenja prirodnih voda, vodnih resursa u estuarijskim i obalnim područjima iz opadnih voda. Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13; 43/14) propisane su dozvoljene koncentracije onečišćujućih tvari i/ili opterećenja u otpadnim vodama. Kod ispuštanja pročišćenih komunalnih otpadnih voda u površinske vode pored koncentracija onečišćujućih tvari i/ili opterećenja u otpadnim vodama, potrebno je utvrditi i postotak smanjenja opterećenja na uređaju za pročišćavanje otpadnih voda. Prema Planu provedbe vodno komunalnih direktiva, osnovne mjere sprječavanja onečišćenja komunalnim otpadnim vodama obuhvaćaju izgradnju odnosno dogradnju sustava prikupljanja i pročišćavanja otpadnih voda na 294 aglomeracije veće od 2.000 ES prema procijenjenom sadašnjem potencijalnom opterećenju (Plan upravljanja vodnim područjima NN 150/11). Planirani stupanj pročišćavanja ovisi o veličini aglomeracije i osjetljivosti prijarnika otpadnih voda.

Stupnjevi pročišćavanja otpadnih voda su prikazani u tablici 1.

Tablica 1. Stupnjevi pročišćavanja otpadnih voda (Metcalf & Eddy, 2004)

Stupanj obrade	Opis
<i>Prethodni</i>	Uklanjanje krupnog sadržaja otpadne vode (krpe, komadi drveta, kamenje, masti) koji može uzrokovati probleme s održavanjem sustava i provedbom daljnjih operacija i procesa
<i>Primarni</i>	Uklanjanje dijela suspendirane tvari i organske tvari iz otpadne vode (zrnate, pahuljaste i plivajuće čestice)
<i>Napredni primarni</i>	Poboljšano uklanjanje suspendirane tvari i organske tvari iz otpadne vode. Obično se postiže dodatkom kemikalija ili filtracijom
<i>Sekundarni</i>	Uklanjanje biorazgradive organske tvari (otopljene ili suspendirane) i suspendiranih čestica. Konvencionalna sekundarna obradba uglavnom uključuje dezinfekciju
<i>Sekundarni s uklanjanjem nutrijenata</i>	Uklanjanje biorazgradive organske tvari, suspendirane tvari i nutrijenata (dušik, fosfor ili oboje)
<i>Tercijarni</i>	Uklanjanje suspendirane tvari zaostale nakon sekundarne obrade, najčešće primjenom filtracije. Dezinfekcija je često dio tercijarne obrade, kao i uklanjanje nutrijenata
<i>Napredni</i>	Uklanjanje otopljenih i suspendiranih tvari zaostalih nakon klasične biološke obrade. Ova razina obrade – kada se otpadna voda planira ponovno koristiti

Za industrije sa specifičnim tehnologijama potrebno je zasebno definirati dopuštene granične vrijednosti pokazatelja i dopuštene koncentracije opasnih i drugih tvari koje se ispuštaju u sustav javne odvodnje ili posebni prijemnik (NN 80/13).

Brojni su znanstveni radovi u kojima se istražuje rad sustava za obradu otpadnih voda, mogućnost poboljšanja rada sustava kao i čimbenici odgovorni za postizanje učinkovite obrade otpadne vode (Czerwionka i sur., 2012; Avella i sur., 2011; Vassallo i sur., 2009; Benedetti i sur., 2008; Muga i Mihelcic, 2008; Pagilla i sur., 2006; Jeppsson i Hellström, 2002).

Pri razmatranju odabira procesa za obradu otpadne vode kao i vođenje sustava obrade otpadne vode potrebno je poznavati brojne čimbenike kako bi se mogla učiniti najbolja

moгуća kombinacija tih varijabli i osigurati pravilan i najbolji te najpovoljniji izbor tehnologije kao i osigurati učinkovita provedba biološkog procesa obrade.

Narušen rad sustava u procesu obrade otpadnih voda a posljedično tome loša učinkovitost u uklanjanju hranjivih tvari rezultira u odstupanjima u dobroj provedbi bioloških reakcija.

Nadzor rada sustava za obradu otpadne vode se sastoji u praćenju procesa, procjeni situacije i/ili prepoznavanju–dijagnosticiranju narušenog stanja vođenja procesa kao i poduzimanja određenih aktivnosti u smislu prijedloga kako bi se osigurali uvjeti kvalitetnog – učinkovitog rada procesa.

Za kvalitetnu procjenu situacije u procesu potrebno je imati znanje o procesu i poznavati operativno-radno ponašanje procesnih varijabli tijekom vremena. Ta znanja se crpe iz postojećih matematičkih modela – umjetne inteligencije koja omogućuje on-line motrenje procesa i predlaže određene odluke i akcije, ili iz prethodnog iskustva u vođenju procesa. Znanje stručnjaka ponekad čini upravo kombinaciju kvalitativnih i kvantitativnih informacija.

Hrvatske vode i Prehrambeno-biotehnoški fakultet Sveučilišta u Zagrebu sklopili su Ugovor o uslugama „SMJERNICE ZA ODABIR TEHNOLOGIJE I PROCES VOĐENJA SUSTAVA OBRADJE OTPADNIH VODA“, Evid. broj ugovora: 10-038/13, Pozicija plana: A.04.03.04, KLASA: 325-01/13-10/181, URBROJ: 374-1-03-13-6 od 20.09. 2013. i KLASA: 303-02/13-01/01, URBROJ: 251-69-01-13-71, od 25.09. 2013.

Prema Ugovoru cilj ovog istraživanja bio je istražiti i odabrati učinkovitu tehnologiju pročišćavanja otpadnih voda različitog omjera sastojaka s ugljikom i dušikom (C/N omjera) uz definiranje čimbenika provedbe procesa. U istraživanju je bilo predviđeno istražiti biološke procese nitrifikacije i denitrifikacije, nitrifikacije sa predenitrifikacijom, uklanjanje N uz intermitentnu aeraciju, istovremenu nitrifikaciju i denitrifikaciju, parcijalnu nitrifikaciju i SBR sustav. Na temelju rezultata rada diskontinuiranog procesa obrade otpadnih voda s obzirom na postignute rezultate procijenjena je učinkovitost odabrane tehnologije kao i mogućí nedostaci u radu odabranog procesa obrade otpadnih voda.

2. ODABRANI BIOLOŠKI PROCESI OBRADE OTPADNIH VODA

Dušikovi spojevi, amonijak ($\text{NH}_4\text{-N}$), nitrat ($\text{NO}_3\text{-N}$) i nitrit ($\text{NO}_2\text{-N}$), u okolišu mogu uzrokovati brojne ekološke probleme, stoga je nužno uklanjanje tih spojeva različitim biološkim ili fizikalno-kemijskim procesima. Dušikovi spojevi mogu biti toksični za vodeni svijet te uzrokovati smanjenje koncentracije kisika i eutrofikaciju u vodenim ekosustavima (Brauer i Eitzer, 1997) i predstavljaju opasnost za ljudsko zdravlje i onečišćenje podzemnih voda.

Povećana koncentracija nitrata uzrokuje pojavu eutrofikacije rijeka i jezera (Carrera i sur., 2004; Gerardi, 2002) što često rezultira dodatnim problemima onečišćenja voda zbog oscilacija u koncentraciji otopljenog kisika, razvijanja nepoželjnih boja, mirisa i mutnoće zbog rasta i odumiranja vodenog bilja. Zbog visoke koncentracije nitrata dolazi do formiranja nitrozamina koji su kancerogeni, a u slučaju nepotpune denitrifikacije može doći do oslobađanja intermedijera, dušikovog(I) oksida (N_2O) (Pynaert i sur., 2003), koji predstavlja opasnost kao staklenički plin.

2.1. Konvencionalno biološko uklanjanje dušika

Konvencionalno biološko uklanjanje dušika (BNR, eng. *Biological Nitrogen Removal*) iz otpadnih voda sastoji se od dva uzastopna koraka: autotrofne nitrifikacije u aerobnim uvjetima i heterotrofne denitrifikacije u anoksičnim uvjetima.

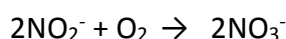
2.1.1. Nitrifikacija

Proces **nitrifikacije** predstavlja biološko aerobno prevođenje amonijaka ($\text{NH}_4\text{-N}$) u nitrit ($\text{NO}_2\text{-N}$) i/ili nitrat ($\text{NO}_3\text{-N}$) u dva stupnja:

- *Nitritacija* - oksidacija $\text{NH}_4\text{-N}$ do $\text{NO}_2\text{-N}$ uz pomoć amonijak oksidirajućih bakterija (AOB, eng. *Ammonium Oxidizing Bacteria*)



- *Nitratacija* - oksidacija $\text{NO}_2\text{-N}$ u $\text{NO}_3\text{-N}$ uz pomoću nitrit oksidirajućih bakterija (NOB, eng. *Nitrite Oxidizing Bacteria*)



Ukupna reakcija nitrifikacije:



Ovaj proces naziva se **autotrofna nitrifikacija** s obzirom da u njemu sudjeluju aerobne autotrofne bakterije koje kao izvor ugljika i energije potrebne za rast koriste ugljikov(IV) oksid i anorganski dušik.

Prema ukupnoj reakciji oksidacije, zahtjev za kisikom za potpunu oksidaciju amonijaka iznosi 4,57 g O₂/g N oksidiranog, što čini 3,43 g O₂/g proizvedenog nitrita i 1,14 g O₂/g oksidiranog nitrita. Kada se uzme u obzir i sinteza, manja je zahtjevana količina kisika od 4,57 g O₂/g N. Za pretvorbu svakog g N-NH₄ potrebno je 4,25 g O₂, nastalo je 0,16 g novih stanica, 7,07 g alkaliteta kao CaCO₃ je uklonjeno i 0,08 g anorganskog ugljika je uporabljeno za stvaranje novih stanica.

U dizajniranju biološkog procesa nitrifikacije problem mogu činiti: koncentracija dušika, BPK, alkalitet, temperatura i potencijalno toksični sastojci.

Nitrificirajuće bakterije trebaju CO₂ i fosfor za stanični rast kao i elemente u tragovima. Uz malo stanično iskorištenje nitrificirajućih bakterija, CO₂ iz zraka je zadovoljavajući, a fosfor je rijetko limitirajući faktor. Koncentracije elemenata u tragovima za koje je istraženo da stimuliraju nitrifikaciju su: Ca = 0,50 mg/L; Cu = 0,01 mg/L; Mg = 0,03 mg/L; Mo = 0,001 mg/L; Ni = 0,10 mg/L i Zn = 1,0 mg/L.

Brzina nitrifikacije ovisi o koncentraciji otopljenog kisika (DO, eng. *Dissolved Oxygen*) u tekućini i brzina nitrifikacije raste do vrijednosti koncentracije otopljenog kisika 3-4 mg/L.

Pri niskoj koncentraciji otopljenog kisika (DO < 0,5 mg/L) brzina nitrifikacije je znatno inhibirana i više utječe na aktivnost *Nitrobacter* (NOB) negoli *Nitrosomonas* (AOB). U takvim slučajevima zbiva se nepotpuna nitrifikacija uz porast NO₂-N u izlaznom toku. Prisustvo NO₂-N u izlaznom toku predstavlja problem za uređaje koji za dezinfekciju uporabljaju klor budući da se nitrit lako oksidira pomoću klora što zahtjeva 5 g klora/g NO₂-N.

Amonijak oksidirajuće bakterije su prefiksa *Nitroso-*, rodova *Nitrosomonas* (*N. europaea*, *N. oligocarbogenes*), *Nitrosospira*, *Nitrosococcus*, *Nitrosolobus* i *Nitrosovibrio* (Focht i Verstraete, 1977), oksidiraju amonijak do nitrita pri čemu dobivaju energiju potrebnu za rast. To su Gram-negativni obligatni litotrofi koji upotrebljavaju amonijak kao jedini izvor energije i ugljikov dioksid kao izvor ugljika. Generacijsko vrijeme amonijak oksidirajućih bakterija iznosi 8 sati do nekoliko dana. Razmnožavaju se pri temperaturi od 25-30 °C, koncentraciji amonijakalnog dušika od 28-140 mg/L i pH-vrijednosti 7,5-8 (Metcalf & Eddy, 2004; Wolfe i Lieu, 2002; Henze i sur., 2000; van Loosdrecht i Jetten, 1998; Abeliovic, 1992; Bock i Harms, 1986). Kao izvor atoma kisika za oksidaciju amonijaka koriste molekulu kisika.

Nitrit oksidirajuće bakterije, *Nitro-* prefiksa, su većinom autotrofne iako postoje i neke bakterije heterotrofi, roda *Nitrobacter*, koje su metabolički aktivne u prisutnosti acetata, formijata ili piruvata, kao npr. *Nitrobacter agilis* ili *Nitrobacter winogradskyi*. Ostale kemolitotrofne NOB pripadaju rodovima *Nitrospina*, *Nitrospira* i *Nitrococcus* (Wolfe i Lieu, 2002). Nitrit oksidirajuće bakterije oksidiraju nitrit do nitrata pri čemu dobivaju energiju potrebnu za rast. To su Gram-negativne litoautotrofne bakterije koje upotrebljavaju nitrit kao izvor energije i ugljikov dioksid kao izvor ugljika. Razmnožavaju se pri temperaturi od 25-30 °C, koncentraciji amonijakalnog dušika od 28-420 mg/L i pH-vrijednosti 7,5-8. Generacijsko vrijeme nitrit oksidirajućih bakterija iznosi 10 sati do nekoliko dana. Kao izvor atoma kisika za oksidaciju nitrata koriste molekulu vode (Metcalf & Eddy, 2004; Wolfe i Lieu, 2002; Henze i sur., 2000; Van Loosdrecht i Jetten, 1998; Abeliovic, 1992; Bock i Harms, 1986).

Obje grupe bakterija, AOB i NOB, pripadaju porodici *Nitrobacteriaceae*.

Iako u prirodi prevladavaju autotrofni nitrifikanti, proces nitrifikacije se također može provoditi i pomoću određenih heterotrofnih mikroorganizama, poput heterotrofnih bakterija (*Arthrobacter*) ili plijesni (*Aspergillus*) (Falih i Wainwright, 1995; Verstraete i Alexander, 1972).

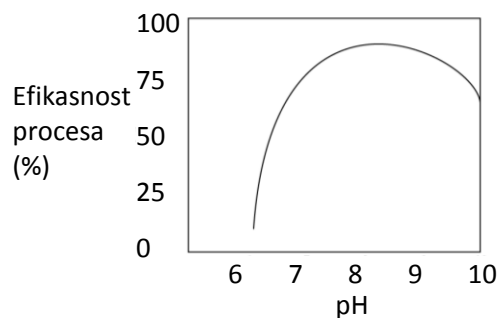
Heterotrofna nitrifikacija je oksidacija anorganskih i organskih reduciranih oblika dušika, do nitrata, odnosno njegovo prevođenje u nitrit i nitrat. Sve amonijak oksidirajuće bakterije imaju sposobnost metaboliziranja organskih spojeva uz prisutstvo anorganskog izvora energije. U vodenom okolišu u kojem se odvija brza biološka oksidativna razgradnja složenih organskih sastojaka s dušikom do jednostavnih organskih sastojaka (acetata, malonata, piruvata) te anorganskih sastojaka, CO₂ i amonijaka, istovremeno se odvijaju procesi heterotrofne i autotrofne nitrifikacije (Helmer i Kunst, 1998; Poth i Focht, 1985).

Aktivnost nitrificirajućih bakterija tijekom procesa obrade otpadnih voda ovisi o promjenama raznih parametara poput pH i temperature, koncentracije amonijaka i nitrata te koncentracije otopljenog kisika, a moguća prisutnost nekih toksičnih sastojaka, zatim visoko organsko opterećenje, vrijeme zadržavanja i nedostatak hranjivih tvari može dovesti i do inhibicije procesa (Kim i sur., 2007; Hallin i sur., 2005; Eighmy i Bishop, 1989).

Učinak pH na proces nitrifikacije je prikazan u tablici 2 i na slici 1.

Tablica 2. Utjecaj pH na nitrifikaciju (Gerardi, 2002)

pH	Odvijanje nitrifikacije
4,0 – 4,9	Postojanje nitrificirajućih bakterija, nitrifikaciju provode organotrofi
5,0 – 6,7	Sporo provođenje nitrifikacije, nitrifikaciju provode nitrificirajuće bakterije
6,7 – 7,2	Provođenje nitrifikacije raste, nitrifikaciju provode nitrificirajuće bakterije
7,2 – 8,0	Provođenje nitrifikacije je konstantno, nitrifikaciju provode nitrificirajuće bakterije
7,5 – 8,5	Nitrifikaciju provode nitrificirajuće bakterije



Slika 1. Utjecaj pH na proces nitrifikacije (Gerardi, 2002)

Iako su nitrificirajuće bakterije poprilično dobro istražene, nitrifikaciju je teško održavati stabilnom tijekom procesa pomoću aktivnog mulja, stoga postoji veliki interes za razumijevanjem i određivanjem čimbenika procesa koji bi nitrifikaciju održali stabilnom kroz što duži vremenski period (Kim i sur., 2009).

U vodi obrađenoj procesom nitrifikacije dolazi do nakupljanja nitrata i/ili nitrita te se za njihovo uklanjanje koristi biološki proces denitrifikacije.

2.1.2. Biološka denitrifikacija

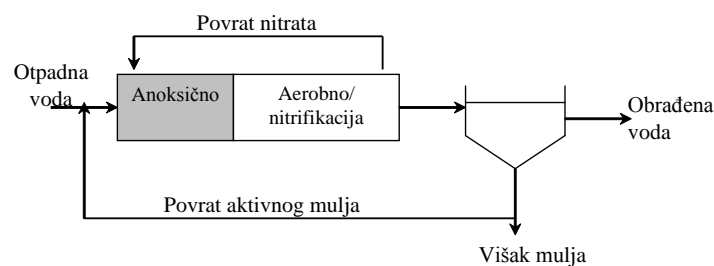
Biološka denitrifikacija se odvija preko nekoliko reduktivnih reakcija u kojima se nitrat ($\text{NO}_3\text{-N}$) preko nitrita ($\text{NO}_2\text{-N}$), dušikovog(II) oksida (NO) i dušikovog(I) oksida (N_2O) reducira do plinovitog dušika (N_2), koji odlazi u atmosferu (Knowles, 2005). Denitrifikaciju provode denitrificirajuće bakterije koje reduciraju $\text{NO}_3\text{-N}$ i/ili $\text{NO}_2\text{-N}$ do N_2 u anoksičnim uvjetima, uz organske sastojke kao izvore ugljika. U biološkom procesu denitrifikacije uobičajeno je elektron donor jedan od tri izvora: biorazgradivi KPK ulazne otpadne vode; biorazgradivi KPK

proizveden tijekom endogene respiracije i vanjski izvor sastojaka s ugljikom poput metanola, acetata i drugog (Metcalf & Eddy, 2004; Henze i sur., 2000; Grady i sur., 1999; Knowles, 1982).

Izraz **anoksičan** se upotrebljuje za opisivanje uporabe nitrita ili nitrata kao elektron akceptora, za razliku od drugih pri anaerobnim uvjetima. Pri anoksičnim uvjetima zbiva se nitrit ili nitrat redukcija i ova reakcija je poznata kao **biološka denitrifikacija** (Metcalf & Eddy, 2004).

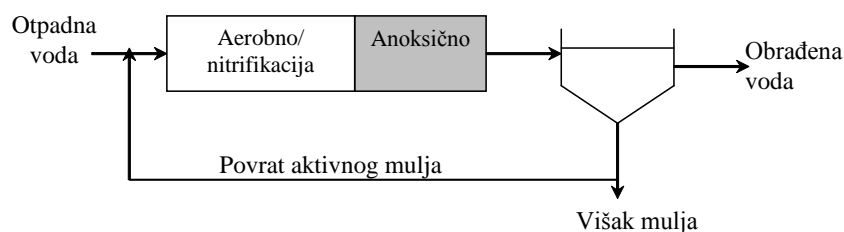
Dva su temeljna dijagrama toka denitrifikacije.

Prvi je dijagram modificirani Ludzak-Ettinger proces (MLE, eng. *Modified Ludzak-Ettinger process*), najčešće uporabljivani biološki proces uklanjanja dušika iz otpadne vode kućanstva (Slika 2). Proces se sastoji od anoksičnog spremnika – reaktora u kojem se zbiva denitrifikacija u koji dopijeva ulazna otpadna voda i povrat nitrata iz nitrifikacijskog spremnika, koji slijedi nakon denitrifikacijskog reaktora, i u kojem se u aerobnim uvjetima provodi nitrifikacija. Nitrat proizveden u nitrifikaciji vraća se u anoksični reaktor, a budući da organski sastojci u ulaznoj otpadnoj vodi osiguravaju elektron donore za oksidacijsko redukcijske reakcije upotrebljavajući nitrat, proces je nazvan supstratna denitrifikacija. Također, zbog anoksičnog procesa koji prethodi aerobnom, proces se naziva i preanoksična denitrifikacija.



Slika 2. Shematski prikaz procesa nitrifikacije sa prednitrifikacijom (supstratna denitrifikacija ili preanoksična denitrifikacija) (Metcalf & Eddy, 2004)

U drugom procesu, denitrifikacija se zbiva nakon nitrifikacije (Slika 3) a izvor elektron donora je od endogenog raspadanja. Taj sustav se naziva nitrifikacija sa postdenitrifikacijom ili postanoksična denitrifikacija. Često se kao vanjski izvori sastojaka s ugljikom upotrebljavaju metanol ili acetat ili drugi alternativni izvori ugljika da osiguraju organske sastojke za redukciju nitrata i da povećaju brzinu denitrifikacije.



Slika 3. Shematski prikaz procesa nitrifikacije sa postdenitrifikacijom (postanoksična denitrifikacija) (Metcalf & Eddy, 2004)

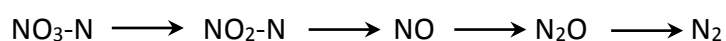
Redukcija nitrata u postanoksičnoj i preanoksičnoj denitrifikaciji se zbiva pomoću heterotrofnih vrsta bakterija koje provode redukciju nitrata.

Širok raspon bakterija pokazuje sposobnost denitrifikacije, dok slične mikrobnе sposobnosti nisu zapažene u algi i gljiva. Bakterije sposobne za provedbu procesa denitrifikacije su i heterotrofne i autotrofne bakterije. Heterotrofni organizmi pripadaju rodovima: *Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Agrobacterium*, *Alcaligenes*, *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Chromobacterium*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Pseudomonas*, *Rhizobium*, *Rhodopseudomonas*, *Spirillum*, *Vibrio*, *Halobacterium* i *Methanomonas*.

Biološka denitrifikacija (Metcalf & Eddy, 2004; Henze i sur., 2000; Grady i sur., 1999; Bock i Harms, 1986; Knowles, 1982) podrazumijeva biološku oksidaciju mnogih organskih spojeva u otpadnoj vodi upotrebljujući nitrat ili nitrit kao elektron akceptore umjesto kisika. U odsustvu otopljenog kisika ili pri niskoj koncentraciji otopljenog kisika u respiratornom lancu transporta elektrona induciran je enzim nitrat reduktaza i pomaže prijenos vodika i elektrona do nitrata kao terminalnog elektron akceptora.

Potpuna heterotrofna denitrifikacija odvija se u nekoliko reduktivnih reakcija u kojima se nitrat prevodi u nitrit, nitrit u dušikov(II) oksid, dušikov(II) oksid u dušikov(I) oksid te u konačnici dušikov(I) oksid u plinoviti dušik, katalizirano djelovanjem četiri enzima: nitrat reduktaza, nitrit reduktaza, dušikov(II) oksid reduktaza i dušikov(I) oksid reduktaza (Pan i sur., 2012).

Reakcije redukcije $\text{NO}_3\text{-N}$ do N_2 su:



Na proces denitrifikacije utječe: vrsta izvora ugljika, omjer C/N, koncentracija otopljenog kisika, pH vrijednost, temperatura, dostupnost supstrata, prisutstvo aktivnih denitrificirajućih mikroorganizama.

Svi ti čimbenici utječu na rast denitrifikanata, metabolizam i ekspresiju gena denitrifikacije, kao i brzinu denitrifikacije.

Biološka denitrifikacija se provodi pri anoksičnim ili anaerobnim uvjetima. U anoksičnim uvjetima prisutna je niska koncentracija otopljenog kisika, dok u anaerobnim uvjetima nema kisika.

Da bi se odvijao proces denitrifikacije nužna je prisutnost tri komponente: mikrobna biomasa, donor elektrona i akceptor elektrona. Akceptori elektrona su nitrat ili nitrit, a donori elektrona izvori ugljika (Christensen i Harremoës, 1997), i to biorazgradive organske tvari već prisutne u otpadnoj vodi koja se obrađuje, endogeni izvori ugljika (biorazgradive organske tvari koje nastaju u endogenoj respiraciji) ili egzogeni izvori ugljika (Srinandan i sur., 2012; Srinandan i sur., 2011; Bernat i Wojnowska-Baryla, 2007).

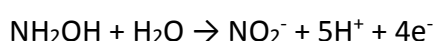
2.2. Parcijalna nitrifikacija

Proces **parcijalne nitrifikacije**, (PN, eng. *Partial Nitrification*), ili skraćene nitrifikacije, prevođenje $\text{NH}_4\text{-N}$ u $\text{NO}_2\text{-N}$ bez daljnje oksidacije do $\text{NO}_3\text{-N}$, omogućava uštede u procesu uklanjanja dušika iz otpadne vode, u potrebi za aeracijom do 25% u procesu nitrifikacije, kao i uštedu zbog manje potrebe za organskim sastojcima do 40% u procesu denitrifikacije.

Čimbenici koji su povoljni za proces parcijalne nitrifikacije su koncentracija otopljenog kisika, $\text{DO} < 2 \text{ mg/L}$ i $\text{pH} > 8,0$ (Antileo i sur., 2007; Garrido i sur., 1997; Abeling i Seyfried, 1992).

Biokemijski put nitrifikacije se zbiva tijekom nitrifikacije. Prvi korak nitrifikacije je nitritacija u kojoj se amonijak oksidira do nitrita. Reakciju nitritacije provode amonijak oksidirajuće bakterije.

Oksidacija amonijaka do nitrita se odvija preko intermedijera hidrosilamina (NH_2OH), prikazano reakcijama:



Dokazano je postojanje dva enzima koji sudjeluju u nitritaciji:

- amonijak monooksigenaza (AMO) i
- hidrosilamin oksidoreduktaza (HAO)

U endotermnoj reakciji, enzim amonijak monooksigenaza katalizira reakciju nastanka intermedijera hidrosilamina, a u sljedećoj reakciji hidrosilamin oksidoreduktaza katalizira reakciju nastanka nitrita.

Procesom parcijalne nitrifikacije i denitrifikacije se, uz uštede u aeraciji za nitrifikaciju i organskoj tvari za denitrifikaciju, proizvodi manje aktivnog mulja što smanjuje volumen reaktora (Sinha i Annachhatre, 2007; Sinha i Annachhatre, 2006).

Kako uspješna obrada otpadne vode zahtjeva poznavanje čimbenika koji utječu na proces obrade, za uspješnu provedbu parcijalne nitrifikacije potrebno je kontrolirati uvjete kako ne bi došlo do neželjenog odvijanja potpune nitrifikacije, odnosno i nitratacije, u kojoj dolazi do oksidacije nitrita u nitrat koju provode nitrit oksidirajuće bakterije.

Da bi se omogućila parcijalna nitrifikacija potrebno je ukloniti nitrit oksidirajuće bakterije ispiranjem iz biomase ili ih biokemijski inhibirati.

Provedena su mnoga istraživanja kako pojedini faktori utječu na rast amonijak oksidirajućih odnosno nitrit oksidirajućih bakterija.

Uvjeti koje je potrebno kontrolirati su:

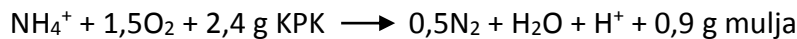
- pH
- koncentracija slobodnog amonijaka
- koncentracija nitritne kiseline
- temperatura
- koncentracija otopljenog kisika
- inhibitorne molekule

Ti čimbenici mogu utjecati pojedinačno ili kao kombinacija više njih na inhibiciju nastanka nitrata.

Procesi u kojima se koristi parcijalna nitrifikacija za provedbu procesa uklanjanja dušika iz otpadnih voda su: SHARON, ANAMMOX, CANON i OLAND.

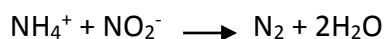
Ti procesi skraćuju vrijeme trajanja procesa uklanjanja dušika u odnosu na klasičnu nitrifikaciju - denitrifikaciju, ostvaruje se ušteda na aeraciji te izvoru ugljika za denitrifikaciju.

SHARON (eng. *Single reactor High Activity Ammonia Removal Over Nitrite*), prikazano jednađbom:



- jednostupnjeviti proces velike aktivnosti za uklanjanje amonijaka preko nitrita
- odvija se bez retencije biomase u aeriranom reaktoru na relativno visokoj temperaturi 35 °C i pH vrijednosti iznad 7
- obuhvaća parcijalnu nitrifikaciju, prevođenje amonijaka u nitrite, što značajno smanjuje trošak aeracije
- cilj procesa je usmjeriti prisutne mikroorganizme da nagomilani nitrit skupa sa amonijakom koji ulazi u reakciju, direktno prevode do plinovitog dušika (Hellinga i sur., 1998; van Loosdrecht i Jetten, 1998)

ANAMMOX (eng. *Anaerobic AMMonium OXidation*), prikazano reakcijom:

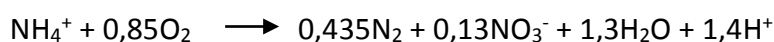


- anaeroban proces oksidacije amonijaka u plinoviti dušik pomoću anaerobnih AOB, sa nitritom kao akceptorom elektrona
- vanjski izvor ugljika nije potreban jer CO₂ služi kao glavni izvor ugljika za anaerobne AOB (Schmidt i sur., 2003; Mulder i sur., 1995)

kombinirani SHARON-ANAMMOX proces (Jetten i sur., 1999), prikazano jednađbom:

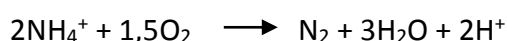


CANON (eng. *Completely Autotrophic Nitrogen removal Over Nitrite*), prikazano jednađbom:



- služi potpunom autotrofnom uklanjanju dušikovih spojeva preko NO₂-N
- uklanja amonijak iz otpadnih voda koje sadrže malu količinu organskih tvari
- temelji se na parcijalnoj nitrifikaciji i anoksičnoj oksidaciji amonijaka, pri limitiranim uvjetima kisika (<0,5% zasićenje zrakom) (Third i sur., 2001)

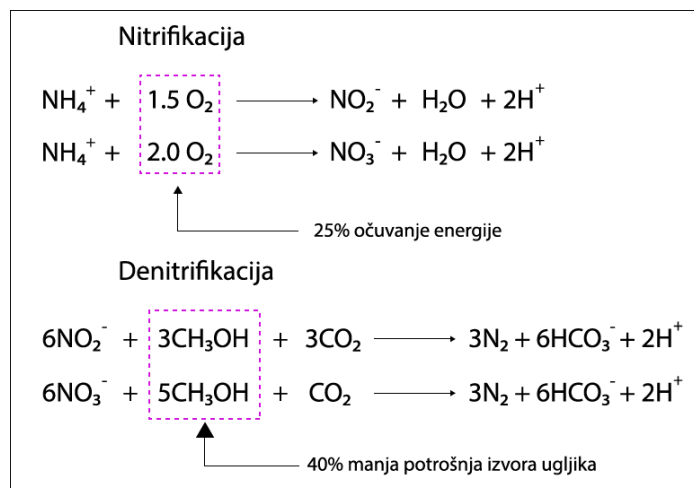
OLAND (eng. *Oxygen Limited Autotrophic Nitrification Denitrification*), prikazano jednađbom:



- kisikom limitirana autotrofna nitrifikacija i denitrifikacija (Kuai i Verstraete, 1998)

Nitrit je zajednički intermedijer u tri različita oksidativna ili reduktivna biokemijska puta koja se zbivaju u prirodi, a to su nitrifikacija, denitrifikacija te disimilatorna ili asimilatorna redukcija nitrata.

Biološko uklanjanje dušika putem skraćene, parcijalne nitrifikacije (Slika 4) je od velikog interesa zato što se zbog više razloga pokazao kao ekonomski isplativiji proces u odnosu na konvencionalne procese nitrifikacije i denitrifikacije.

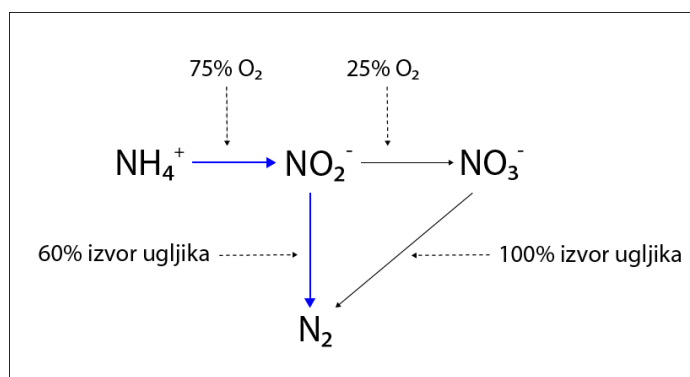


Slika 4. Prednosti procesa parcijalne nitrifikacije u odnosu na konvencionalne metode biološkog uklanjanja dušika (nitrifikacija i denitrifikacija) (Ward i sur., 2011)

Kako bi se ostvarila parcijalna nitrifikacija, odnosno inhibirala ili limitirala nitratacija tj. aktivnost NOB, moguće je u procesu primijeniti niske koncentracije kisika ($\text{DO} < 2 \text{ mg/L}$) i/ili visoke vrijednosti pH ($\text{pH} > 8$) (Abeling i Seyfried, 1992), no, utvrđeno je da se nitrificirajuće bakterije mogu prilagoditi (aklimatizirati) na ove uvjete (Villaverde i sur., 2000) te je mogućnost nakupljanja nitrita kroz duže vrijeme smanjena.

Prema tome, potrebno je uspostaviti nepovoljne uvjete u okolišu za NOB kako bi se izbjegla njihova aklimatizacija i održala inhibicija njihove aktivnosti kroz što duži period.

Otpadnim vodama s malim omjerom KPK/N ($\text{KPK/N} < 4-5$), potrebno je dodati vanjski izvor sastojaka s ugljikom za proces denitrifikacije, što podrazumjeva trošak. Mogući način optimiranja je provođenje PN, zaustaviti oksidaciju amonijaka u fazi nitritacije te denitrificirati nakupljeni $\text{NO}_2\text{-N}$, čime je moguće ostvariti smanjenje potrošnje kisika za 25% tijekom nitrifikacije, te smanjiti potrošnju za dodatnim izvorom ugljika za 40% tijekom denitrifikacije, slika 5 (Fux i sur., 2002; Jetten i sur., 2001).



Slika 5. Shematski prikaz nitrifikacije/denitrifikacije s naglaskom na uštede u procesu nitrifikacije/denitrifikacije (Ward i sur., 2011)

Kako se parcijalna nitrifikacija ostvaruje selektivnim obogaćivanjem AOB i limitacijom ili inhibicijom aktivnosti NOB (Blackburne i sur., 2008), ispitivani su utjecaji nekih procesnih parametara na proces akumulacije nitrita, poput promjene koncentracije slobodnog amonijaka promjenom vrijednosti pH i temperature, te utjecaj koncentracije otopljenog kisika (Rhee i sur., 1997). S obzirom da koeficijenti zasićenja kisikom za proces nitrifikacije i nitrifikacije iznose 0,3 mg/L, odnosno 1,1 mg/L, održavanjem koncentracije otopljenog kisika pri niskim vrijednostima mogu se postići povoljni uvjeti za akumulaciju nitrita (Wiesmann, 1994).

Nakupljanje i održavanje nitrita zahtijeva da su NOB ili isprani iz sustava ili da se stave u određene okolišne uvjete gdje se kroz što duže vrijeme ne mogu aklimatizirati. Kontrolirajući vrijeme zadržavanja mulja (SRT, eng. *Sludge Retention Time*) moguće je iz sustava isprati nitrit oksidirajuće vrste, no nažalost teško je postići okolišne uvjete koji bi favorizirali aktivnost samo NOB ili AOB (Shina i Annachhatre, 2007), iako pri temperaturi 25 °C i više, AOB mogu učinkovito nadmašiti NOB (Hellings i sur., 1998).

Dakle, kontrolirajući određene kritične varijable procesa nitrifikacije poput DO, pH, brzine opterećenja dušikom (NLR, eng. *Nitrogen Load Rate*) ili koncentracije supstrata i inhibitora procesa, moguće je postići nitrifikaciju.

Kombinacijom vrijednosti $\text{DO} < 2 \text{ mg/L}$ i $\text{pH} > 8$, moguće je poboljšati stabilnost i učinkovitost parcijalne nitrifikacije (Antileo i sur., 2007; Garrido i sur., 1997; Abeling i Seyfried, 1992).

S obzirom da su nitrificirajuće bakterije kemolitotrofi rastu sporije u odnosu na heterotrofne bakterije. Tehnikama imobilizacije mikrobne biomase, poput biofilma ili biomase u obliku granula, moguće je povećati koncentraciju nitrificirajućih bakterija u

reaktoru. S druge strane, biomasa u obliku biofilma ima otežan proces prijenosa mase, a zbog debljine mikrobnog sloja kisik postaje ograničavajući faktor rasta, s obzirom da prodire samo kroz površinski sloj od 50 – 100 μm (Okabe i Watanabe, 2000; de Beer i Schramm, 1999; Piciooreanu i sur., 1997).

2.3. Istovremena nitrifikacija i denitrifikacija

Istovremena nitrifikacija i denitrifikacija (SND, eng. *Simultaneous Nitrification and Denitrification*) se zbiva kada se nitrifikacija i denitrifikacija provode u isto vrijeme u istom reaktoru. Poznata i kao aerobna denitrifikacija, SND je prvi put opisana kada je zapažen gubitak dušika iz sustava za obradu otpadne vode.

Uvjeti koji su povoljni za provedbu procesa SND su kada je koncentracija otopljenog kisika u rasponu od 0,1-1 mg/L, pri nižem omjeru C/N, sve dok su spojevi sa ugljikom dostupni za denitrificirajuće bakterije.

Istovremena nitrifikacija i denitrifikacija znači da se nitrifikacija i denitrifikacija istovremeno odvijaju u istom reaktoru u identičnim operativnim-radnim uvjetima (Yoo i sur., 1999), no unatoč brojnim prednostima SND u odnosu na konvencionalne procese uklanjanja dušika, uklanjanje dušika preko SND nije uobičajeno u postrojenjima za obradu otpadne vode punog mjerila jer se ovaj fenomen smatra nepredvidljivim (Third i sur., 2003).

Brojni heterotrofni nitrifikanti imaju sposobnost aerobne denitrifikacije, pa se proizvedeni nitriti i nitrati u nitrifikaciji odmah reduciraju do dušikovih oksida ili plinovitog dušika preko denitrificirajućih enzima. Osim heterotrofnih nitrifikanata, i kemolitotrofni amonijak oksidanti reduciraju nitrit do NO, N₂O ili N₂ kao krajnjih produkata tijekom oksidacije amonijaka (Wrage i sur., 2001; Poth, 1986).

Čimbenici koji utječu na proces SND su omjer C/N, vrijeme zadržavanja mulja (SRT, eng. *Sludge Retention Time*), koncentracija otopljenog kisika, temperatura i veličina i struktura flokula.

Koncentracija DO (0,1-1 mg/L) se mora održavati na odgovarajućoj razini u SND reaktoru zbog postizanja ravnoteže između procesa nitrifikacije i denitrifikacije. Smanjenje koncentracije otopljenog kisika do tih koncentracija nije poželjno u konvencionalnom procesu aktivnog mulja jer potiče filamentozni rast i narušava stabilnost procesa (Martins i sur., 2003).

Za proces SND je bitno da biomasa bude djelomično aerobna i djelomično anoksična da bi se procesi nitrifikacije i denitrifikacije mogli odvijati u mikrobnim flokulama (Daigger i sur., 2007; Daigger i Littleton, 2000; Munch i sur., 1996). Unutar flokula ograničenje difuzije stvara anoksične zone omogućavajući istovremenu nitrifikaciju i denitrifikaciju. Nejednaka raspodjela DO unutar biomase omogućava istovremenu aktivnost nitrificirajućih i denitrificirajućih bakterija (Chiu i sur., 2007). Denitrifikacija se odvija u unutrašnjosti flokule, a nitrifikacija se odvija na vanjskom dijelu flokule. Iako se nitrifikacija i denitrifikacija u procesu SND zbivaju pri manjim brzinama, ako je odgovarajući SRT i HRT (HRT, eng. *Hydraulic Retention Time*), moguće je postići značajno cjelokupno uklanjanje dušika (Metcalf & Eddy, 2004).

Temperatura utječe na metaboličku aktivnost mikrobne populacije, na brzinu prijenosa plina i karakteristike taloženja biomase (Metcalf & Eddy, 2004). Brzine bioloških reakcija rastu s porastom temperature sve do optimalne temperature, iznad optimalne temperature dolazi do denaturacije enzima, i posljedično brzina opada.

Starost mulja određuje koncentraciju biomase, strukturu mikrobnih flokula i viskoznost flokula (Insel i sur., 2011), tako da se uspostavi specifično ograničenje prijenosa mase za parcijalnu difuziju otopljenog kisika kroz flokule. Dugi SRT pogoduje nitrifikaciji zbog povećanja biomase i boljeg zadržavanja spororastućih mikroorganizama u reaktoru (Guo i sur., 2013). Do narušavanja SND sa smanjenjem SRT primarno dolazi zbog smanjenja veličine flokule, što ograničava denitrifikaciju jer je cjelokupni anoksični volumen frakcije flokula smanjen (Holakoo i sur., 2007).

Vrijednost pH se često uzima kao indikator stupnja napredovanja nitrifikacije i denitrifikacije. U SND sustavu, alkalitet nastao u denitrifikaciji može djelomično kompenzirati utrošeni alkalitet tijekom nitrifikacije (Guo i sur., 2013).

Influent otpadne vode u postrojenjima za obradu često sadrži organske sastojke, koja se može koristiti za redukciju nitrata/nitrita. Da se poboljša učinkovitost denitrifikacije koriste se vanjski izvori ugljika, kao lako biorazgradivi organski sastojci. U sustavu SND je potrebno manje ugljika jer se nitrifikacija i denitrifikacija postižu u jednom reaktoru u usporedbi s konvencionalnim BNR procesima (Liu i sur., 2010).

Omjer C/N se treba podesiti za postizanje ravnoteže između procesa nitrifikacije i denitrifikacije (Guo i sur., 2013). Mikroorganizmi mogu pohraniti unutar stanice organski

supstrat i zatim ga koristiti kao izvor ugljika za denitrifikaciju i heterotrofnu nitrifikaciju (Ding i sur., 2011).

2.4. SBR

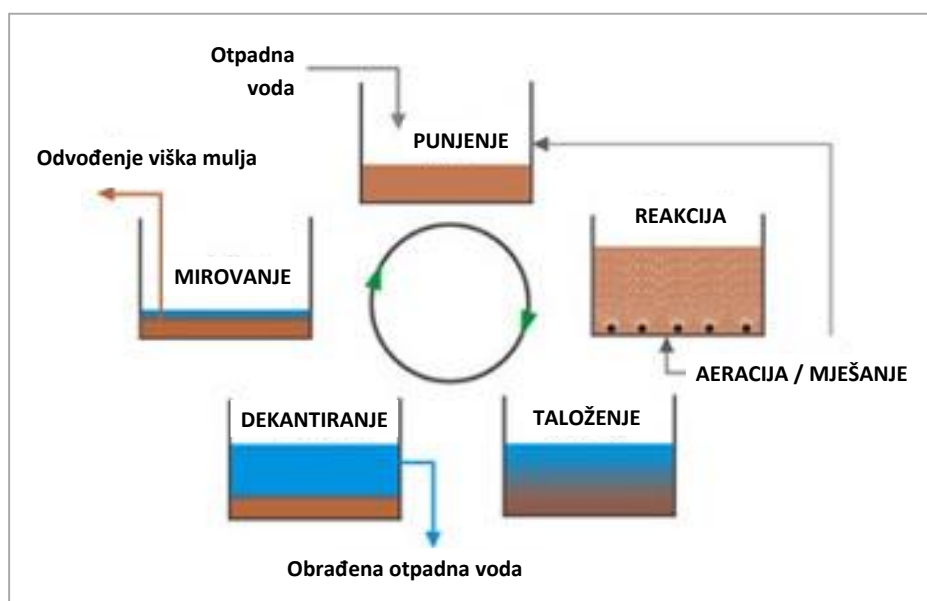
Šaržni reaktor s pritokom supstrata, šaržni reaktor koji radi u slijedu postupaka obrade (SBR, eng. *Sequencing Batch Reactor*) je pouzdan, jeftin, i visoko učinkovit u obradi otpadne vode različitih karakteristika influenta i strogih zahtjeva za kvalitetom efluenta (Singh i Srivastava, 2011). SBR tehnologija čini uštedu više od 60% troškova potrebnih za konvencionalni proces aktivnog mulja i istovremeno postiže visoku kvalitetu efluenta (Metcalf & Eddy, 2004). Općenito, ti reaktori se primjenjuju u malim zajednicama gdje je ograničen raspoloživi prostor (Davis, 2011).

SBR radi u ciklusu punjenje-pražnjenje.

Najvažnija razlika između SBR i konvencionalnog sustava aktivnog mulja je da se reakcija i taloženje odvijaju u istom reaktoru.

SBR se sastoji od ciklusa u nizu, sa po pet faza procesa u ciklusu (Slika 6), koje se provode u slijedu:

- I. Punjenje: Neobrađena otpadna voda se dobavlja u reaktor i miješa s biomasom u reaktoru.
- II. Reakcija: Biomasa troši supstrat u kontroliranim uvjetima: anaerobna, anoksična ili aerobna reakcija, ovisno o vrsti primijenjene obrade.
- III. Taloženje: Miješanje i aeracija su zaustavljeni i biomasa se odvaja od tekućeg dijela, što rezultira bistrim supernatantom. Reaktor se ponaša kao taložnik. SBR općenito daje bolju taloživost od konvencionalnih postupaka.
- IV. Ispuštanje: Supernatant ili obrađeni efluent je uklonjen. Važno je ne ispustiti flotiranu biomasu. U ovoj fazi se uklanja i višak aktivnog mulja.
- V. Mirovanje: Ovo je vrijeme između ciklusa. Mirovanje se koristi u sustavu s više reaktora za prilagodbu vremena ciklusa između SBR reaktora. Budući da faza mirovanja nije neophodna, ponekad se izostavlja. Ispuštanje mulja se može odvijati i tijekom ove faze.



Slika 6. Shematski prikaz SBR procesa

Budući se aeracija i taloženje odvijaju u istom reaktoru nema gubitka mulja u reakcijskom koraku i nema potrebe za povratom mulja za održavanje biomase u aerobnom dijelu. SBR proces se također može prilagoditi da radi kontinuirano (Metcalf & Eddy, 2004). Uvjeti rada tijekom faza punjenja i reakcije se moraju prilagoditi cilju obrade (uklanjanje organskih sastojaka, dušika, fosfora).

2.5. Uklanjanje dušika uz intermitentnu aeraciju

U sustavu koji primjenjuje intermitentnu aeraciju, u jednom reaktoru je moguće provesti i nitrifikaciju i denitrifikaciju. Tijekom perioda bez aeracije, aeracijski reaktor zapravo radi kao anoksični reaktor jer se nitrat koristi umjesto otopljenog kisika za uklanjanje KPK. Tijekom anoksičnog perioda, reaktor radi slično kao preanoksični reaktor jer je ulazni KPK stalno prisutan za reakcije denitrifikacije. Vrijeme trajanja anoksično/aerobnog ciklusa može se ručno podesiti kao dio rada sustava zbog optimiranja izvedbe procesa.

Uklanjanjem dušika uz intermitentnu aeraciju, ako se duljina aerobne i anoksične faze pravilno postave, moguće je postići značajno uklanjanje dušika i ugljika.

3. METODOLOGIJA RADA

3.1. Otpadna voda

Za istraživanja definirana projektnim zadatkom otpadna voda je priređivana tjedno ili po potrebi češće. Otpadna voda je priređena otapanjem u vodovodnoj vodi sljedećih soli (g/L): $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 4; FeSO_4 , 0,8; MgSO_4 , 1; K_2HPO_4 , 2; NaCl , 0,8; MgCO_3 , 2; CaCO_3 , 2. Nakon 24 sata stajanja pri sobnoj temperaturi otopina soli je filtrirana kroz grubi filter papir (veličina pora 0,45 μm), te čuvana na sobnoj temperaturi. Kemijska kakvoća tako priređene sintetske otpadne vode prikazana je tablicom 3.

KPK u vodi je činio dodani izvor ugljika, te je za postizanje odgovarajućih vrijednosti KPK, odnosno omjera C/N, otpadnoj vodi kao izvor ugljika dodavana određena izračunata količina natrijeva acetata, otpadne vode mljekare, otpadne vode iz proizvodnje šećera pri preradi šećerne repe, metanol ili melasna džibra.

Tijekom provođenja pokusa za korekciju pH vrijednosti uporabljena je 2M NaOH.

Tablica 3. Kemijska kakvoća sintetske otpadne vode prikazana kao mjesečni prosjek vrijednosti pokazatelja kakvoće

	KPK mgO ₂ /L	NH ₄ -N mg/L	NO ₃ -N mg/L	NO ₂ -N mg/L	PO ₄ -P mg/L	pH
rujan 2013	4,1	1002	3,6	0,03	41	7,92
listopad 2013	1,6	1072	3,4	0,04	7,6	8,09
studeni 2013	0	1011	2,7	0,02	9,6	7,80
prosinac 2013	2,4	995	3,5	0,01	23,5	8,16
siječanj 2014	0	1035	3,9	0,02	19,5	7,71
veljača 2014	10	1002	3	0,03	27	7,92
ožujak 2014	7,2	1050	3,1	0,01	18	7,81
travanj 2014	3	999	2,9	0,02	30	7,95
svibanj 2014	1,4	1024	2,7	0,02	8,4	8,01
lipanj 2014	8,1	1100	3,2	0,04	10	8,03
srpanj 2014	2	1017	3,5	0,03	15	7,88
rujan 2014	0	1021	2,8	0,01	9,3	8,11

Uporabljena otpadna voda (Slika 7) je prosječnih vrijednosti pokazatelja kakvoće:

KPK = 0-10 mg/L

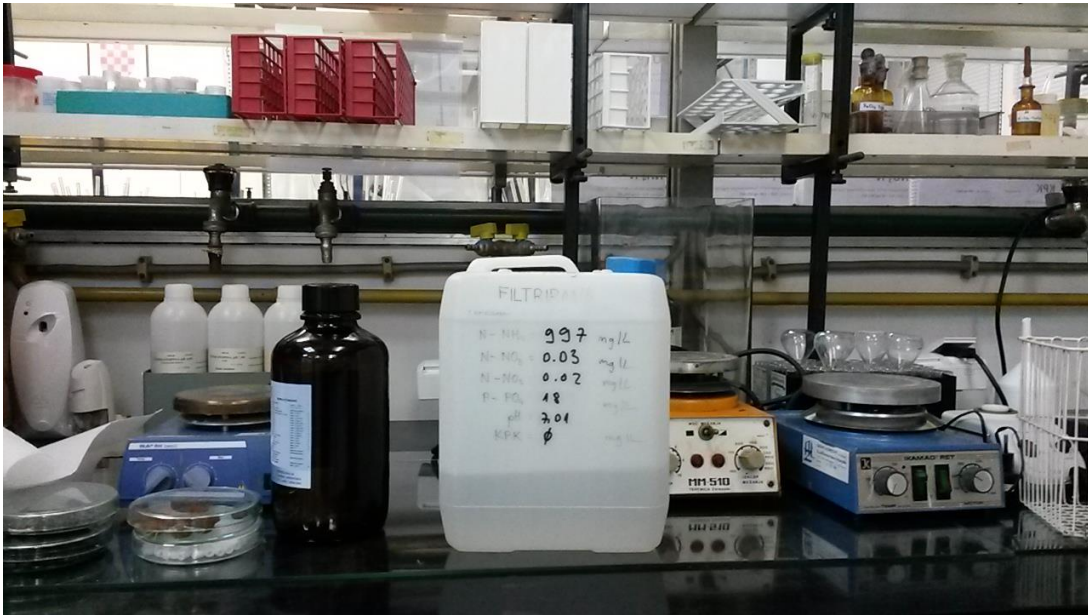
NH₄-N = 1047,5±52,5 mg/L

$\text{NO}_3\text{-N} = 3,3 \pm 0,6 \text{ mg/L}$

$\text{NO}_2\text{-N} = 0,025 \pm 0,015 \text{ mg/L}$

$\text{PO}_4\text{-P} = 24,3 \pm 16,7 \text{ mg/L}$

$\text{pH} = 7,71\text{-}8,16$



Slika 7. Priređena sintetska otpadna voda za odabrane biološke procese

Sintetska otpadna voda, budući je priređivana jednom tjedno (ili češće), nije zahtijevala pohranjivanje na 4 °C, budući je bila ujednačene kakvoće kroz period stajanja od 7 dana (i duže) na sobnoj temperaturi.

3.2. Mikrobna kultura - Aktivni mulj

Mikrobnu kulturu u ovim istraživanjima činio je aktivni mulj (Slike 8 i 9) podrijetlom sa uređaja za obradu otpadne vode grada Velika Gorica. Aktivni mulj uzet je iz bioaeracijskog bazena.

Prije provedbe ciljanih pokusa aktivnom mulju je provjerena aktivnost za uklanjanje sastojaka s ugljikom i dušikom, određena koncentracija mikrobne biomase izražena kao MLSS (eng. *Mixed Liquor Suspended Solids*), mikroskopiran je pod svjetlosnim mikroskopom, te mu je određena brzina taloženja.

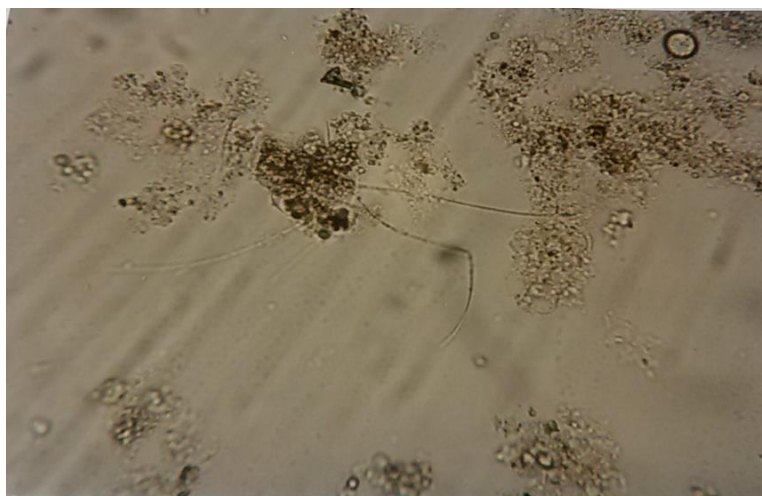
Aktivni mulj je pokazao aktivnost za uklanjanje organskih sastojaka izraženih kao KPK. U laboratorijskim uvjetima je nakon 14 dana provođenja pokusa u aerobnim uvjetima uz $\text{NH}_4\text{-N}$ u podlozi, pokazao aktivnost i za uklanjanje N, nakupljanjem $\text{NO}_3\text{-N}$ i $\text{NO}_2\text{-N}$.

Nizom pokusa u aerobnim uvjetima povoljnim za nitrifikaciju i uvjetima bez prozračivanja povoljnim za denitrifikaciju u aktivnom mulju su se namnožile mikrobne vrste odgovorne za procese nitrifikacije i denitrifikacije. Takav mulj je korišten u pokusima.

Tijekom bioloških procesa uzimani su uzorci u odgovarajućim vremenskim razmacima te su primjenom odgovarajućih validiranih metoda određivane koncentracije: KPK, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, ukupni N, $\text{PO}_4\text{-P}$, otopljeni kisik, temperatura, pH vrijednost, koncentracija mikrobne biomase i drugi pokazatelji kakvoće bioloških procesa.

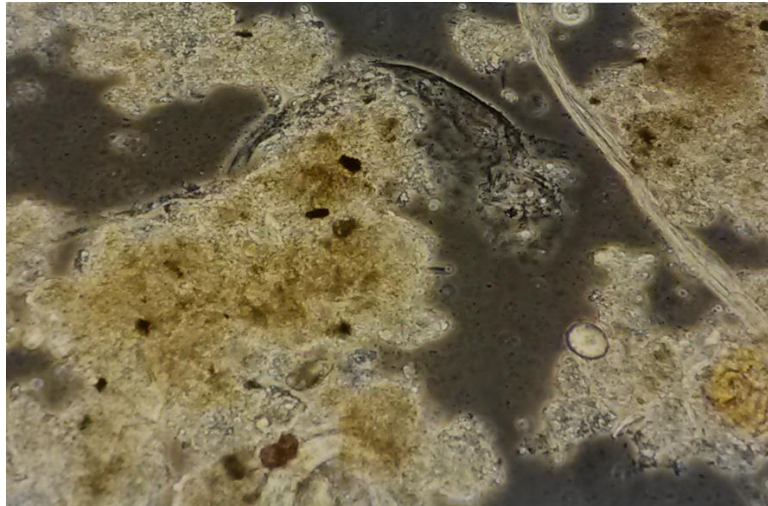


Slika 8. Aktivni mulj uporabljen u istraživanju odabranih procesa obrade otpadne vode



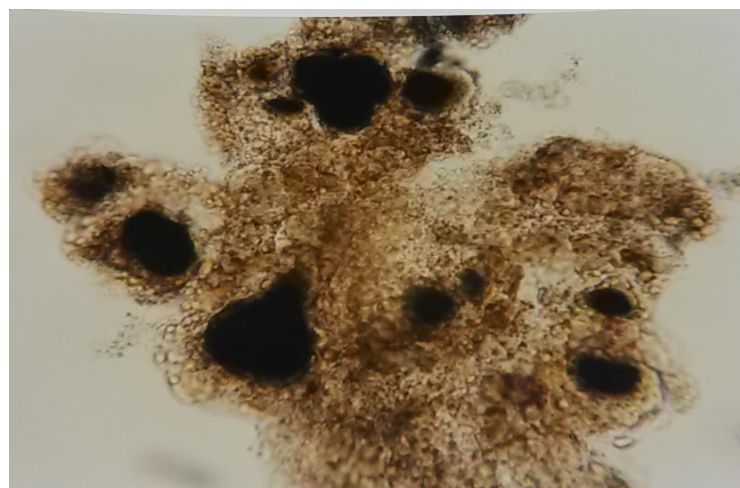
Slika 9. Mikroskopski izgled aktivnog mulja uporabljenog u istraživanju odabranih procesa obrade otpadne vode (svjetlosni mikroskop, povećanje 400x)

Provođenjem biološkog procesa u aerobnim uvjetima, tijekom pokusa nitrifikacije mikroskopski izgled mulja je prikazan slikom 10.



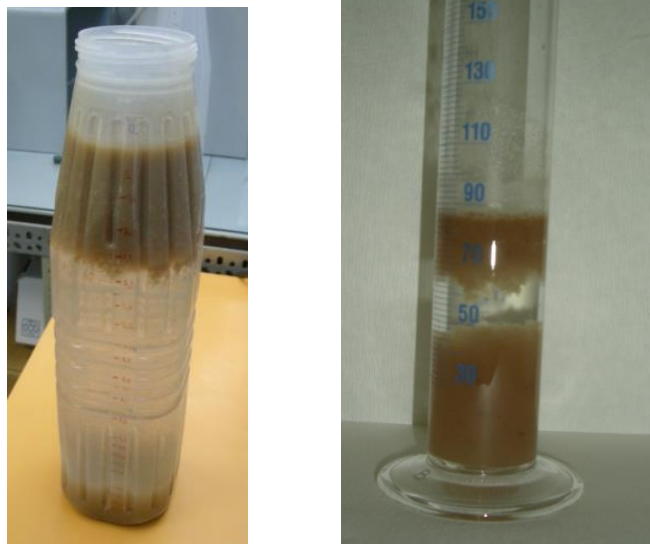
Slika 10. Mikroskopski izgled aktivnog mulja uporabljenog u istraživanju odabranih procesa obrade otpadne vode, tijekom aerobne obrade – proces nitrifikacije (svjetlosni mikroskop, povećanje 400x)

Provođenjem pokusa u anoksičnim uvjetima, aktivni mulj je imao mikroskopski izgled prikazan slikom 11.



Slika 11. Mikroskopski izgled aktivnog mulja uporabljenog u istraživanju odabranih procesa obrade otpadne vode, pri anoksičnim uvjetima (svjetlosni mikroskop, povećanje 400x)

Aktivni mulj je nakon pokusa denitrifikacije vrlo često flotirao u gotovo cijelom volumenu, bio je «podplinjen», kako je to prikazano na slici 12.



Slika 12. Izgled mikrobne kulture aktivnog mulja nakon ili tijekom procesa denitrifikacije

3.3. Aparatura – oprema za provođenje istraživanja odabranih bioloških procesa

Laboratorijski reaktori su uporabljeni za provođenje aerobnih bioloških procesa i bioloških procesa u anoksičnim uvjetima, kao i u uvjetima uključene/isključene aeracije (Slika 13).

Bioreaktori su opremljeni sustavom za prozračivanje i mjeranjem protoka zraka. Zrak se u medij raspršuje iz kompresora preko difuzora smještenog na dno reaktora (načinjenog od sintera).

Svaki bioreaktor je opremljen mjerачima pH, temperature i otopljenog kisika.

Kada je bilo potrebno provoditi biološke procese u anoksičnim uvjetima, isključena je aeracija (opskrba sa zrakom iz kompresora), te je uključena mehanička mješalica.

Kada je pokus vođen procesom intermitentne aeracije, kroz određeni vremenski tijek je aeracija uključena/isključena.

Također, pokusi denitrifikacije su provedeni i korištenjem magnetskih mješalica.



Slika 13. Laboratorijski bioreaktori i odgovarajuća oprema u kojima su provedeni pokusi odabranih bioloških procesa, nitrifikacije, denitrifikacije, istovremene nitrifikacije i denitrifikacije, uklanjanja N uz intermitentnu aeraciju, i SBR

Kada je vođen sustav obrade otpadne vode u SBR, aerobna reakcija je omogućena prozračivanjem tekućine u reaktoru dobavljanjem zraka iz kompresora preko difuzora na dnu reaktora, miješanje se osiguralo mehaničkom mješalicom, impulsnom crpkom se u reaktor dodavala podloga-sintetska otpadna voda (faza punjenja reaktora).

Reaktor je opremljen sustavom za motrenje pH, temperature i otopljenog kisika (Slika 14).



Slika 14. Laboratorijski SBR reaktor

Provjera aktivnosti aktivnog mulja za biološke procese uklanjanja organskih i anorganskih sastojaka nakon dopremanja u laboratorij je provedena u laboratorijskim spremnicima radnog volumena 3 L, opremljenih sustavom za prozračivanje za opskrbu sa zrakom iz kompresora preko sintera na dnu spremnika, uz motrenje pH, temperature i otopljenog kisika, postavljenom na magnetsku mješalicu (Slika 15).



Slika 15. Aparatura za provjeru aktivnosti aktivnog mulja za uklanjanje organskih i anorganskih sastojaka. Spremnik u funkciji bioreaktora opremljen mjeračima pH, temperature i otopljenog kisika, kao i sustavom za opskrbu sa zrakom iz kompresora, postavljen na magnetskoj mješalici

U aktivnom mulju je nizom pokusa u aerobnim i anoksičnim uvjetima (povoljnim za pokuse nitrifikacije i denitrifikacije), u aerobnim uvjetima uz postupno povećanje koncentracije $\text{NH}_4\text{-N}$ u podlozi od 15-40 mg/L, te u anoksičnim uvjetima, bez prozračivanja uz dodani vanjski izvor ugljika, omogućeno namnažanje nitrificirajućih i denitrificirajućih vrsta.

To je provedeno u laboratorijskom reaktoru radnog volumena 45 L, opremljen sustavom za prozračivanje koje se ostvaruje upuhivanjem zraka iz kompresora preko sintera smještenih na dnu reaktora, te sustavom za motenje pH, temperature i otopljenog kisika (Slika 16).

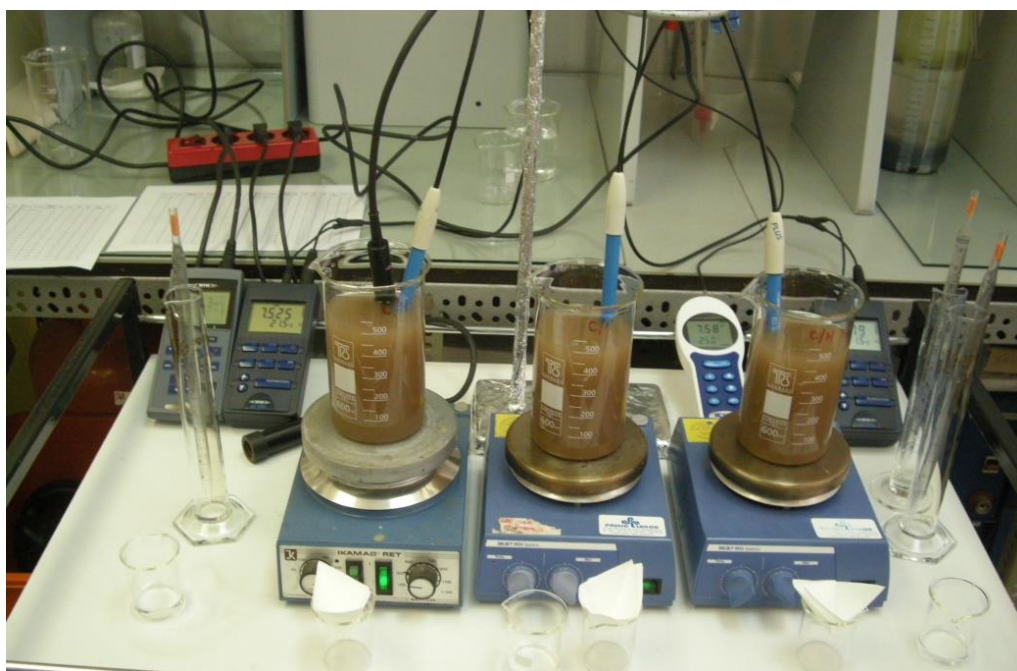


Slika 16. Laboratorijski reaktor korišten za prilagodbu aktivnog mulja na uklanjanje N

Biološka denitrifikacija je motrena u laboratorijskim reaktorima, u anoksičnim uvjetima, opremljenim mehaničkom mješalicom i mjerčima pH, temperature i otopljenog kisika (Slika 17), kao i u laboratorijskim čašama radnog volumena 600 mL, postavljenim na magnetske mješalice, također opremljenim mjerčima otopljenog kisika, pH i temperature (Slika 18).



Slika 17. Bioreaktor za pokuse denitrifikacije



Slika 18. Izgled aparature za pokuse denitrifikacije

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Odabrani biološki procesi uklanjanja organskih i anorganskih sastojaka iz otpadne vode

Rezultati istraživanja pokusa ugovorenih projektom "**Smjernice za odabir tehnologije i proces vođenja sustava obrade otpadnih voda**" obuhvaćaju tumačenje rezultata postignutih pri provođenju procesa:

- Nitrifikacije
- Denitrifikacije
- Nitrifikacije sa predenitrifikacijom
- Uklanjanje dušika uz intermitentnu aeraciju
- Istovremene nitrifikacije i denitrifikacije
- Parcijalne nitrifikacije
- SBR

Diskontinuiranim pokusima su razmotrene promjene u aktivnosti aktivnog mulja za uklanjanje dušika različitim biološkim procesima, određeni povoljni čimbenici vođenja procesa i učinkovitost procesa.

Brzina nitrifikacije i denitrifikacije u diskontinuiranim pokusima je analizirana kroz promjene koncentracije amonijaka, nitrita i nitrata.

4.2. Pokusi konvencionalnog procesa nitrifikacije i denitrifikacije

Najčešći način uklanjanja dušika iz otpadne vode je kombinacija dva biološka procesa u slijedu provedbe, **autotrofna nitrifikacija i heterotrofna denitrifikacija**. Prvi korak, nitrifikacija - oksidacija amonijaka do nitrita i potom oksidacija nitrita do nitrata, i drugi korak, denitrifikacija - redukcija nitrata do nitrita i konačno do plinovitog dušika, koristeći organske sastojke kao elektron donore.

Aktivnost nitrificirajućih bakterija u sustavima obrade otpadnih voda ovosi o nizu čimbenika: pH, temperatura, koncentracija amonijaka, koncentracija nitrita, koncentracija otopljenog kisika, prisutnost toksičnih sastojaka, fluktuacija dotoka, organsko opterećenje, SRT, nedostatak hranjivih tvari.

Na aktivnost denitrificirajućih bakterija utječe također niz čimbenika: prisutnost biorazgradivih organskih sastojaka, nedostatak slobodnog molekuskog kisika, koncentracija $\text{NO}_x\text{-N}$, pH vrijednost, temperatura, hranjive tvari, redoks potencijal.

Pokusi nitrifikacije, kao autotrofni i heterotrofni, su provedeni s ciljem da se odredi aktivnost mikrobne kulture u uklanjanju $\text{NH}_4\text{-N}$ u aerobnim uvjetima, i da se pokaže «mogućnost» manipuliranja sa aktivnim muljem aklimatiziranim za uklanjanje N, na promjene uvjeta vođenja, u smislu definiranja autotrofne i heterotrofne aktivnosti.

4.3. Pokusi autotrofne nitrifikacije

Pokusi autotrofne nitrifikacije su provedeni pri različitim vrijednostima pH, DO i koncentracije $\text{NH}_4\text{-N}$, i to:

- pH 7,2-7,4 i $\text{DO} > 2$ mg/L za 25 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$, 50 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$, 70 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$ i 100 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$
- pH 7,5-7,8 i $\text{DO} > 2$ mg/L za 25 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$, 50 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$, 70 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$ i 100 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$
- pH 8,0 i $\text{DO} > 2$ mg/L za 25 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$, 50 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$, 70 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$ i 100 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$
- pH 8,0 i $\text{DO} < 1$ mg/L za 25 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$, 50 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$, 70 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$ i 100 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$

Rezultati tih pokusa su prikazani u tablici 4.

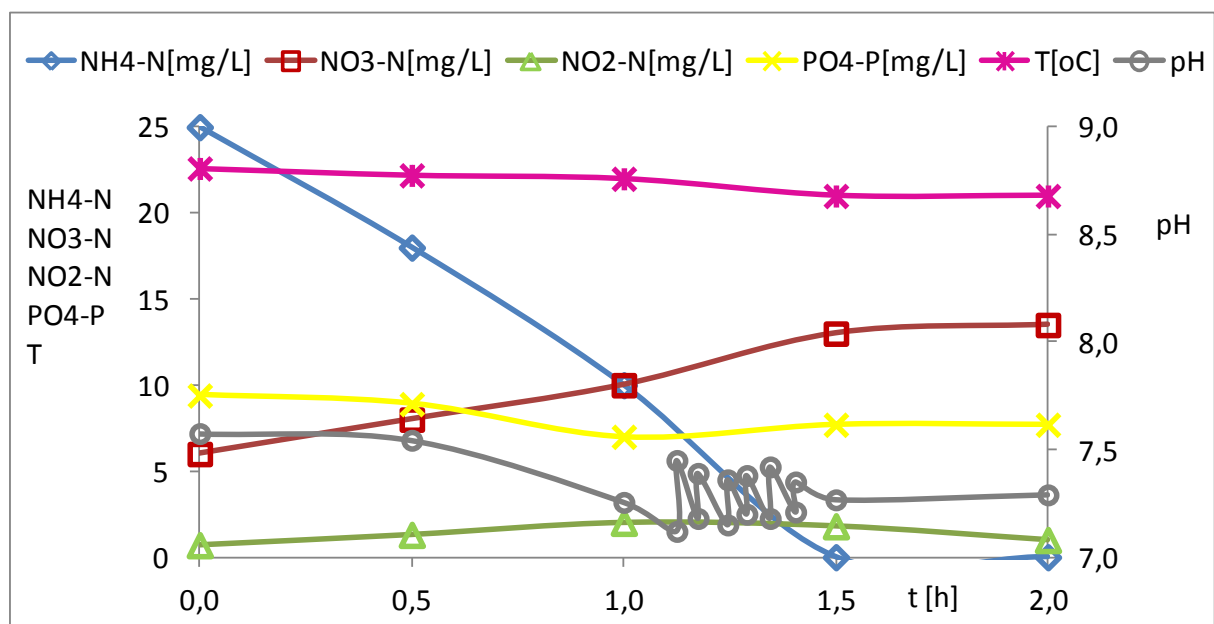
Tablica 4. Učinak odabranih čimbenika, pH, DO i koncentracije NH₄-N, na brzinu nitrifikacije

pokusi	NH ₄ -N, mg/L	pH	DO, mg/L	% uklanjanja NH ₄ -N	NO ₃ -N, mg/L pri max NO ₂ -N	NO ₂ -N, mg/L (max konc)	Brzina NI mg NH ₄ -N/Lh
I	25±1,1	7,2-7,4	>2	100	18±0,6	(3±0,4)	14-15
II		7,5 -7,8	>2	100	19±0,2	(3±0,1)	19-20
III		8,0	>2	100	19±0,4	(5±0,3)	20-21
IV		8,0	<1	100	10±0,5	(11±0,9)	11-12
V	50±2	7,2-7,4	>2	100	38±1	(6±0,3)	18-19
VI		7,5 -7,8	>2	100	40±1,2	(5±0,7)	21-23
VII		8,0	>2	100	37±0,7	(7±0,5)	24-25
VIII		8,0	<1	100	21±1	(20±1,4)	12-13
IX	70±1,8	7,2-7,4	>2	100	56±0,9	(9±0,6)	19-20
X		7,5 -7,8	>2	100	55±1	(10±0,7)	25-26
XI		8,0	>2	100	50±1,8	(18±0,9)	25-26
XII		8,0	<1	100	30±0,4	(36±0,2)	10-11
XIII	100±1,6	7,2-7,4	>2	100	78±2,1	(18±1,1)	21-22
XIV		7,5 -7,8	>2	100	55±1,7	(32±1)	23-24
XV		8,0	>2	100	40±0,6	(35±0,4)	28-29
XVI		8,0	<1	100	40±0,9	(56±1,6)	10-11

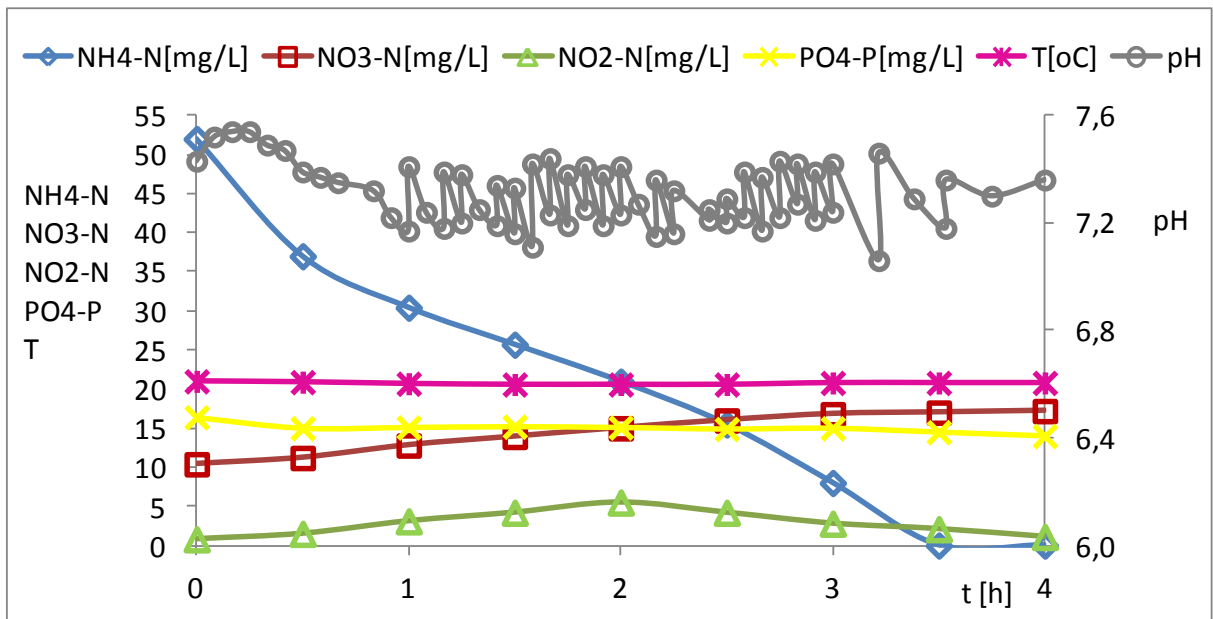
Rezultati učinka pH, DO i koncentracije NH₄-N (Tablica 4) na proces nitrifikacije pokazuju da ispitivani čimbenici imaju znatan učinak na brzinu nitrifikacije. Povećanjem koncentracije supstrata, povećanjem koncentracije NH₄-N, povećava se brzina nitrifikacije, pri DO>2 mg/L. Također, i povećanje pH vrijednosti je u pozitivnoj korelaciji s brzinom nitrifikacije pri DO>2 mg/L, koji pogoduje procesu nitrifikacije. Na kraju nitrifikacije količina akumuliranih NO₃-N pri DO>2 mg/L je bila u gotovo ekvivalentnoj količini početnog NH₄-N. U svim pokusima postignuta je 100% oksidacija NH₄-N, koji se tijekom procesa prevodio u NO₃-N i NO₂-N, a produženom aeracijom NO₂-N je preveden u NO₃-N. Nakupljanje NO₂-N je puno izraženije pri DO<1 mg/L i pH 8,0. Također, pri DO<1 mg/L i pH 8,0 povećanjem opterećenja s NH₄-N nastaje više NO₂-N. To govori o usmjeravanju mikrobnog metabolizma ka nakupljanju NO₂-N u sve većem udjelu u NO_x-N, pri DO<1 mg/L. Iz tog proizlazi da su ti uvjeti povoljniji za AOB.

Nadalje, pri $DO < 1$ mg/L i pH 8,0 brzina oksidacije NH_4-N je manja u usporedbi s pokusima pri $DO > 2$ mg/L i pH 8,0. Odnos brzina oksidacije NH_4-N pri uvjetima pH 8,0 i $DO > 2$ mg/L i pH 8,0 i $DO < 1$ mg/L se povećava s povećanjem opterećenja sa NH_4-N . Taj omjer brzina se povećava prosječno od 1,75 puta uz početnih 25 mg NH_4-N/L do 2,6 puta pri početnih 100 mg NH_4-N/L , u korist nitrifikacije pri $DO > 2$ mg/L.

Karakteristične promjene motrenih pokazatelja kakvoće koje se zbivaju u mikrobim reakcijama autotrofne nitrifikacije uz korekciju pH na 7,2-7,4 i uz početnu koncentraciju 25 mg NH_4-N/L i 52 mg NH_4-N/L , su prikazane slikama 19 i 20.



Slika 19. NH_4-N , NO_3-N , NO_2-N , PO_4-P , te temperatura i pH tijekom procesa autotrofne nitrifikacije uz 25 mg NH_4-N/L , uz korekciju pH na 7,2-7,4



Slika 20. NH₄-N, NO₃-N, NO₂-N, PO₄-P, te temperatura i pH tijekom procesa autotrofne nitrifikacije uz 52 mg NH₄-N/L, uz korekciju pH na 7,2-7,4

Potpuna nitrifikacija 25 mg NH₄-N/L (Slika 19) je provedena tijekom 2h, dok je oksidacija NH₄-N provedena tijekom 1,5h. NH₄-N je gotovo sav oksidiran u NO₃-N. Zabilježeno je nakupljanje maksimalno 3 mg NO₂-N/L tijekom nitrifikacije koji je oksidiran u NO₃-N. Nitrifikacija 52 mg NH₄-N/L (Slika 20) je provedena tijekom 4h, oksidacija NH₄-N tijekom 3,5h. Oksidaciju NH₄-N prati značajnije prevođenje u NO₃-N, te do maksimalno 5 mg NO₂-N/L koji je potom oksidiran do NO₃-N. Autotrofna nitrifikacija je zahtijevala korekciju pH. U ovim pokusima korekcija pH je rađena na 7,2-7,4 (Slike 19 i 20). Pokusi autotrofne nitrifikacije pokazuju 100% oksidaciju NH₄-N, pri čemu je brzina nitrifikacije 16,2 mg NH₄-N/Lh odnosno 15,8 mg NH₄-N/Lh, za početnih 25 mg NH₄-N/L, odnosno 52 mg NH₄-N/L.

4.4. Pokusi heterotrofne nitrifikacije

U pokusima heterotrofne nitrifikacije organski sastojci u vodi - KPK vrijednost u otpadnoj vodi je ostvarena dodatkom natrijeva acetata (NaAc) ili melasne džibre ili otpadne vode visokog udjela KPK, prema proračunu s obzirom na željeni-odabrani omjer KPK/N (C/N).

Pokus heterotrofne nitrifikacije su provedeni s ciljem da se istraži učinak različitog omjera C/N na proces nitrifikacije. Provedeni su pokusi heterotrofne nitrifikacije uz dodatak melasne

džibre za omjere KPK/NH₄-N = 7-13 pri koncentraciji 30 mg NH₄-N/L (Tablica 5), kao i uz dodatak natrijeva acetata pri omjeru C/N 2 i 4 pri koncentraciji 30 mg NH₄-N/L i 60 mg NH₄-N/L (Tablica 6).

Tablica 5. Učinak različitog omjera KPK/N iz melasne džibre na proces nitrifikacije

	pokusi (i)	pokusi (ii)	pokusi (iii)	pokusi (iv)
NH ₄ -N, mg/L	28,8±1			
KPK, mg/L	230±5	248±7	292±2	374±6
KPK/N	7	8	10	13
Redukcija KPK, %	~27%	~40%	~52%	~60%
Akumulacija NO ₃ -N, mg/L	25±0,9	25±0,7	20±1	25±1,2
Akumulacija NO ₂ -N, mg/L kraj nitrifikacije (oksidacija NH ₄ -N)	1 (9)±0,1	0 (10)±0,2	2 (10)±0,1	3 (11)±0,2
Brzina hetrotrofne NI mgNH ₄ -N/Lh	7,2±0,2	7,2±0,3	5,9±0,1	5,7±0,2

U pokusima uz melasnu džibru kao izvor ugljika (Tablica 5) za sve istražene vrijednosti KPK/N prvo se oksidirao biorazgradivi KPK tijekom 1 sata, kroz to vrijeme NH₄-N je neznatno kolebao u vrijednosti za ±2 mg/L, te je nakon toga započela oksidacija NH₄-N ustaljenom brzinom. U tim pokusima zapažena je kompeticija za kisik u potrebi za oksidaciju organskih sastojaka i NH₄-N, koja se očitovala u „odgođenoj“ nitrifikaciji. Kako se proces nitrifikacije provodi u aerobnim uvjetima, a mikrobne reakcije pretvorbe organskih sastojaka i dušika zahtijevaju kisik, heterotrofni mikroorganizmi i autotrofni nitrifikanti su u kompeticiji za otopljeni kisik.

Povećanjem udjela KPK u podlozi smanjuje se brzina nitrifikacije, koja pri omjeru KPK/N 7 i KPK/N 8 iznosi 7,2±0,25 mg NH₄-N/Lh, dok pri KPK/N≥10 iznosi 5,8±0,1 mg NH₄-N/Lh. Oksidacijom NH₄-N nakupljao se i NO₂-N i NO₃-N, a NO₂-N je u točki oksidacije NH₄-N iznosio od 9-11 mg NO₂-N/L, te je na kraju pokusa nitrifikacije gotovo sav NO_x-N predstavljao NO₃-N. KPK je na kraju pokusa iznosio 158±15 mg/L; 148±4 mg/L; 140±10 mg/L i 149±8 mg/L za omjere KPK/N 7, 8, 10 i 13. Redukcija KPK je iznosila od najmanjeg prema najvećem omjeru KPK/N oko 27%, 40%, 52% i 60%.

Heterotrofna nitrifikacija uz natrijev acetat je istražena za omjere C/N 2 i 4. Pokusi heterotrofne nitrifikacije uz NaAc su prikazani u tablici 6.

Tablica 6. Učinak različitog omjera C/N iz NaAc na nitrifikaciju

	Pokusi (I)	Pokusi (II)	Pokusi (III)	Pokusi (IV)
NH₄-N, mg/L	29±1,3	61±0,3	28±0,7	60±1,1
KPK/NH₄-N	4	4	8	8
C/N	2	2	4	4
Redukcija KPK, %	>90%	>90%	>90%	>90%
Akumulacija NO₃-N, mg/L	22±0,5	35±0,7	18±0,1	22±0,4
Akumulacija NO₂-N, mg/L u točki oksidacije NH₄-N	4±0,1	22±0,4	2±0,2	28±0,9
Brzina hetrotrofne NI mgNH₄-N/Lh	16±1,1	13,6±0,8	10,1±0,6	9±0,8
Gubitak N, %	20±3	42±2	34±1	64±1

Rezultati heterotrofne nitrifikacije uz NaAc daju učinak uklanjanja KPK >90% (Tablica 6), pri čemu izmjerene vrijednosti KPK na kraju pokusa su KPK<45 mg/L. U procesu heterotrofne nitrifikacije dolazi do akumulacije NO₃-N u manjoj količini od očekivane s obzirom na početnu koncentraciju NH₄-N. Taj „gubitak“ dušika iznosi 17-65%, ovisno o omjeru C/N i početnoj koncentraciji NH₄-N.

Brzina nitrifikacije je u izravnoj ovisnosti o C/N omjeru i količini NH₄-N. Pri nižem omjeru C/N postižu se veće brzine nitrifikacije.

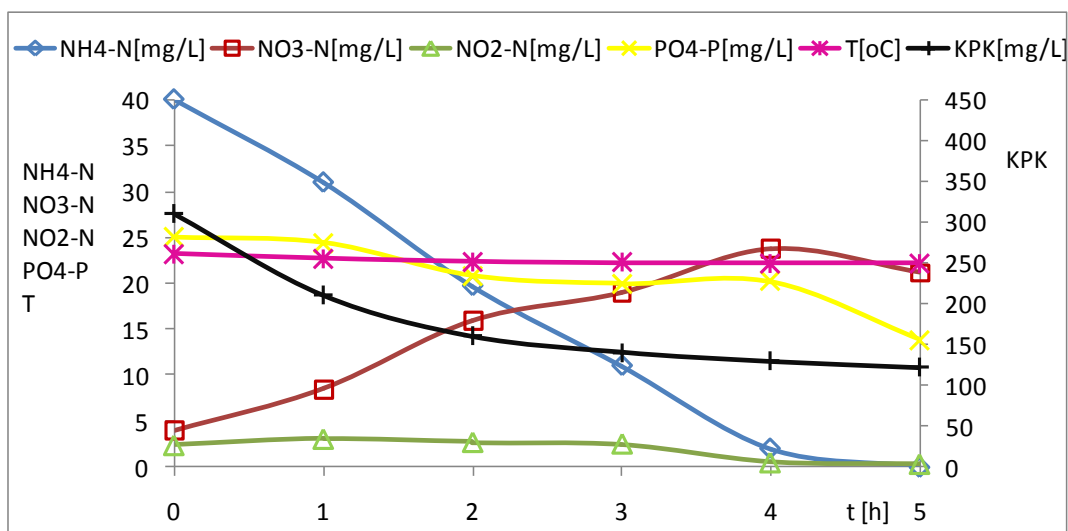
Gubitak N od 17-65%, zabilježen u ovim pokusima, može se tumačiti provođenjem procesa istovremene nitrifikacije i denitrifikacije, odnosno aerobne denitrifikacije.

Kada je aktivnom mulju provjerena aktivnost za nitrifikaciju otpadne vode grada postignuta je brzina nitrifikacije 6-8 mg NH₄-N/Lh. Uporabljena otpadna voda je bila kakvoće: 645 mg KPK/L, 65 mg NH₄-N/L, 0,5 mg NO₃-N/L, 0,3 mg NO₂-N/L i pH 7,9.

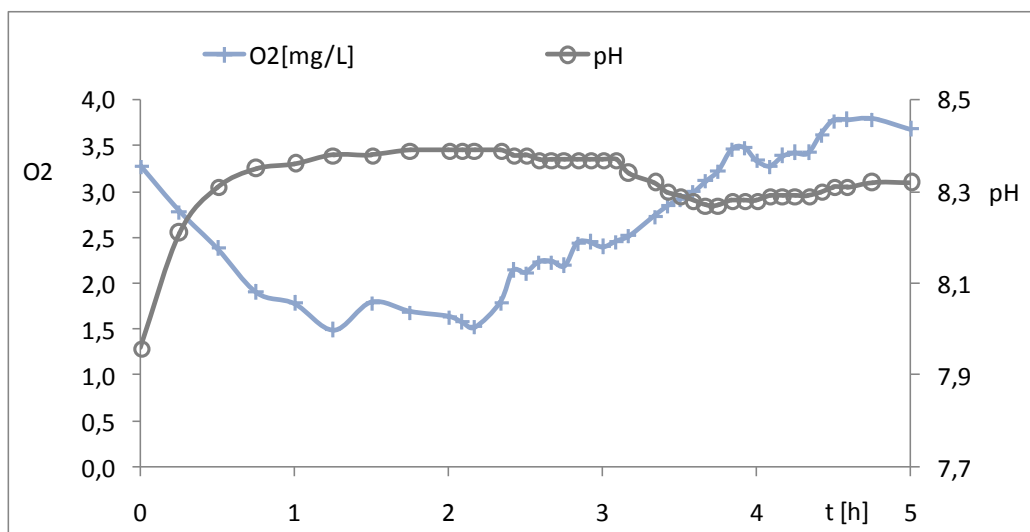
Također, u pokusu nitrifikacije pri omjeru KPK/N 10 ostvarenom dodatkom otpadne vode sa lakorazgradivim organskim sastojcima, postignuta je brzina nitrifikacije 10 mg NH₄-N/Lh, pri čemu se istovremeno od početka pokusa zbivala nitrifikacija i razgradnja organskih sastojaka. Pri tome je od ukupne količine uklonjenih organskih sastojaka 90% uklonjeno u prvom satu a ostali dio tijekom procesa, dok se smanjenje koncentracije NH₄-N zbivalo približno istom brzinom tijekom cijelog procesa.

Rezultati provedenih procesa heterotrofne nitrifikacije s obzirom na postignute brzine nitrifikacije uz različite izvore ugljika i 30 mg NH₄-N/L, su od najveće ka najmanjoj ostvarene uz NaAc > otpadna voda s lakorazgradivim sastojcima > otpadna voda grada i melasna džibra.

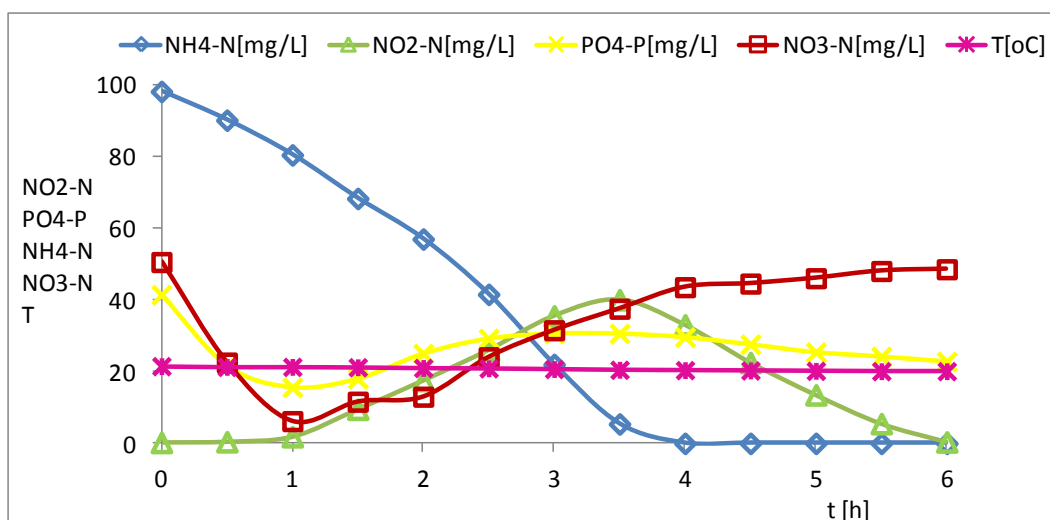
Karakteristične promjene motrenih pokazatelja tjeka procesa heterotrofne nitrifikacije 40 mg NH₄-N/L i 100 mg NH₄-N/L uz NaAc dodan u omjeru KPK/N 6,5 i 3,4 kao izvor ugljika prikazane su slikama 21-24.



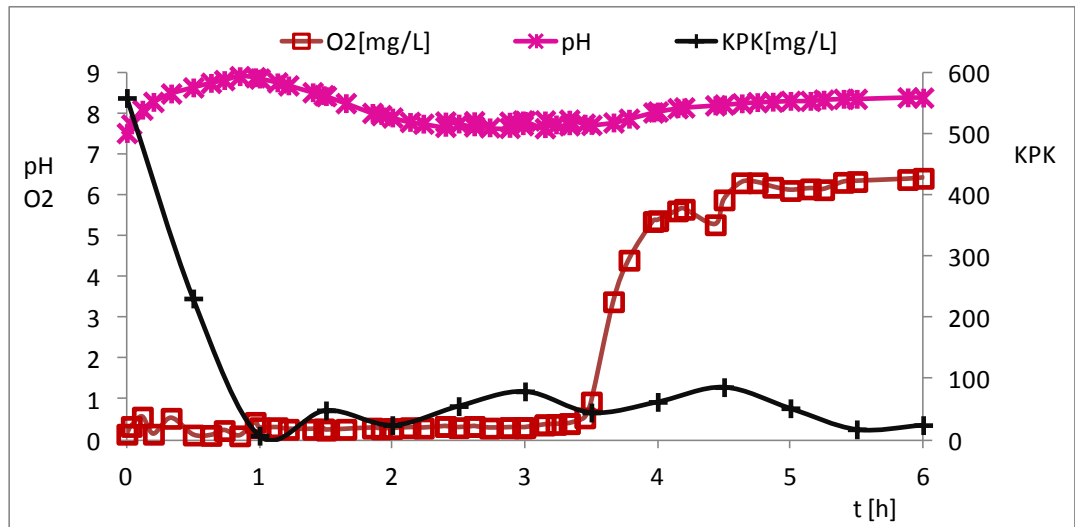
Slika 21. KPK, NH₄-N, NO₃-N, NO₂-N, PO₄-P i temperatura tijekom procesa heterotrofne nitrifikacije uz NaAc kao izvor ugljika i 40 mg NH₄-N/L i KPK/N = 6,5



Slika 22. Promjene koncentracije otopljenog kisika i pH tijekom procesa heterotrofne nitrifikacije uz NaAc kao izvor ugljika i 40 mg NH₄-N/L i KPK/N=6,5



Slika 23. NH₄-N, NO₃-N, NO₂-N, PO₄-P i temperatura tijekom procesa heterotrofne nitrifikacije uz NaAc kao izvor ugljika i 100 mg NH₄-N/L i KPK/N=3,4



Slika 24. KPK i promjene koncentracije otopljenog kisika i pH tijekom procesa heterotrofne nitrifikacije uz NaAc kao izvor ugljika i 100 mg NH₄-N/L i KPK/N=3,4

U pokusima heterotrofne nitrifikacije (Slike 21-24) od početka procesa zbiva se istovremena oksidacija organskih sastojaka izraženih kao KPK vrijednost i oksidacija NH₄-N.

U pokusu sa 40 mg NH₄-N/L (Slike 21 i 22) i u pokusu sa 100 mg NH₄-N/L (Slike 23 i 24) zabilježen je gubitak N, u iznosu 51%, odnosno 63%.

Pri tome, u pokusu sa početnih 40 mg NH₄-N/L i 5 mg NO₃-N/L, nakupljanje NO₃-N tijekom oksidacije NH₄-N je zabilježeno od početka procesa. Na kraju pokusa koncentracija NO₃-N nije u ekvivalentnoj količini početne koncentracije NH₄-N (Slika 21).

U pokusu sa 100 mg NH₄-N/L i 50 mg NO₃-N/L (Slike 23 i 24) od početka pokusa zbiva se istovremena oksidacija NH₄-N i oksidacija organskih sastojaka koju prati istovremena redukcija NO₃-N u aerobnim uvjetima bez akumulacije NO₂-N tijekom tog razdoblja. Tek nakon utroška KPK, započinje akumulacija NO₂-N i NO₃-N. Maksimalna akumulacija NO₂-N iznosi 40 mg/L. Na kraju procesa nitrifikacije pri omjeru KPK/N 3,4 u bilanci N izračunat je gubitak N od 63% (Slike 23 i 24). U pokusu pri omjeru KPK/N 6,5 izračunat je gubitak N od 51% (Slike 21 i 22).

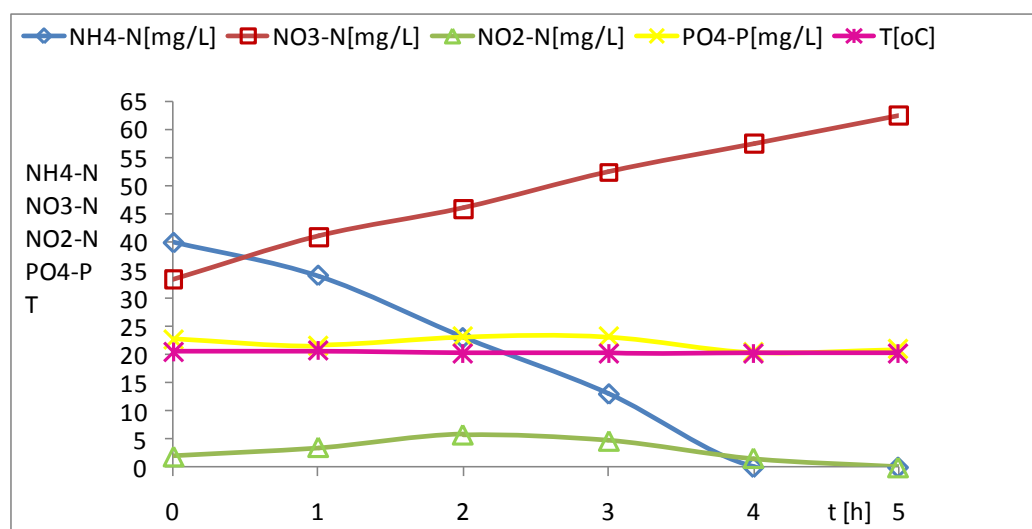
Ovi rezultati ukazuju na odvijanje aerobne denitrifikacije.

U ovim pokusima (Slike 21-24) nije bilo potrebno provoditi korekciju pH. Promjene pH i otopljenog kisika pokazuju uobičajeni profil tipičan za proces nitrifikacije.

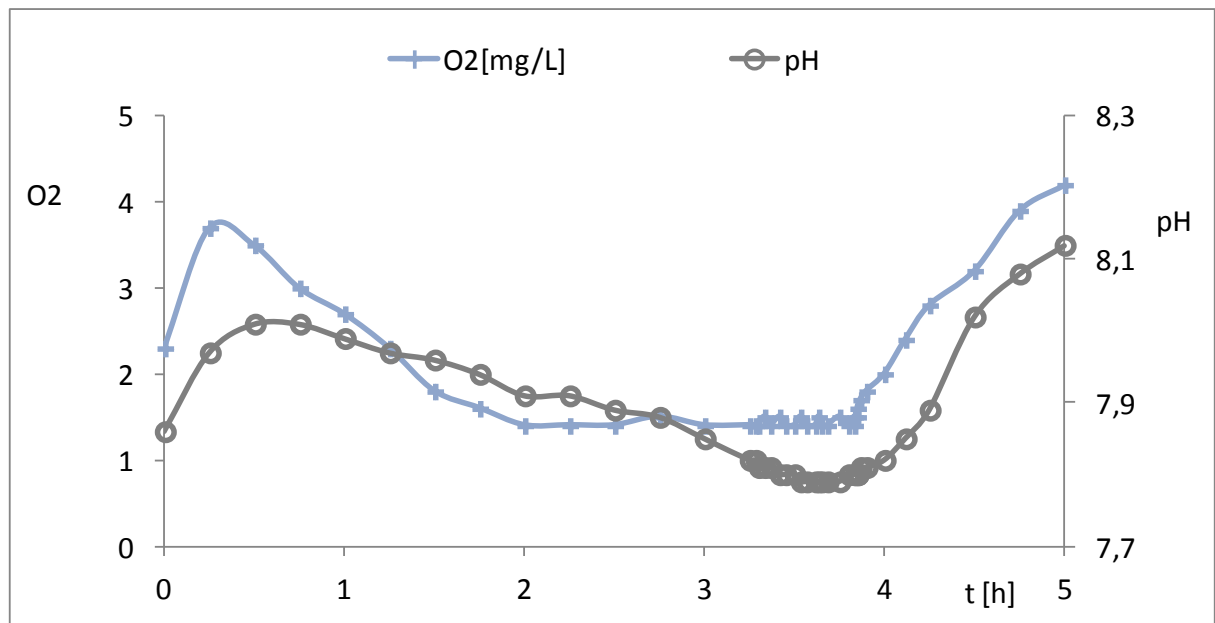
Brzina heterotrofne oksidacije 40 mg NH₄-N/L (Slike 21 i 22) iznosi 10 mg NH₄-N/Lh a pri tome je brzina heterotrofne nitrifikacije 8 mg N/Lh, a oksidacija 100 mg NH₄-N/L je provedena uz brzinu 29 mg NH₄-N/Lh pri čemu je brzina heterotrofne nitrifikacije iznosila 17 mg N/Lh.

Vrijednost pH i DO odražavaju promjene u mikrobnim reakcijama, porast pH na početku pokusa zbog prisutnih organskih sastojaka, te pad pH tijekom nitrifikacije i nakupljanja NO_x-N, kao i utrošak otopljenog kisika tijekom procesa oksidacije i organskih i anorganskih sastojaka (Slike 21 i 24).

Da bi se ispitala stabilnost mikrobne kulture aktivnog mulja u uklanjanju N procesom nitrifikacije, nakon heterotrofne nitrifikacije provedena je autotrofna nitrifikacija (Slike 25 i 26). Mikrobna kultura u uvjetima autotrofne nitrifikacije, provedene nakon heterotrofne nitrifikacije, pokazuje aktivnost od 10 mg NH₄-N/Lh. Tijekom pokusa autotrofne nitrifikacije nakon heterotrofne nitrifikacije nije bilo potrebe činiti korekciju pH vrijednosti iz razloga obnovljenog puferskog kapaciteta tijekom heterotrofne nitrifikacije. Vjerojatno je razlog tome što su mikroorganizmi pohranili dio organskih sastojaka kao rezervne tvari koje koriste kao elektron donore što je zabilježeno i u ovom pokusu kroz gubitak N od 37%.



Slika 25. NH₄-N, NO₃-N, NO₂-N, PO₄-P i temperatura tijekom procesa autotrofne nitrifikacije nakon heterotrofne nitrifikacije



Slika 26. Promjene koncentracije otopljenog kisika i pH tijekom procesa autotrofne nitrifikacije nakon heterotrofne nitrifikacije

U pokusu nitrifikacije, bez dodatka organskih sastojaka, koja je uslijedila nakon heterotrofne nitrifikacije, postiže se potpuna nitrifikacija tijekom 4 sata, $\text{NH}_4\text{-N}$ se prevodi u $\text{NO}_3\text{-N}$, te je nakupljeno od početnih 35 mg $\text{NO}_3\text{-N/L}$ na kraju pokusa 60 mg $\text{NO}_3\text{-N/L}$. Tijekom pokusa nije bilo potrebe činiti korekciju pH, iz razloga uspostavljenog puferskog kapaciteta iz prethodnog pokusa heterotrofne nitrifikacije. Vrijednost pH se snižavala, i na kraju pokusa je pH 7,8 (Slike 25 i 26).

4.5. Pokusi denitrifikacije

U istraživanju denitrifikacije nužno je za odabrani izvor ugljika istražiti potreban omjer C/N za postizanje učinkovitog procesa, kao i provesti prilagodbu mulja na odabrani izvor ugljika. Svaki biorazgradivi organski sastojak može poslužiti kao donor elektrona, a provedba procesa biološke denitrifikacije ovisit će o nizu čimbenika. U otpadnim vodama malog omjera KPK/N, ili vodama kod kojih je ugljik iskorišten u ranijem stupnju obrade, potrebno je dodati vanjski izvor ugljika za proces denitrifikacije.

Za odabir vanjskog izvora ugljika važni su: brzina denitrifikacije, cijena, dostupnost na tržištu, prirast mikrobne biomase, prilagodba aktivnog mulja, biorazgradivost koja je općenito povezana s biorazgradivošću KPK frakcije, kvaliteta mulja i kvaliteta pročišćene vode.

Pokusi denitrifikacije su provedeni kao diskontinuirani, uz dodavanje određenog odabranog omjera odabranog izvora ugljika, pri anoksičnim uvjetima miješanjem na magnetskim mješalicama i uz motrenje pH, temperature i otopljenog kisika.

Pokusi denitrifikacije su provedeni uz vanjski izvor ugljika, dodan u određenom odabranom omjeru C/N, sa ciljem da se od odabranih izvora C definira najučinkovitiji i odredi najmanji potreban omjer C/N za svaki odabrani izvor C a za učinkovito uklanjanje N.

Kao izvori ugljika za denitrifikaciju uporabljeni su: natrijev acetat (NaAc), metanol, industrijska otpadna voda iz šećerane, otpadna voda mljekarske industrije.

4.5.1. Pokusi denitrifikacije uz natrijev acetat kao izvor ugljika

Pokusi denitrifikacije uz natrijev acetat (NaAc) kao izvor ugljika prikazani su u tablici 7.

Ti rezultati denitrifikacije (Tablica 7) obuhvaćaju rezultate pokusa uz natrijev acetat kao izvor ugljika, uz različite odabrane omjere C/N, za različite početne koncentracije N spojeva, i za dvije različite vrijednosti koncentracije MLSS.

Pokusi (I, II, XIII-XIX) su provedeni uz 4,5-4,6 g MLSS/L, dok su svi ostali pokusi provedeni uz 3,0-3,1 g MLSS/L.

Tablica 7. Rezultati pokusa denitrifikacije uz NaAc kao izvor ugljika

pokus	NO _x -N, mg/L	NO ₃ -N, mg/L	NO ₂ -N, mg/L	NO ₃ -N/NO ₂ -N	C/N	% red NO _x -N
I	135±1,7	50±0,4	85±0,8	0,6±0,1	1,5	100
II	53±2,1	18±0,6	35±0,7	0,5±0,1	1,5	100
III	94±1,1	75±0,3	19±0,9	3,9±0,5	1,5	54±2
IV	92±0,9	73±0,3	19±0,1	3,8±1,1	2,5	64±1
V	93±0,8	74±0,12	19±0,1	3,9±0,5	3,5	69±1
VI	31±0,9	30±0,1	1±0,2	30±0,9	1	27±1
VII	31±0,1	30±0,9	1±0,1	30±0,8	1,5	54±3
VIII	31±0,15	30±0,7	1±0,1	30±0,9	2	67±1
IX	31±0,1	30±0,3	1±0,1	30±0,7	2	47±3
X	31±0,2	30±0,8	1±0,2	30±0,4	3	78±2
XI	31±0,5	30±0,8	1±0,1	30±0,5	4	100
XII	31±0,7	30±1	1±0,1	30±0,2	5	100
XIII	42±1,1	30±2	12±0,2	2,5±1,1	2	100
XIV	42±1,4	30±0,2	12±0,1	2,5±0,2	3	100
XV	42±0,1	30±1,6	12±0,4	2,5±0,2	4	100
XVI	90±1,6	45±0,4	45±0,5	1±0,1	4	100
XVII	81±2,1	80±0,8	1±0,1	80±2	2	61±1
XVIII	81±1,1	80±1,1	1±0,1	80±2	3	100
XIX	81±1,7	80±1	1±0,2	80±3	4	100

U pokusu denitrifikacije 30 mg NO₃-N/L i 1 mg NO₂-N/L (Tablica 7, pokusi VI-XII), pri omjeru C/N≥4 se postiže potpuna denitrifikacija (Tablica 7, pokusi XI i XII), dok omjeri C/N 1; 1,5; 2 i 3 (Tablica 7, pokusi VI-X) ne osiguravaju dovoljnu količinu organskih sastojaka kao elektrton donora, te u podlozi preostaje NO_x-N za čiju redukciju nema raspoloživog C, budući je na početku pokusa izvor ugljika dodan u deficitu. U tim pokusima, porastom KPK (povećanjem omjera C/N) se povećava učinak denitrifikacije od 27% (pri C/N 1) do 78% (pri C/N 3).

U denitrifikaciji 75 mg NO₃-N/L i 19 mg NO₂-N/L (Tablica 7, pokusi III-V), pri čemu je omjer NO₃-N/NO₂-N 3,9 ne postiže se potpuna denitrifikacija niti pri jednom odabranom omjeru C/N (1,5; 2,5 i 3,5). Učinkovitost denitrifikacije je rasla s porastom omjera C/N, te je pri C/N 3,5 ostvarena učinkovitost denitrifikacije od 69%.

U denitrifikaciji 30 mg NO₃-N/L i 12 mg NO₂-N/L (Tablica 7, pokusi XIII-XV), uz veću koncentraciju mikrobne biomase, postiže se potpuna denitrifikacija 42 mg NO_x-N/L (pri čemu je omjer NO₃-N/NO₂-N 2,5) uz natrijev acetat dodan u omjeru C/N 2.

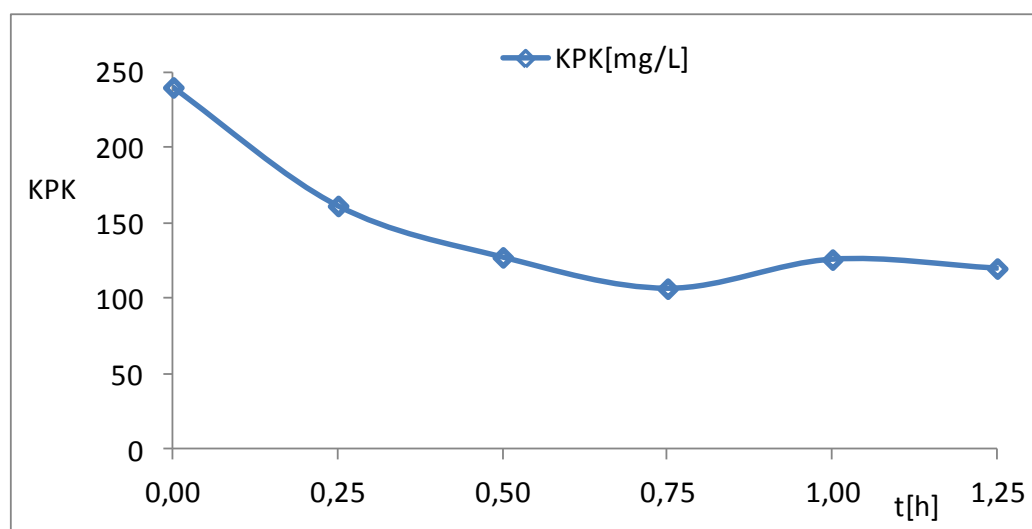
Potpuna denitrifikacija je postignuta i u pokusima uz omjere NO₃-N/NO₂-N = 0,6 i 0,5 (Tablica 7, pokusi I, II) u kojima je NO_x-N činio 50 mg NO₃-N/L + 85 mg NO₂-N/L (pokusi I), odnosno 18 mg NO₃-N/L + 35 mg NO₂-N/L (pokusi II), a dodan je izvor ugljika u omjeru C/N 1,5.

Isti učinak denitrifikacije (100%) je postignut u pokusu sa 45 mg NO₃-N/L + 45 mg NO₂-N/L i uz omjer C/N 4 (Tablica 7, pokus XVI).

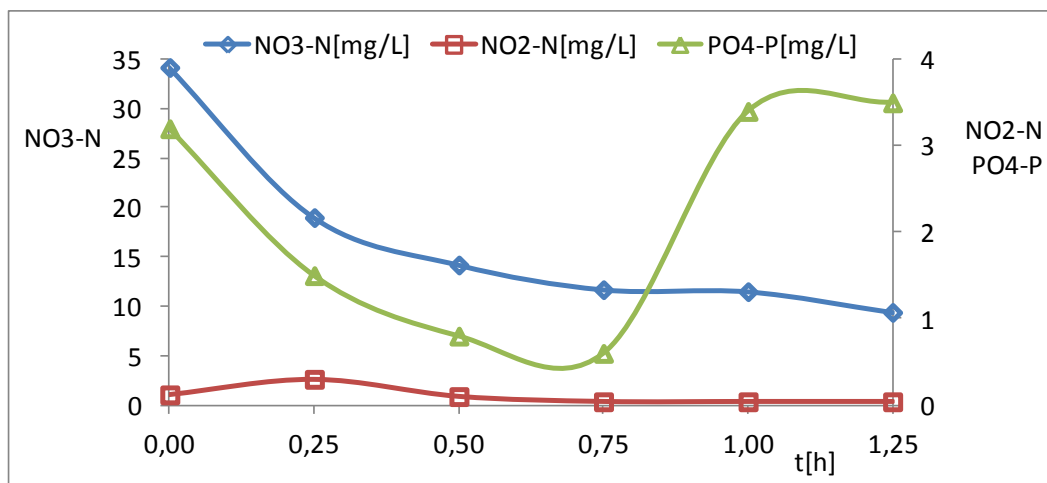
Izvor ugljika dodan u omjeru C/N 2 nije bio dovoljan za potpunu denitrifikaciju 80 mg NO₃-N/L + 1 mg NO₂-N/L (Tablica 7, pokus XVII). Postignuto je 61% uklanjanje NO₃-N. Potpuna denitrifikacija 80 mg NO₃-N/L + 1 mg NO₂-N/L je postignuta pri C/N \geq 3 (Tablica 7, pokusi XVIII i XIX).

To govori o učinku denitrificirajuće mikrobne biomase, koja u reduktivnim reakcijama, kataliziranim s četiri enzima, ovisno o količini mikrobne biomase, o udjelu NO₃-N i NO₂-N u NO_x-N, te o količini dodanog izvora ugljika izraženog omjerom C/N (KPK/N) postiže određeni stupanj denitrifikacije (Srinandan i sur., 2012; Güven, 2009; Blackburne i sur., 2008; Metcalf & Eddy, 2004).

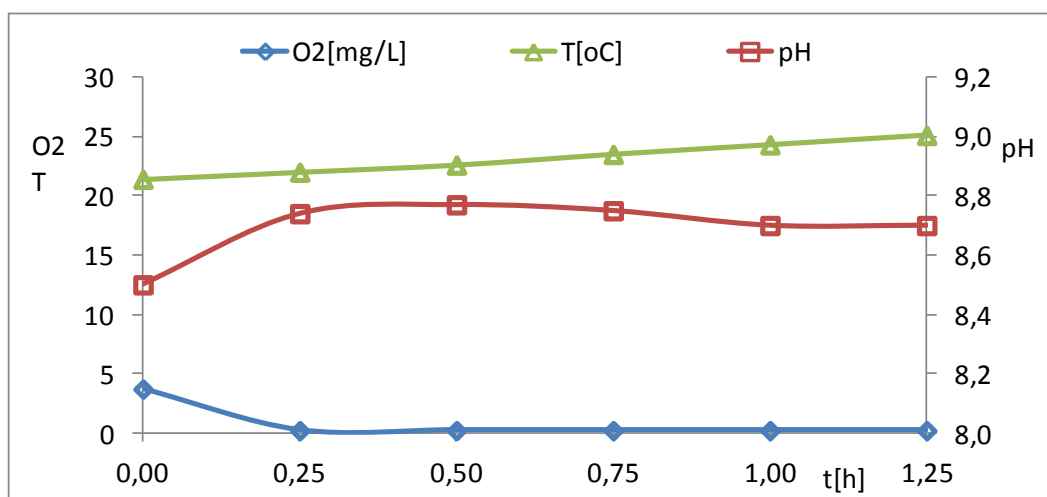
Karakteristične promjene motrenih pokazatelja kakvoće tijekom procesa denitrifikacije uz NaAc dodan kao izvor ugljika u omjeru C/N 2, 3 i 4 su prikazane za početne koncentracije 35 mg NO₃-N/L na slikama 27-35 i 80 mg NO₃-N/L na slikama 36-44 (Tablica 7, pokusi XVII-XIX).



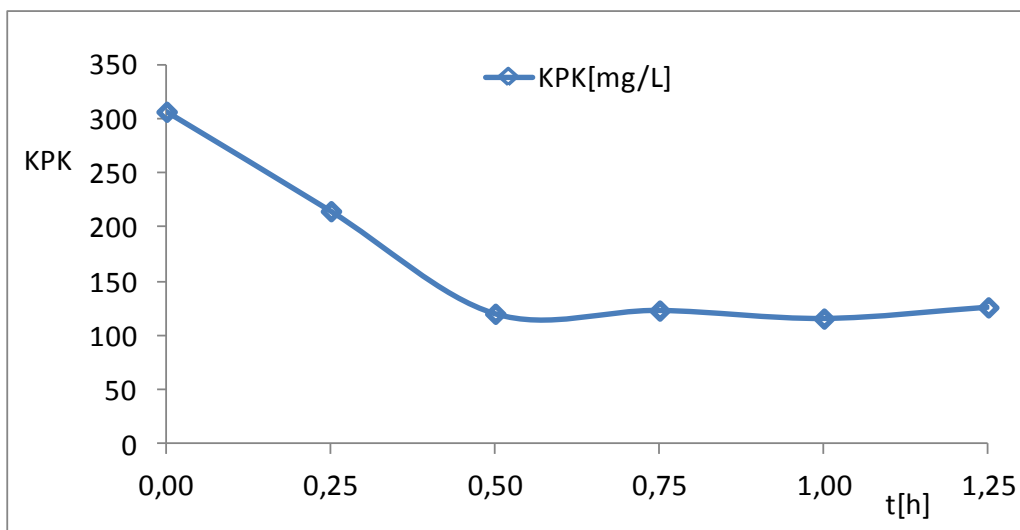
Slika 27. KPK tijekom procesa denitrifikacije uz C/NO_x-N=2 i 35 mg NO₃-N/L



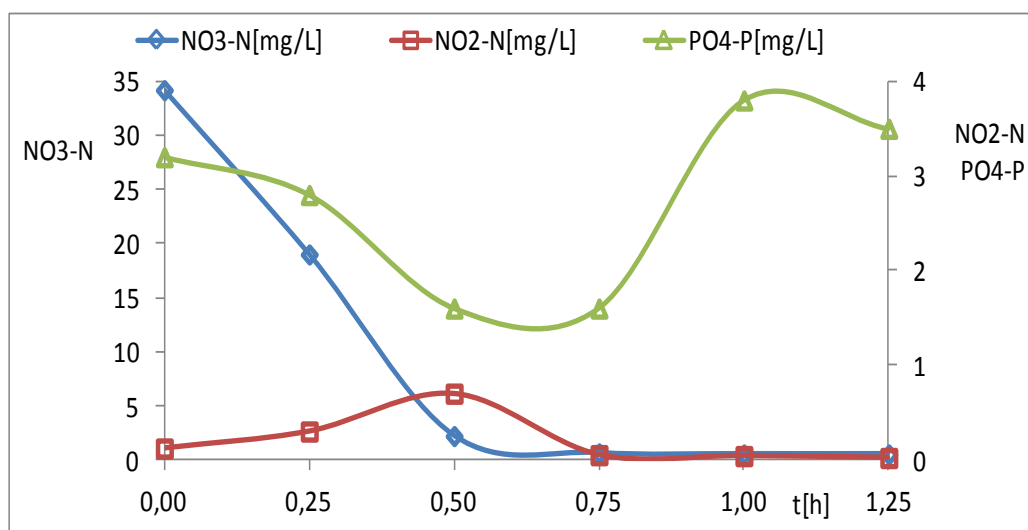
Slika 28. NO₃-N, NO₂-N, PO₄-P tijekom denitrifikacije uz C/NO_x-N=2 i 35 mg NO₃-N/L



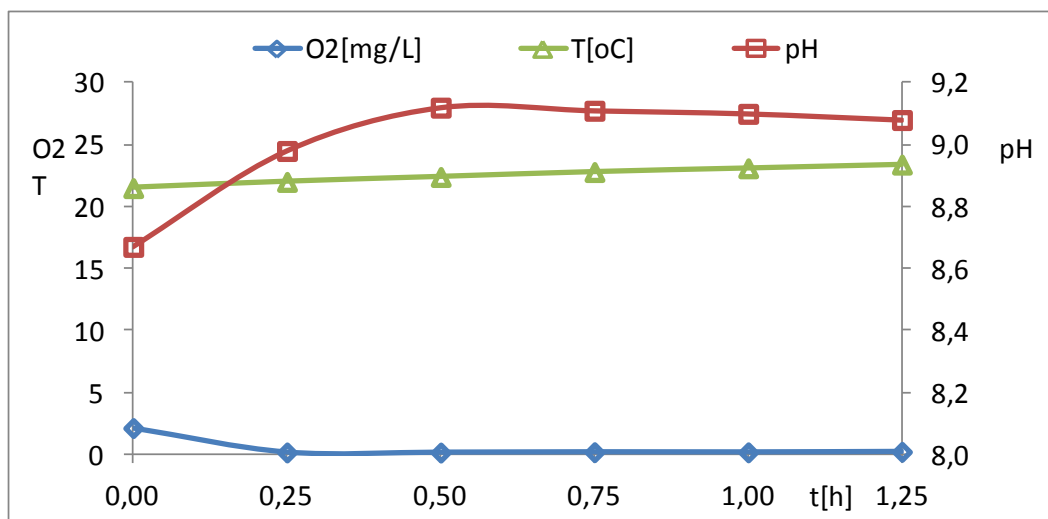
Slika 29. Otopljeni kisik, temperatura i pH tijekom denitrifikacije uz C/NO_x-N=2 i 35 mg NO₃-N/L



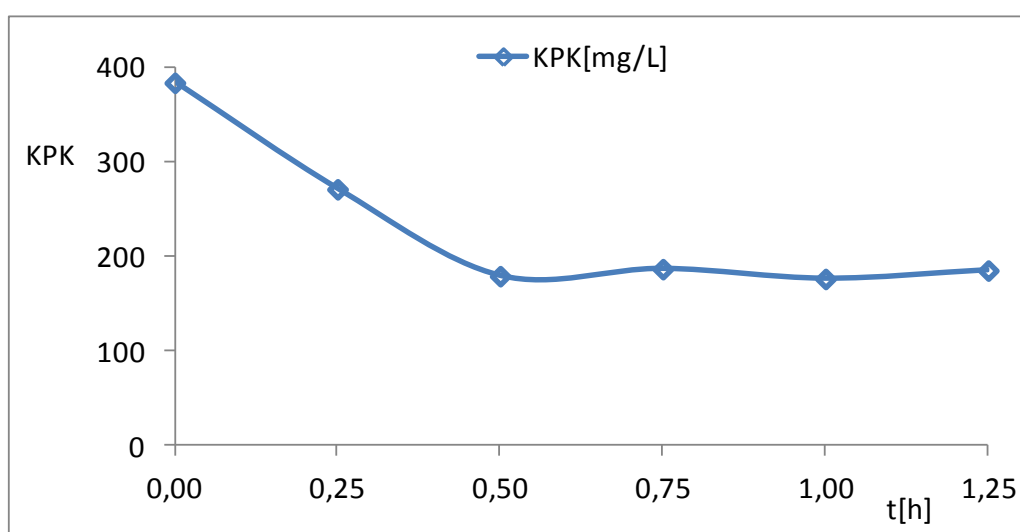
Slika 30. KPK tijekom procesa denitrifikacije uz $C/NO_x-N=3$ i $35 \text{ mg NO}_3\text{-N/L}$



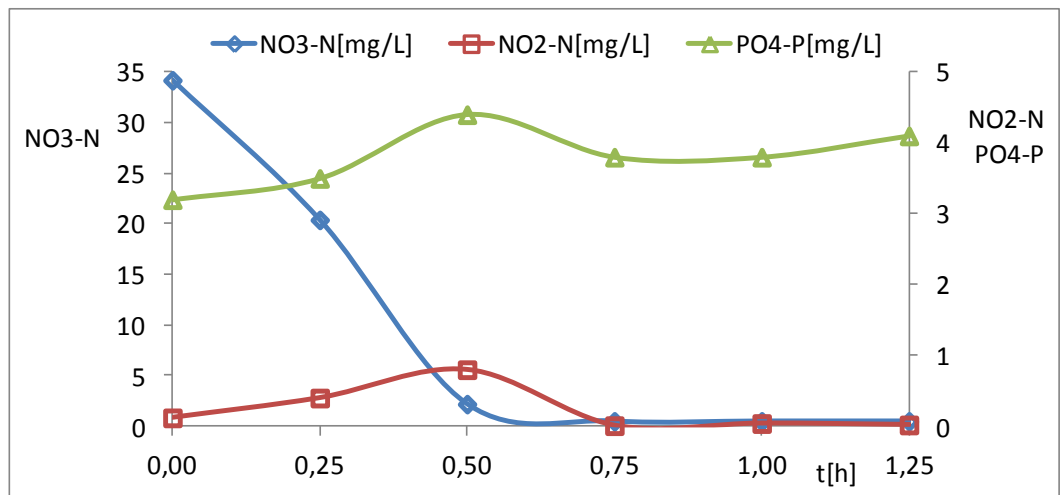
Slika 31. $NO_3\text{-N}$, $NO_2\text{-N}$, $PO_4\text{-P}$ tijekom denitrifikacije uz $C/NO_x-N=3$ i $35 \text{ mg NO}_3\text{-N/L}$



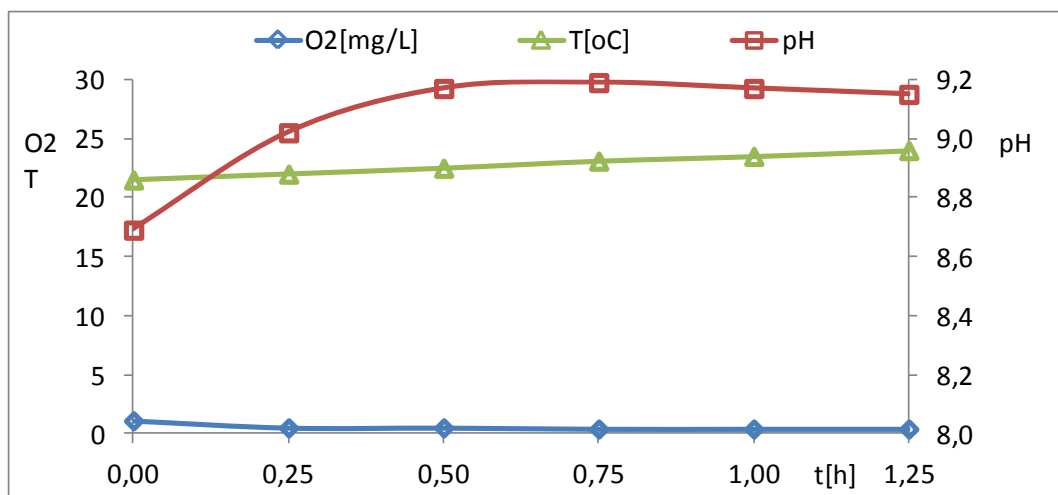
Slika 32. Otopljeni kisik, temperatura i pH tijekom denitrifikacije uz $C/NO_x-N=3$ i 35 mg NO_3-N/L



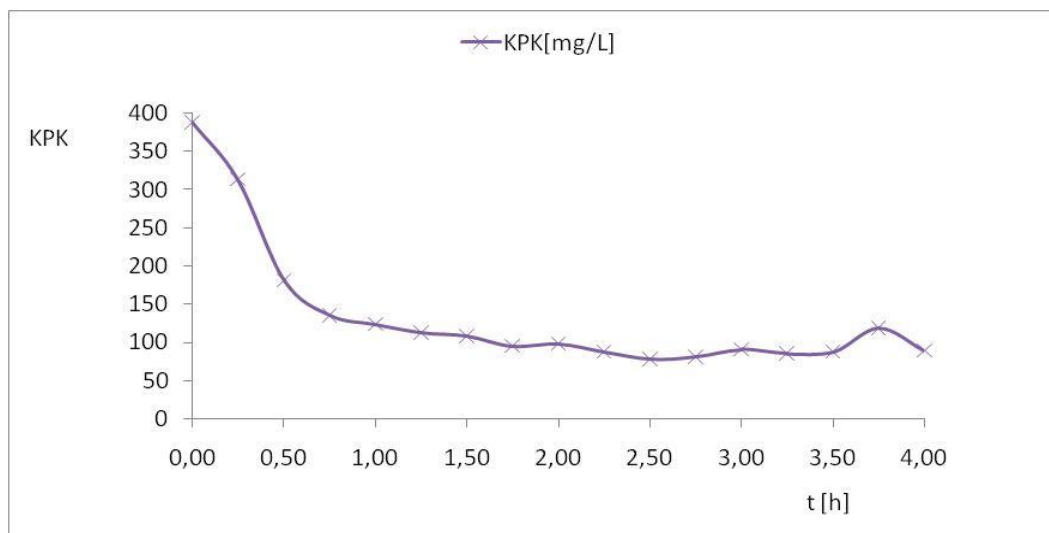
Slika 33. KPK tijekom procesa denitrifikacije uz $C/NO_x-N=4$ i 35 mg NO_3-N/L



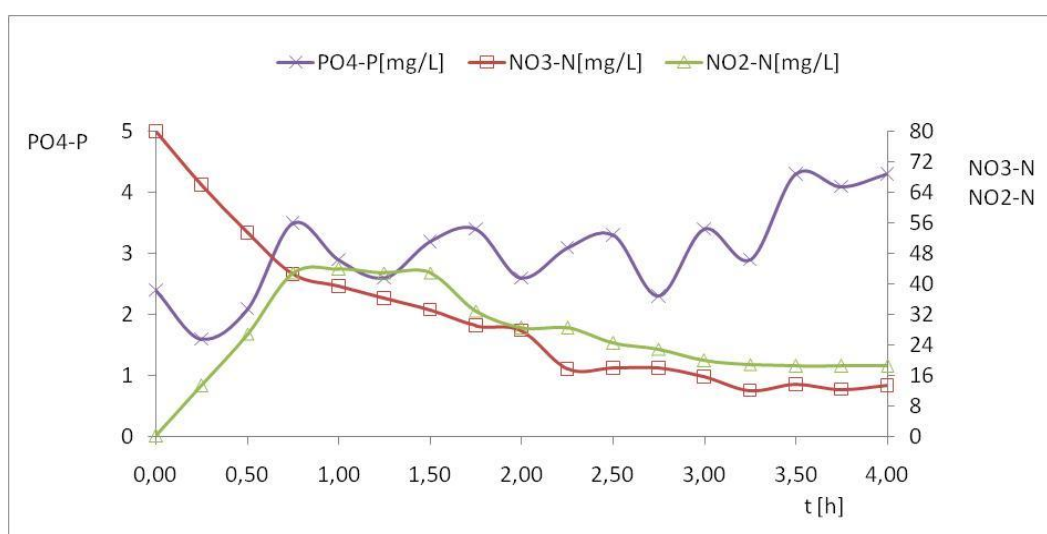
Slika 34. $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ tijekom denitrifikacije uz $\text{C}/\text{NO}_x\text{-N}=4$ i $35 \text{ mg NO}_3\text{-N/L}$



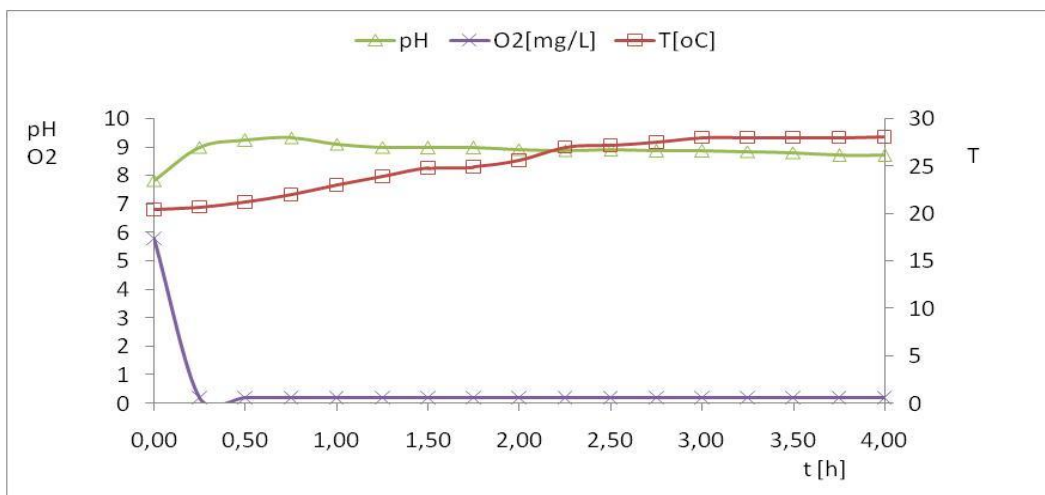
Slika 35. Otopljeni kisik, temperatura i pH tijekom denitrifikacije uz $\text{C}/\text{NO}_x\text{-N}=4$ i $35 \text{ mg NO}_3\text{-N/L}$



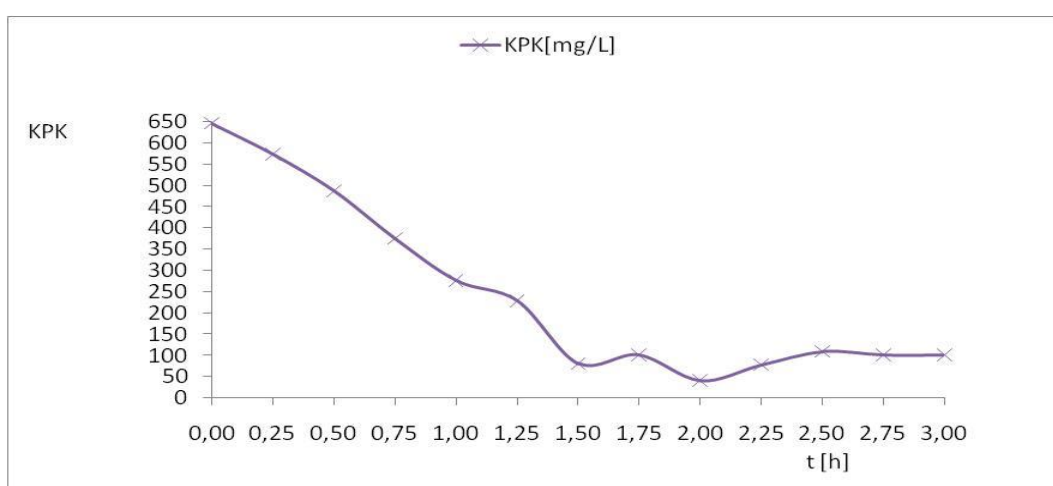
Slika 36. KPK tijekom procesa denitrifikacije uz $C/NO_x-N=2$ i $80 \text{ mg } NO_3-N/L$



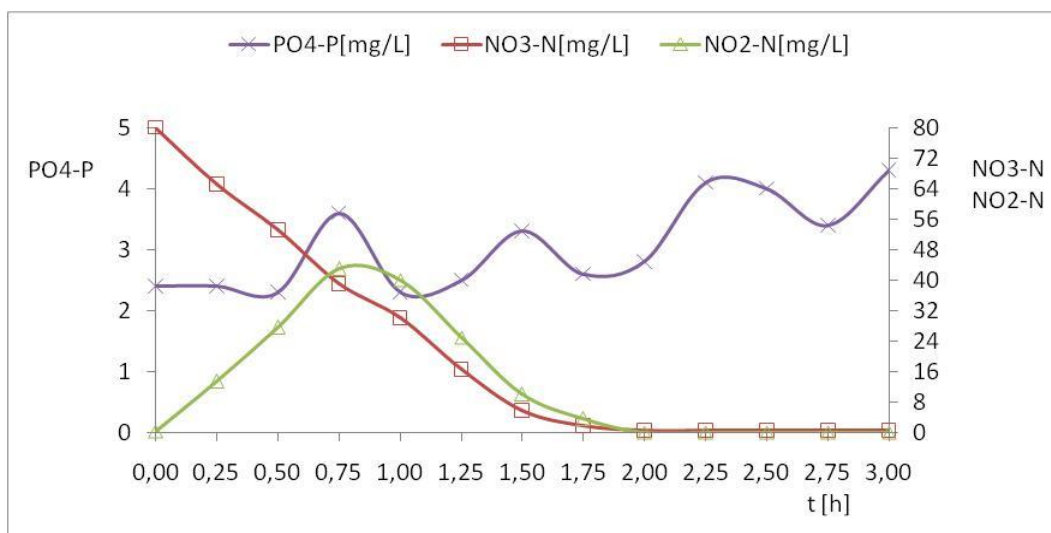
Slika 37. NO_3-N , NO_2-N , PO_4-P tijekom denitrifikacije uz $C/NO_x-N=2$ i $80 \text{ mg } NO_3-N/L$



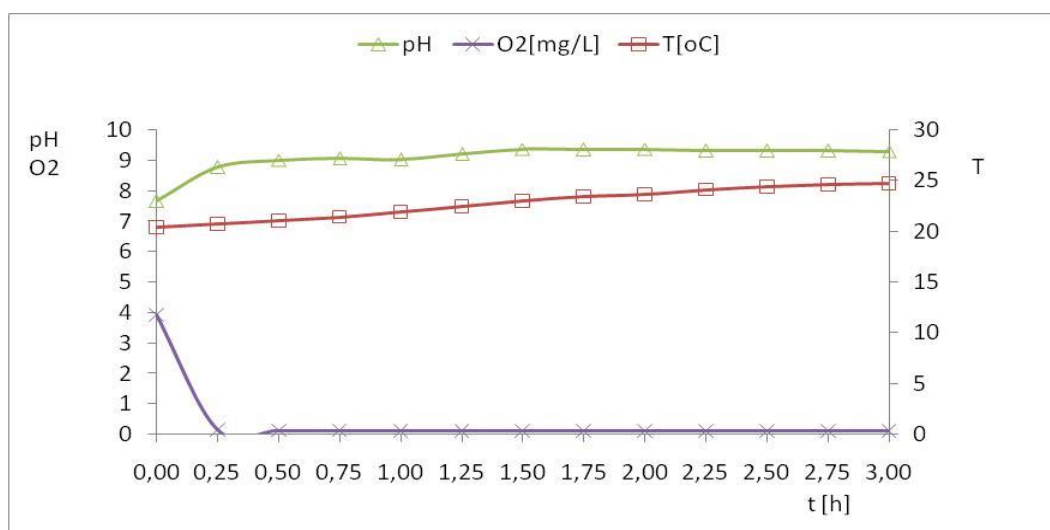
Slika 38. Otopljeni kisik, temperatura i pH tijekom denitrifikacije uz $C/NO_x-N=2$ i $80 \text{ mg NO}_3\text{-N/L}$



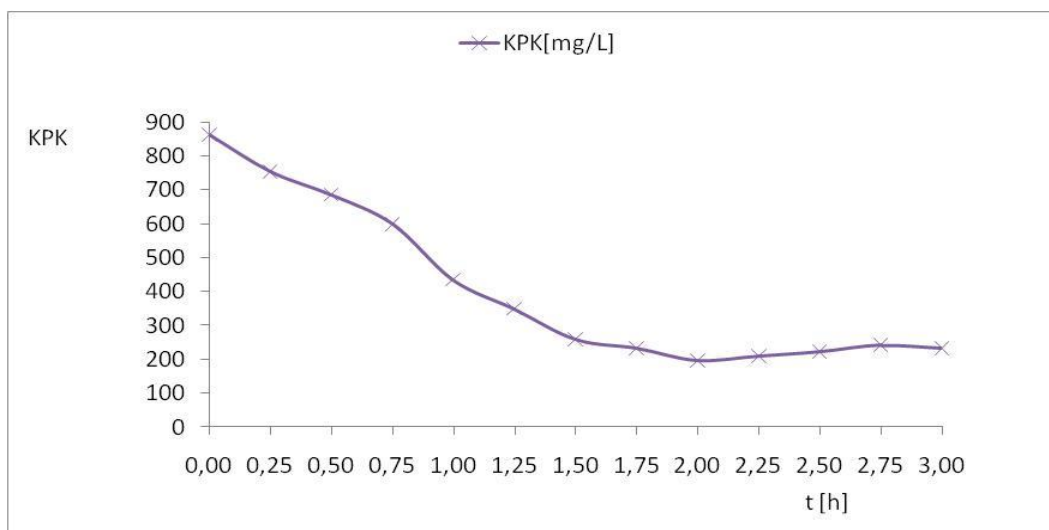
Slika 39. KPK tijekom procesa denitrifikacije uz $C/NO_x-N=3$ i $80 \text{ mg NO}_3\text{-N/L}$



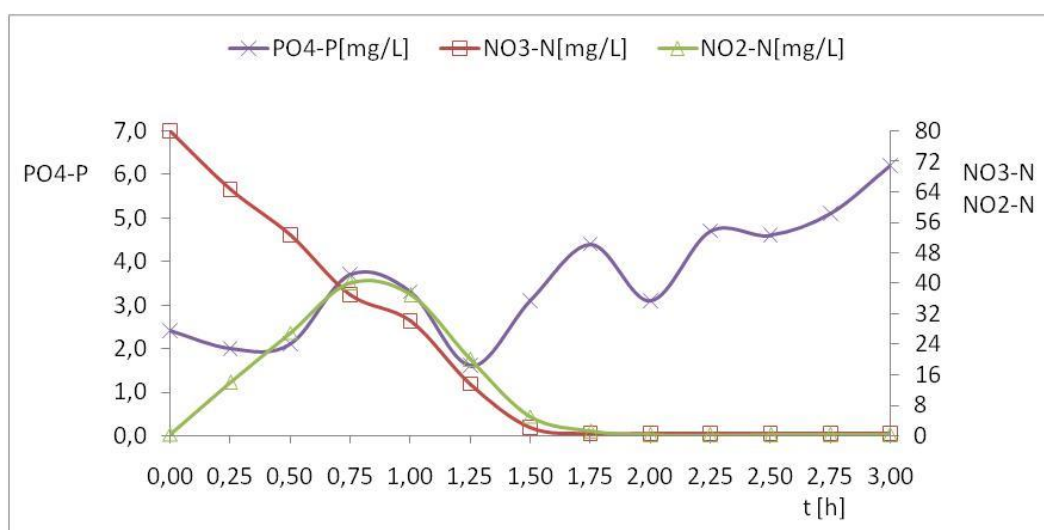
Slika 40. NO₃-N, NO₂-N, PO₄-P tijekom denitrifikacije uz C/NO_x-N=3 i 80 mg NO₃-N/L



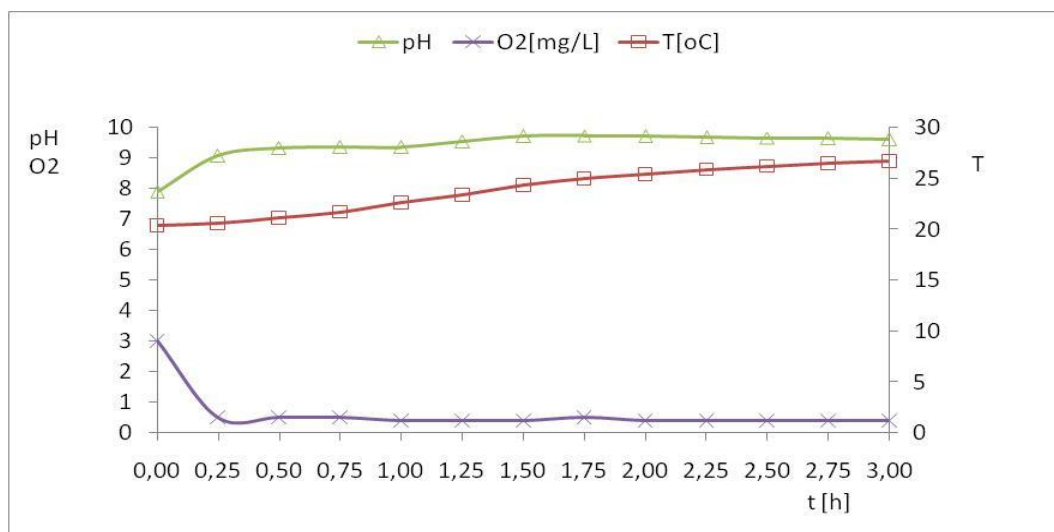
Slika 41. Otopljeni kisik, temperatura i pH tijekom denitrifikacije uz C/NO_x-N=3 i 80 mg NO₃-N/L



Slika 42. KPK tijekom procesa denitrifikacije uz $C/NO_x-N=4$ i $80 \text{ mg } NO_3-N/L$



Slika 43. NO_3-N , NO_2-N , PO_4-P tijekom denitrifikacije uz $C/NO_x-N=4$ i $80 \text{ mg } NO_3-N/L$



Slika 44. Otopljeni kisik, temperatura i pH tijekom denitrifikacije uz $C/NO_x-N=4$ i $80 \text{ mg NO}_3\text{-N/L}$

U rezultatima procesa denitrifikacije (Slike 27-44) krivulje motrenih pokazatelja kakvoće procesa daju dinamiku mikrobnih reakcija što je evidentirano određivanjem KPK, $NO_3\text{-N}$, $NO_2\text{-N}$, $PO_4\text{-P}$, te otopljenog kisika, pH i temperature. Svi pokusi su provedeni u ambijentalnim uvjetima temperature, pri $23,2 \pm 1,8 \text{ }^\circ\text{C}$ (Slike 27-35) i pri $24,2 \pm 3,8 \text{ }^\circ\text{C}$ (Slike 36-44).

Trend potrošnje KPK je pokazatelj mikrobnog procesa koju prati vremenski tijek redukcije $NO_3\text{-N}$, te povećanje pH vrijednosti.

U svim pokusima na početku pokusa $NO_x\text{-N}$ je bio prisutan u obliku $NO_3\text{-N}$.

Stalni kontakt mikrobnog biomase i supstrata je osiguran provođenjem pokusa miješanjem mješane tekućine (ML, eng. *Mixed Liquor*) na magnetskoj mješalici pri 100 o/min , u anoksičnim uvjetima, povoljnima za proces denitrifikacije, pri čemu je koncentracija otopljenog kisika u svim pokusima bila $0,2\text{-}0,5 \text{ mg/L}$.

U pokusima sa $35 \text{ mg NO}_3\text{-N/L}$ (Slike 27, 30 i 33) dodani izvor ugljika u obliku natrijeva acetata u omjeru C/N 2, 3 i 4 je odgovarao početnim vrijednostima KPK 240 mg/L , 307 mg/L i 384 mg/L . U tim pokusima (Slike 27-35) postignuta je 100% denitrifikacija kad je izvor ugljika dodan u omjeru $C/N \geq 3$ (Slike 30-35). Natrijev acetat dodan u omjeru C/N 2 bio je

dovoljan za 73% denitrifikaciju (Slike 27-29). U pokusu denitrifikacije uz izvor ugljika dodan za omjer C/N 4 u obrađenoj vodi nakon pokusa denitrifikacije preostaje KPK, koji je na početku pokusa dodan u suvišku. U tim pokusima (Slike 27-35) redukcijom NO₃-N nastaje do 1 mg NO₂-N, koji se dalje reducira do plinovitog dušika.

U pokusima s većom početnom koncentracijom NO₃-N (80 mg NO₃-N/L), slike 36-44, potpuna denitrifikacija se postiže pri omjeru C/N ≥ 3 (Slike 39-44), kao i kod denitrifikacije 35 mg NO₃-N/L (Slike 30-35). I u ovim pokusima raste pH tijekom denitrifikacije, a otopljeni kisik je 0,2-0,5 mg/L (Slike 38, 41 i 44). Početne vrijednosti KPK su 388 mg/L, 647 mg/L i 862 mg/L za omjere C/N 2, 3 i 4 (Slike 36, 39 i 42). I u ovoj seriji pokusa KPK je dodan u suvišku pri omjeru C/N 4, te je u obrađenoj vodi nakon tog pokusa denitrifikacije preostalo 230 mg KPK/L (Slika 42). U pokusu s omjerom C/N 3 postignuo je smanjenje KPK od 85%, odnosno 73% za C/N 4 (Slike 39 i 42).

Uspoređujući pokuse s većim i manjim početnim NO₃-N (35 mg NO₃-N/L i 80 mg NO₃-N/L), kada je izvor ugljika osiguran u minimalnoj količini da se postiže potpuna denitrifikacija, kod početnih 35 mg NO₃-N/L to je C/N 3 a pri tome brzina denitrifikacije iznosi 47 mg NO_x-N/Lh (Slike 30-32), kod početnih 80 mg NO₃-N/L to je isto C/N 3 a brzina denitrifikacije iznosi 46 mg NO_x-N/Lh (Slike 39-41), dok povećanje omjera C/N (kada je izvor ugljika dodan u suvišku) ima učinak na brzinu denitrifikacije samo za početnih 80 mg NO₃-N/L te pri C/N 4 brzina denitrifikacije iznosi 53 mg NO_x-N/Lh (Slike 42-44).

Za postizanje potpune denitrifikacije bilo je potrebno osigurati omjer C/N 3, iz natrijeva acetat kao izvora ugljika (Slike 30-32 i 39-41).

Vrijednost pH se povećava tijekom denitrifikacije, kao i s povećanjem omjera C/N.

U pokusima denitrifikacije zapažene su fluktuacije u koncentraciji PO₄-P, u rasponu koncentracije 0,6-4,4 mg PO₄-P/L (u pokusima denitrifikacije s 35 mg NO₃-N/L, slike 28, 31 i 34), te u rasponu 1,6-6,2 mg PO₄-P/L u pokusima denitrifikacije s 80 mg NO₃-N/L (Slike 37, 40 i 43).

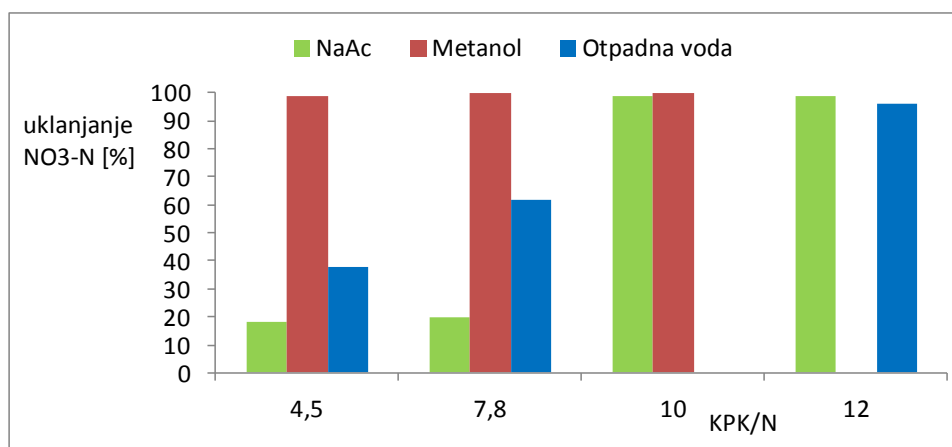
Profil uklanjanja fosfata tijekom denitrifikacije, u anoksičnim uvjetima, je isti u svim pokusima, pri čemu istovremeno uz redukciju NO₃-N se zbiva i redukcija fosfata i smanjenje KPK vrijednosti. Dok ima raspoloživog KPK zbiva se istovremeno smanjenje koncentracije

NO₃-N i PO₄-P, a nakon utroška KPK, zabilježene su blage fluktuacije u koncentraciji PO₄-P u mediju.

4.5.2. Pokusi denitrifikacije – usporedba rezultata uz metanol, NaAc i otpadnu vodu kao izvore ugljika

U literaturi se navode različite brzine denitrifikacije za pojedine izvore ugljika. Zbog toga je potrebno za svaki supstrat i svaki aktivni mulj istražiti denitrifikacijski potencijal. Također je važan omjer C/N kako bi na kraju procesa sav izvor ugljika bio utrošen i obrađena voda zadovoljila zakonom određene zahtjeve. O brzini denitrifikacije ovisi vrijeme zadržavanja u reaktoru, odnosno volumen reaktora (Srinandan i sur., 2012; Güven, 2009; Brian i sur., 2007; Metcalf & Eddy, 2004; Carrera i sur, 2004).

Potencijal različitih izvora ugljika (natrijev acetat, metanol i otpadna voda) je razmotren u procesu biološke denitrifikacije (Slika 45).



Slika 45. Učinak različitog omjera KPK/N iz natrijeva acetata, metanola i otpadne vode na uklanjanje NO₃-N, početne koncentracije 40±5 mg NO₃-N/L

Pokusi denitrifikacije su provedeni pri temperaturi 22,5±0,5 °C i koncentraciji otopljenog kisika manjoj od 0,4 mg/L. Biomasa aktivnog mulja iznosila je 1,3±0,1 g MLSS/L. pH vrijednost na početku pokusa bila je 7,5±0,1. Kako tijekom denitrifikacije dolazi do redukcije nitrata i porasta pH vrijednosti, nakon završetka pokusa raspon pH je 8-9, ovisno o uporabljenom omjeru C/N i izvoru ugljika. Tijekom pokusa miješanjem na magnetnoj mješalici održavan je

stalni kontakt biomase i supstrata, kao i anoksični uvjeti provedbe denitrifikacije. Istražena je denitrifikacija 40 ± 5 mg $\text{NO}_3\text{-N/L}$.

Pokusi denitrifikacije uz NaAc, metanol i otpadnu vodu iz proizvodnje šećera od pranja repe, su provedeni uz omjere KPK/N 4,5, KPK/N 7,8, KPK/N 10 i KPK/N 12 i razmotreni kao usporedni pokusi. Uz NaAc kao izvor ugljika proveden je i pokus pri omjeru KPK/N 20.

Rezultati denitrifikacije uz NaAc kao izvor C pokazali su učinak uklanjanja $\text{NO}_3\text{-N}$ $17 \pm 1\%$ za KPK/N 4,5 i $20 \pm 1,5\%$ za KPK/N 7,8, odnosno preko 95% za $\text{KPK/N} \geq 10$.

Za potpunu denitrifikaciju 40 ± 5 mg $\text{NO}_3\text{-N/L}$ uz natrijev acetat kao izvor ugljika, uz početnu koncentraciju mikrobne biomase $1,3 \pm 0,1$ g MLSS/L od istraženih vrijednosti omjera KPK/N kao dovoljan se pokazao $\text{KPK/N} > 10$.

U istraživanju denitrifikacije uz NaAc učinkovitost procesa se povećava porastom omjera KPK/N. Nepotpuna ili djelomična redukcija $\text{NO}_3\text{-N}$ se može tumačiti nedostatkom donora elektrona, što je zabilježeno uz omjer KPK/N 4,5 i KPK/N 7,8 (Slika 45).

Smatra se da sastav mikrobne biomase, vrsta organskih sastojaka i omjer $\text{KPK/NO}_3\text{-N}$ snažno utječu na redukciju nitrata i utrošak sastojaka sa ugljikom. Također dio acetata može se pohraniti unutar stanica mikroorganizama aktivnog mulja kao rezervni materijal (Güven, 2009). Proces denitrifikacije može pratiti nakupljanje $\text{NO}_2\text{-N}$, što se može povezati sa neuravnoteženom aktivnošću nitrat i nitrit reduktaze, inhibicijom nitrit reduktaze s kisikom, nitratom ili nitritom, te visokim KPK/N omjerom (Martienssen i Schöps, 1999).

Uz metanol kao izvor ugljika pri svim ispitivanim omjerima KPK/N (KPK/N 4,5; 7,8 i 10) postignuto je preko 99% uklanjanje $\text{NO}_3\text{-N}$.

Metanol je poznat izvor ugljika za denitrifikaciju jer je jeftin i dovodi do manje proizvodnje aktivnog mulja. Metanol ima niski anoksični prinos biomase (0,40 g biomase kao KPK/g MeOH kao KPK) pa se više dostupnog metanola koristi za redukciju nitrata i proizvodnju energije nego na rast biomase (Brian i sur., 2007). Prema dobivenim rezultatima denitrifikacije metanol je povoljan izvor C za denitrifikaciju, i pri svim istraženim omjerima KPK/N uklanja se preko 99% $\text{NO}_3\text{-N}$ i preko 70 % KPK (Slika 45).

Otpadna voda kao izvor ugljika je povećanjem omjera KPK/N doprinosila boljoj denitrifikaciji, uz učinak uklanjanja $\text{NO}_3\text{-N}$ od 38% pri KPK/N 4,5; 60% pri omjeru KPK/N 7,8 i 96% pri KPK/N 12 (Slika 45). U pokusu denitrifikacije korištena je otpadna voda karakteristika KPK 953-1000 mg/L, pH 6,5-7, $\text{NH}_4\text{-N}$ 10 mg/L. Učinkovitost uklanjanja $\text{NO}_3\text{-N}$ uz otpadnu vodu kao izvor ugljika raste sa porastom omjera KPK/N. Ti podaci su očekivani budući da se sa povećanjem

omjera KPK/N povećava i količina biorazgradive frakcije KPK koja se kao lako razgradiva komponenta prva koristi za denitrifikaciju. Nakon potrošnje lako razgradivog KPK iz otpadne vode i kratke prilagodbe troše se složeniji sastojci sa ugljikom prisutni u otpadnoj vodi. Može se vidjeti da je za uklanjanje $\text{NO}_3\text{-N}$ uz otpadnu vodu kao izvor ugljika potrebno osigurati omjer KPK/N 12 (Slika 45).

Iz dobivenih rezultata može se vidjeti da će učinkovitost procesa denitrifikacije ovisiti o vrsti i količini izvora ugljika. Kao izvor ugljika za denitrifikaciju mogu se koristiti nusprodukti i otpad iz drugih industrijskih procesa poput otpadne vode koja ima visoki omjer KPK/N, primjerice otpadne vode iz mljekarske industrije, proizvodnje sladoleda i šećera, sokova, zaslađivača. Potencijal korištenja pojedinog izvora ugljika za denitrifikaciju ovisi o biorazgradivosti, a biorazgradivost otpadne vode općenito je povezana s biorazgradivom frakcijom KPK (Güven, 2009; Blackburne i sur., 2008; Kim i sur., 2007; Carrera i sur., 2004; Knowles, 1982).

4.6. Pokusi nitrifikacije sa predenitrifikacijom

Predenitrifikacija je proces koji se odvija u sustavu sa jednim muljem (eng. single sludge), sastoji se od anoksične i aerobne faze, u kojem se reciklira nitrificirani efluent iz aerobne u anoksičnu fazu. U anoksičnom stupnju, heterotrofni mikroorganizmi uklanjaju N spojeve preko denitrifikacije korištenjem organskih sastojaka kao izvora ugljika i energije iz ulazne otpadne vode (Kim i sur., 2009). U aerobnom stupnju $\text{NH}_4\text{-N}$ je nitrificiran u $\text{NO}_3\text{-N}$ ili $\text{NO}_2\text{-N}$ pomoću autotrofnih nitrificirajućih bakterija, i eventualno preostali organski sastojci nakon anoksičnog stupnja se oksidiraju pomoću heterotrofnih mikroorganizama.

U procesu nitrifikacije sa predenitrifikacijom ovisno o kakvoći ulazne vode, omjeru KPK/N, opterećenju organskim sastojcima i dušikovim spojevima i aktivnosti mikrobne kulture definira se potrebno vrijeme anoksičnog i aerobnog procesa.

Procesi nitrifikacije sa predenitrifikacijom su provedeni sa ciljem da se izbjegne dodavanje vanjskog izvora ugljika u procesu uklanjanja dušika.

Nitrifikacija sa predenitrifikacijom je provedena uz $2 \pm 0,1$ g MLSS/L. Ulazna sintetska otpadna voda je dovođena u denitrifikacijski reaktor impulsnom crpkom, a koji je opremljen mehaničkom mješalicom. U denitrifikacijskom reaktoru se provodila denitrifikacija $\text{NO}_x\text{-N}$ uz KPK iz ulazne otpadne vode koji je osiguran dodatkom natrijeva acetata prema izračunu a za omjer KPK/N 1,4 – 5,9, kao odabrani omjeri. Pokusi su napravljeni uz $\text{NH}_4\text{-N}$ 80 mg/L u ulazu. Peristaltična crpka je radila povrat mulja iz sekundarnog taložnika u denitrifikacijski reaktor.

U nitrifikacijskom reaktoru u aerobnim uvjetima provodila se nitrifikacija, a izlaz iz nitrifikacijskog reaktora impulsnom crpkom se odvodio u denitrifikacijski reaktor. Denitrifikacija je trajala 2 sata, a nitrifikacija 4 sata (vrijeme odabrano na temelju ranije učinjenih pokusa nitrifikacije i denitrifikacije). U tablici 8 su dani rezultati nakon 10. izmjene volumena reaktora. Cijelo vrijeme pokusa je određivana koncentracija otopljenog kisika, temperatura i pH u oba reaktora. Biokemijska zbijanja u procesima nitrifikacije i denitrifikacije su motrena određivanjem $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ i KPK. Interna reciklacija je iznosila 1Q.

Tablica 8. Rezultati procesa nitrifikacije sa prednitrifikacijom

	Pokusi - (I)	Pokusi - (II)	Pokusi - (III)
KPK, mg/L	473±5	292±7	114±2
KPK/N	5,9	3,7	1,4
početna konc. mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$	80±4	80±1,4	80±2
početna konc. mg $\text{NO}_3\text{-N/L}$	0,7-0,8	0,2-0,5	0,5-0,6
početna konc. mg $\text{NO}_2\text{-N/L}$	0,1	0,2	0,1
$t_{\text{anoksično}}$, sati, iskustveno odabrano	2	2	2
t_{aerobno} , sati, iskustveno odabrano	4	4	4
$\text{NH}_4\text{-N}$ ulaz u anoks 10. izmjena, mg/L	41±2	40±4	42±1
$\text{NH}_4\text{-N}$ ulaz u aerobni 10. izmjena, mg/L	40±1	38±2	39,7±1,7
$\text{NH}_4\text{-N}$ izlaz iz aerobnog 10. izmjena, mg/L	13±2	0	0
$\text{NO}_x\text{-N}$ ulaz u anoks, mg/L	13,5±1,5	17±2	24±1,5
$\text{NO}_x\text{-N}$ ulaz u aerobni, mg/L	0	0	9,4±0,35
$\text{NO}_x\text{-N}$ izlaz iz aerobnog, mg/L	27±1,4	36±2	48±1
$\text{NO}_3\text{-N}$ ulaz u anoks, mg/L	8±2	11±1	16±2
$\text{NO}_3\text{-N}$ ulaz u aerobni, mg/L	0	0	5±0,2
$\text{NO}_3\text{-N}$ izlaz iz aerobnog, mg/L	17,1±0,2	23±2	28±2
$\text{NO}_2\text{-N}$ ulaz u anoks, mg/L	5±1	6±0,5	8±1
$\text{NO}_2\text{-N}$ ulaz u aerobni, mg/L	0	0	4,4±0,5
$\text{NO}_2\text{-N}$ izlaz iz aerobnog, mg/L	10±0,4	12±1	20±1
KPK ulaz u anoks, mg/L	242±1	146±4	60±3
KPK ulaz u aerobni, mg/L	156±7	70±2	0
KPK izlaz iz aerobnog, mg/L	17±6	0	0

Pokusi nitrifikacije sa prednitrifikacijom, anoksično - aerobni proces u kojem se nitrat dovodi u anoksični reaktor sa povratom mulja i dovođenjem mješane tekućine iz aerobne zone. Elektron donori su osigurani iz ulazne otpadne vode koja se dovodi u anoksični reaktor.

Ključni čimbenici za dizajn procesa a koji imaju učinka na uklanjanje N su: vrijeme trajanja anoksične zone, koncentracija mikrobne biomase (MLSS), brzina interne reciklacije i povrata mulja, koncentracija ulazne biorazgradive tvari (ulazni KPK), prisustvo frakcije lakorazgradivih organskih sastojaka, temperatura. Ulazni lakorazgradivi KPK ima značajni učinak na brzinu denitrifikacije u anoksičnom reaktoru (Pan i sur., 2012; Srinandan i sur., 2012; Güven, 2009). Rezultati nitrifikacije sa predenitrifikacijom (Tablica 8) pokazuju da uz odabrani omjer KPK/N 1,4 nije bilo dovoljno organskih sastojaka u anoksičnom reaktoru za denitrifikaciju, pa se $\text{NO}_x\text{-N}$ nakupljao u aerobnim uvjetima, što je rezultiralo nakupljanjem $\text{NO}_x\text{-N}$ u izlazu. U aerobnom reaktoru postignuta je 100% oksidacija $\text{NH}_4\text{-N}$.

Pri omjeru KPK/N 5,9 organski sastojci su dodani u suvišku, provedena je potpuna redukcija $\text{NO}_x\text{-N}$ u anoksičnom reaktoru, ali je preostali KPK dospio u aerobni reaktor gdje se do kraja oksidirao, što je rezultiralo nepotpunom nitrifikacijom, kroz odabrano vrijeme zadržavanja u aerobnom reaktoru.

Potpuna oksidacija $\text{NH}_4\text{-N}$ kao i utrošak KPK za redukciju $\text{NO}_x\text{-N}$ je postignuto uz odabrani omjer KPK/N 3,7. Pri tom omjeru KPK/N kakvoća izlaza nije zadovoljavala količinom $\text{NO}_x\text{-N}$.

4.7. Pokusi parcijalne nitrifikacije

U procesu nitrifikacije, u aerobnim uvjetima $\text{NH}_4\text{-N}$ se prevodi u $\text{NO}_3\text{-N}$ preko $\text{NO}_2\text{-N}$, a u denitrifikaciji u anoksičnim uvjetima $\text{NO}_3\text{-N}$ se preko $\text{NO}_2\text{-N}$ reducira do plinovitog dušika. Kako je $\text{NO}_2\text{-N}$ intermedijer u procesima nitrifikacije i denitrifikacije čini se nepotrebnim oksidacija $\text{NH}_4\text{-N}$ do $\text{NO}_3\text{-N}$, nego do $\text{NO}_2\text{-N}$. U inženjerskom smislu provođenje procesa parcijalne nitrifikacije je od interesa zbog smanjenja troškova u aeraciji i dodavanju vanjskog izvora ugljika.

U obradi otpadne vode visokog opterećenja sa $\text{NH}_4\text{-N}$ i/ili niskog omjera KPK/N odnosno malog opterećenja sa organskim sastojcima potrebnim za proces denitrifikacije provodi se parcijalna nitrifikacija (oksidacija $\text{NH}_4\text{-N}$ do $\text{NO}_2\text{-N}$, nitritacija).

Stabilanom procesu nitritacije s aktivnim muljem pogoduju čimbenici (Ward i sur., 2011; Sinha i Annachhatre, 2007; Antileo i sur., 2007; Sinha i Annachhatre, 2006; Schmidt i sur., 2003; Garrido i sur., 1997):

(I) ispiranje-inhibicija-limitacija nitrit oksidirajućih vrsta i selektivno obogaćivanje amonijak oksidirajućim vrstama (AOB>NOB); u kontinuiranom procesu pri SRT koji je manje kritičan za

nitrit oksidirajuće vrste a više za amonijak oksidirajuće vrste. Takve situacije se zbivaju pri višoj temperaturi ($>20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $30\text{-}40\text{ }^{\circ}\text{C}$), niskoj koncentraciji otopljenog kisika pri čemu je specifična brzina rasta amonijak oksidirajućih vrsta veća

(II) diskontinuirani procesi uz nakupljanje nitrita – Prekid aeracije prije ili pri završetku oksidacije amonijaka u procesu nitritacije se sugerira kao ključni čimbenik nitritacije

(III) niska koncentracija otopljenog kisika ($0,3\text{-}0,5\text{ mg O}_2/\text{L}$) – Amonijak oksidirajuće vrste nadvladaju nitrit oksidirajuće vrste pri niskoj koncentraciji otopljenog kisika. AOB imaju veći afinitet za kisik od NOB, što rezultira u nitritaciji

(IV) inhibicija sa slobodnim amonijakom i nitritom – pH u rasponu $7,5\text{-}8,0$ ($\text{pH}>8,0$, pH oko $8,5$) – viši pH pomiče ravnotežu prema slobodnom amonijaku koji je kompetitivni inhibitor za aktivnost nitrit oksidaza smještenih na staničnoj membrani NOB, no pri $10\text{ mg NH}_3\text{-N/L}$ započinje inhibicija nitritacije

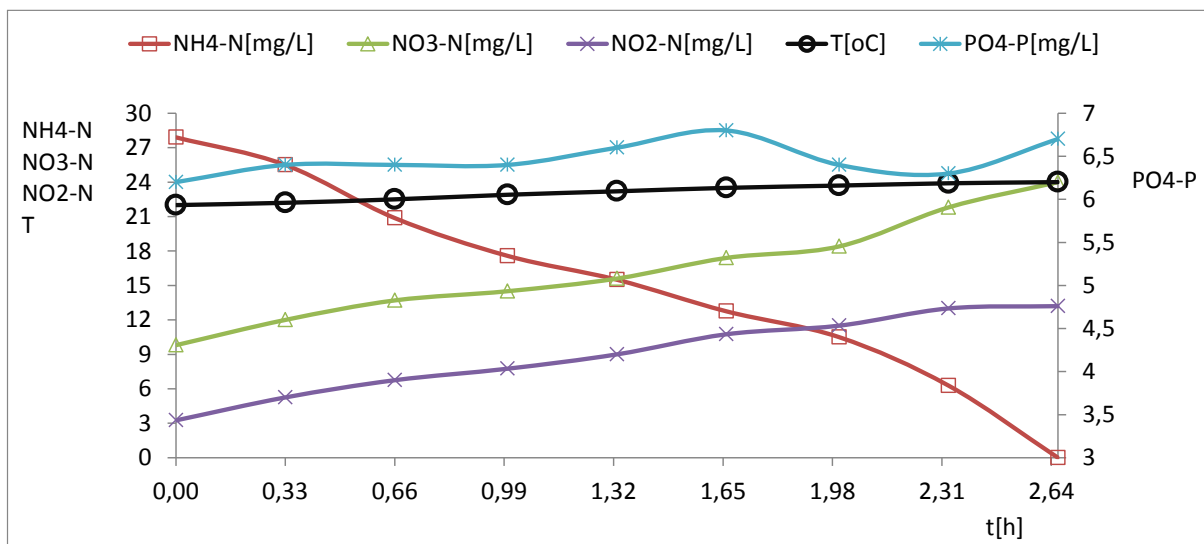
(V) viša temperatura – pogoduje aktivnosti amonijak oksidirajućih vrsta

Da bi se poboljšala izvedba uklanjanja dušika na sustavima za obradu otpadnih voda od interesa je razvijati i primjeniti procese koji bi riješili probleme povezane sa potrošnjom energije i učinkovitosti rada sustava. U provođenju parcijalne nitrifikacije najsloženije je održavanje dugotrajne stabilnosti akumulacije $\text{NO}_2\text{-N}$.

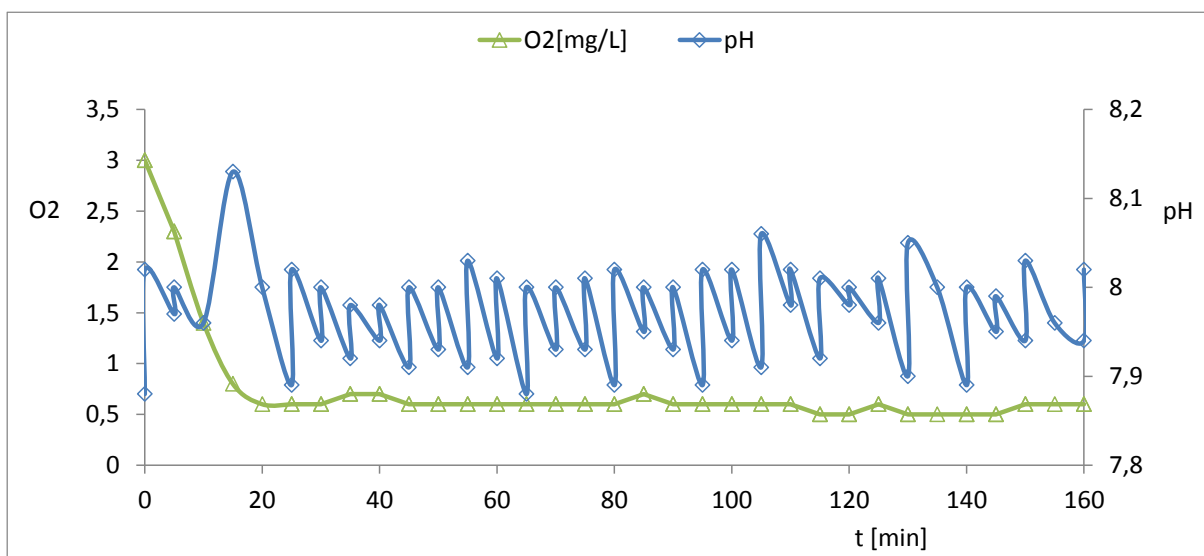
Parcijalna nitrifikacija je provedena pri odabranim procesnim čimbenicima $\text{pH } 8,0$ i $\text{DO}<1\text{ mg/L}$ i temperaturi $21\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Karakteristične promjene motrenih pokazatelja kakvoće tijekom parcijalne nitrifikacije provedene pri uvjetima $\text{DO}<1\text{ mg/L}$ i $\text{pH } 8,0$:

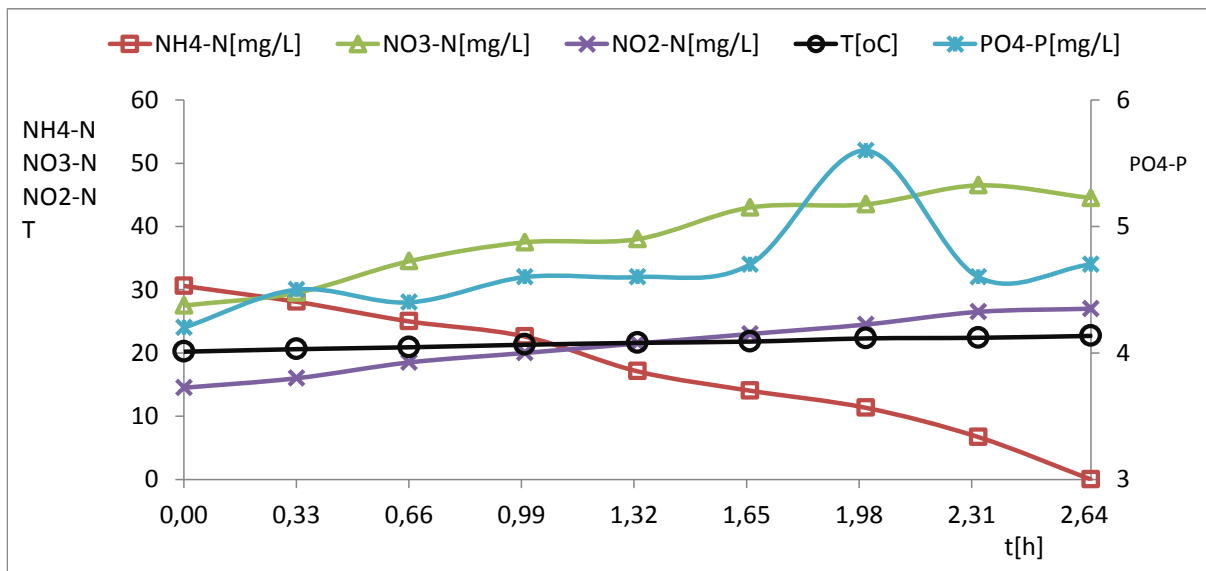
- za početnih $30\text{ mg NH}_4\text{-N/L}$, prikazane su slikama 46-49
- za početnih $100\text{ mg NH}_4\text{-N/L}$, prikazane su slikama 50 i 51
- za početnih $100\text{ mg NH}_4\text{-N/L}$ uz dodatak natrijeva acetata pri omjeru C/N 1, prikazane su slikama 52 i 53
- za početnih $100\text{ mg NH}_4\text{-N/L}$ uz dodatak natrijeva acetata pri omjeru C/N 0,5 prikazane su slikama 54 i 55



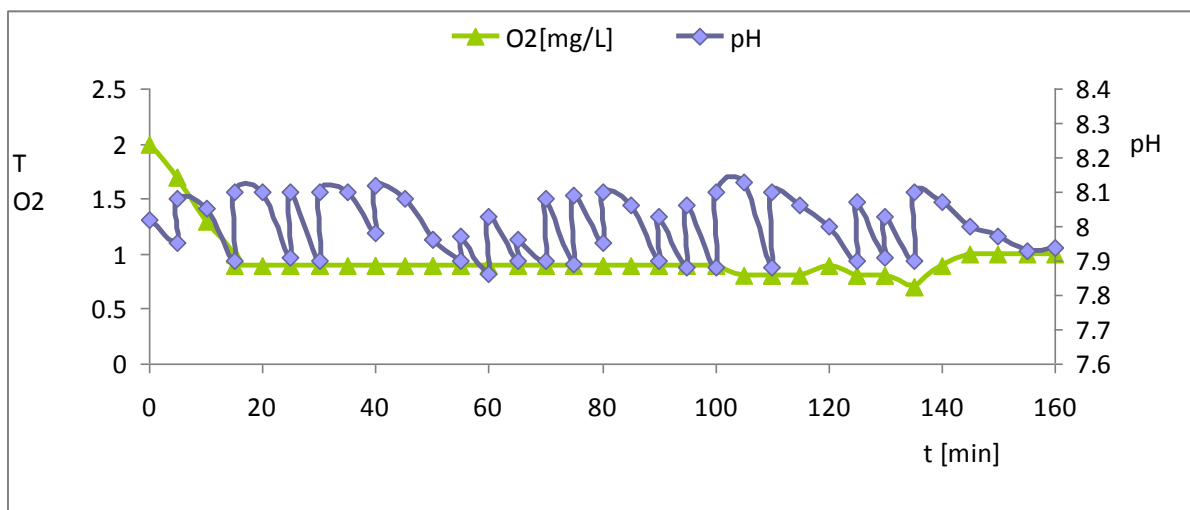
Slika 46. $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ i temperatura tijekom parcijalne nitrifikacije 28 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$, pri $\text{DO} < 1$ mg/L i pH 8,0



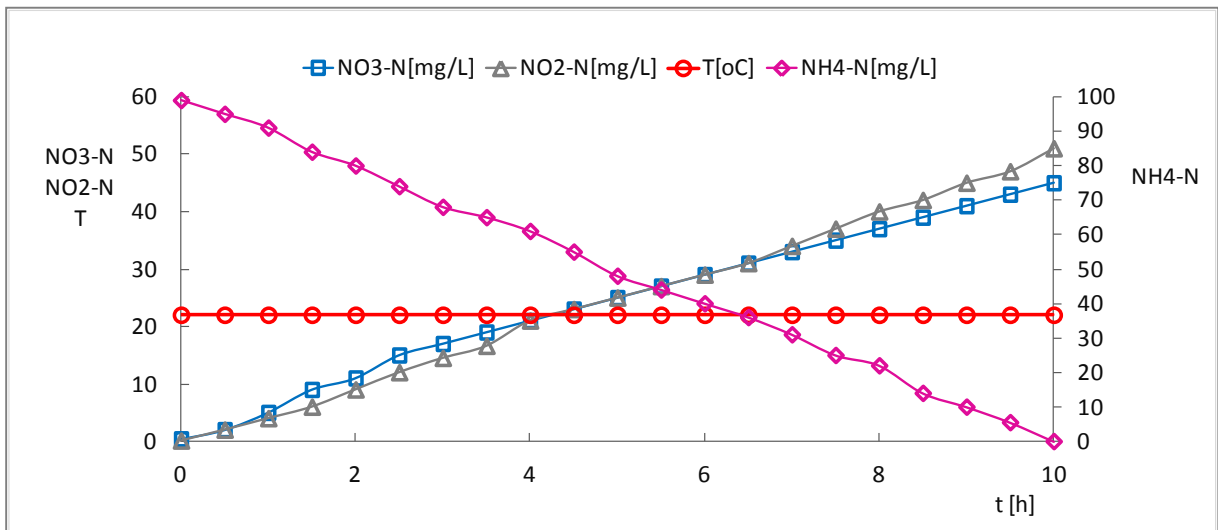
Slika 47. Otopljeni kisik i pH tijekom parcijalne nitrifikacije 28 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$, pri $\text{DO} < 1$ mg/L i pH 8,0



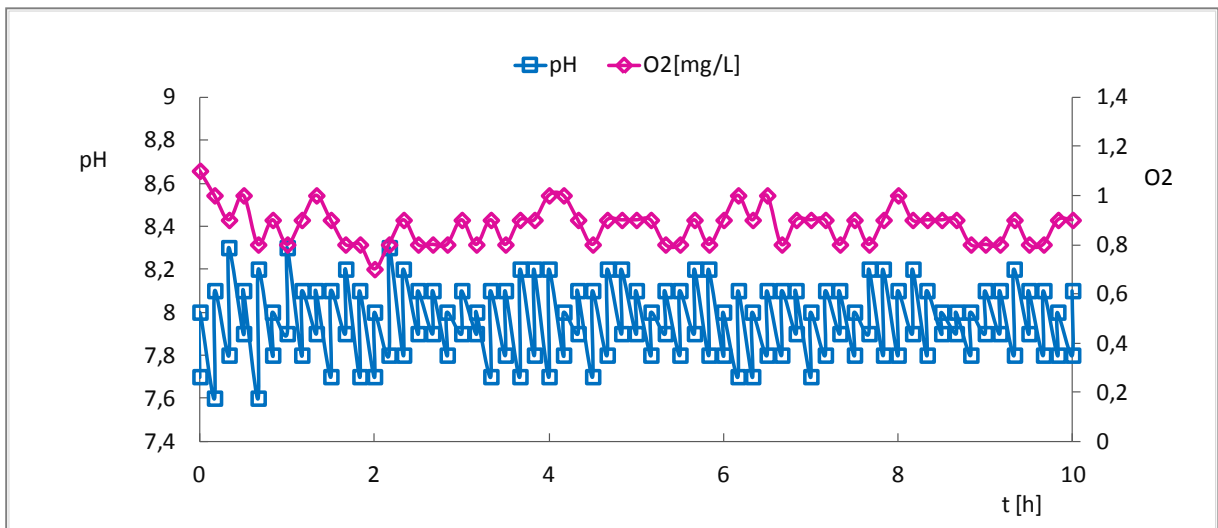
Slika 48. NH₄-N, NO₃-N, NO₂-N, PO₄-P i temperatura tijekom parcijalne nitrifikacije 30 mg NH₄-N/L, pri DO<1 mg/L i pH 8,0



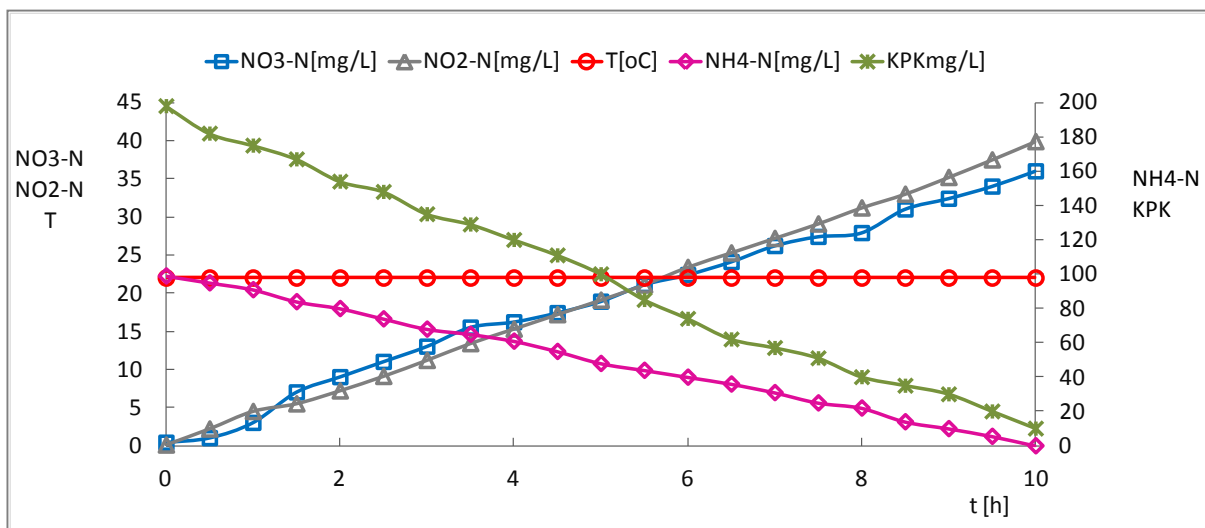
Slika 49. Otopljeni kisik i pH tijekom parcijalne nitrifikacije 30 mg NH₄-N/L, pri DO<1 mg/L i pH 8,0



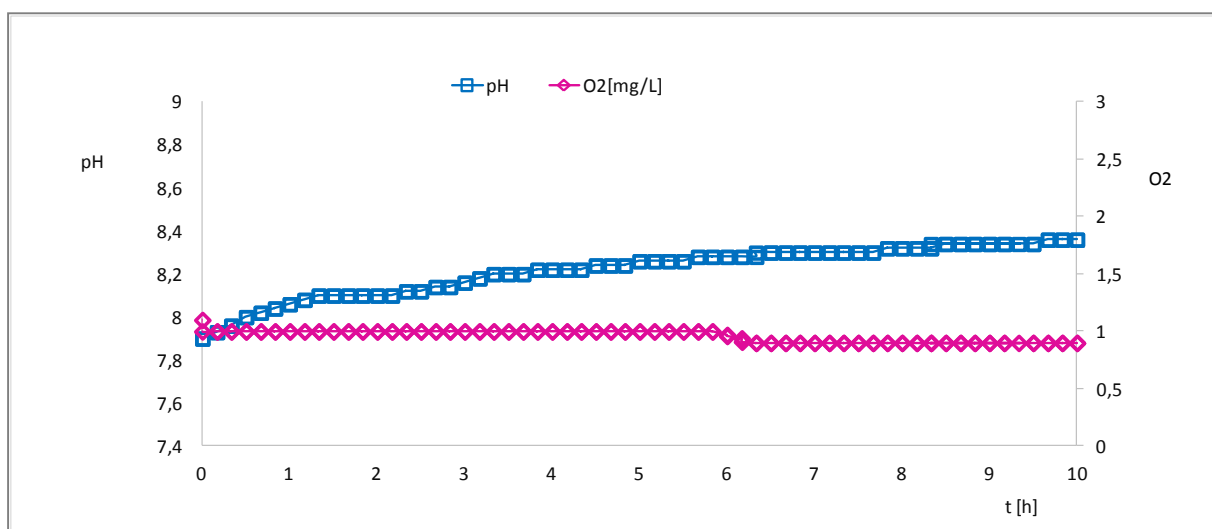
Slika 50. NH₄-N, NO₃-N, NO₂-N i temperatura tijekom parcijalne nitrifikacije 100 mg NH₄-N/L, pri DO<1 mg/L i pH 8,0



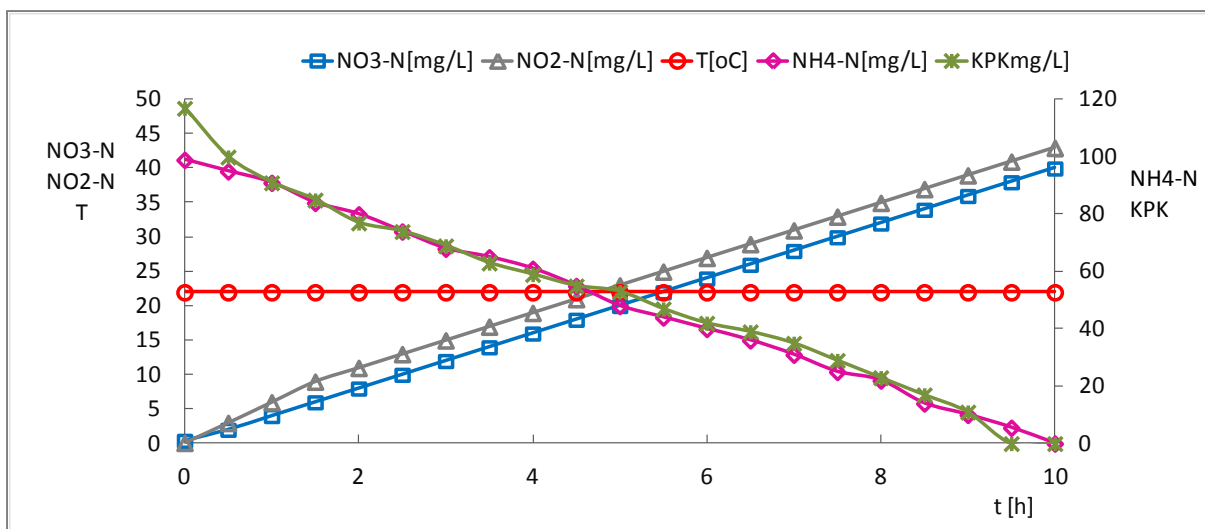
Slika 51. pH i otopljeni kisik tijekom parcijalne nitrifikacije 100 mg NH₄-N/L, pri DO<1 mg/L i pH 8,0



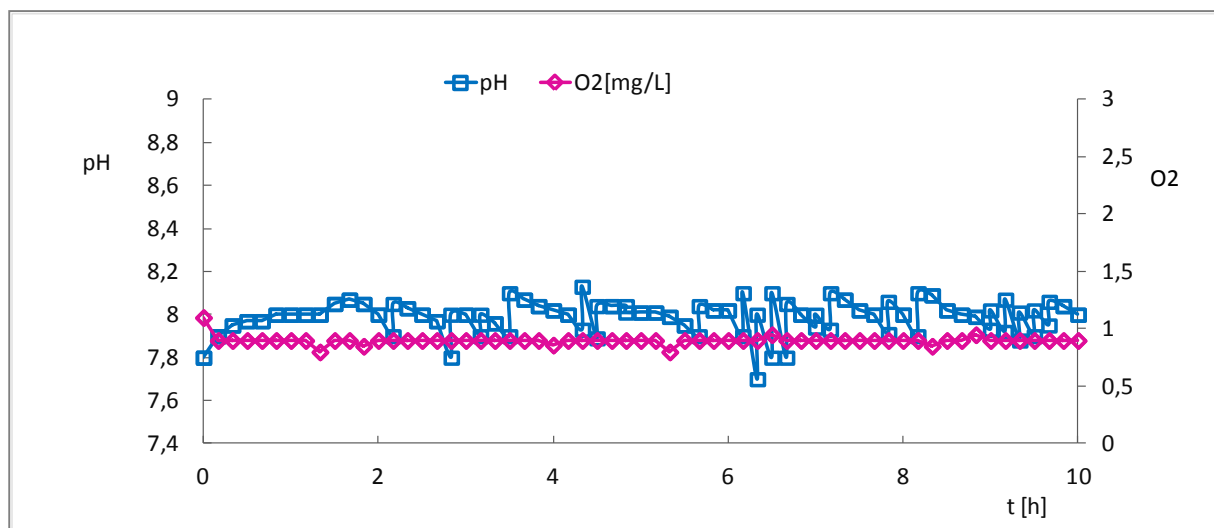
Slika 52. NH₄-N, NO₃-N, NO₂-N, KPK i temperatura tijekom parcijalne nitrifikacije 100 mg NH₄-N/L, uz C/N=1 iz natrijeva acetata kao izvora ugljika, pri DO<1 mg/L i pH 8,0



Slika 53. pH i otopljeni kisik tijekom parcijalne nitrifikacije 100 mg NH₄-N/L, uz C/N=1 iz natrijeva acetata kao izvora ugljika, pri DO<1 mg/L i pH 8,0



Slika 54. NH₄-N, NO₃-N, NO₂-N, KPK i temperatura tijekom parcijalne nitrifikacije 100 mg NH₄-N/L, uz C/N=0,5 iz natrijeva acetata kao izvora ugljika, pri DO<1 mg/L i pH 8,0



Slika 55. pH i otopljeni kisik tijekom parcijalne nitrifikacije 100 mg NH₄-N/L, uz C/N=0,5 iz natrijeva acetata kao izvora ugljika, pri DO<1 mg/L i pH 8,0

Parcijalna nitrifikacija 30 mg NH₄-N/L je rezultirala s nakupljanjem NO₃-N i NO₂-N, te je na kraju pokusa u NO_x-N udio NO₃-N/NO₂-N 1,4. Pokus je trajao 2,64 sata pri čemu se oksidacijom NH₄-N nakupljaju NO₃-N i NO₂-N podjednakom brzinom. Provedena je 100% oksidacija NH₄-N. Oksidacijom je NH₄-N preveden u 38,5±2,5% NO₂-N i 53±2% NO₃-N (Slike 46-49).

U pokusu uz početnu koncentraciju 100 mg NH₄-N/L, sav NH₄-N je oksidiran tijekom 10 sati i preveden u 50 mg NO₂-N/L i 42 mg NO₃-N/L (Slike 50 i 51).

Korekcija pH u pokusima bez dodanog vanjskog izvora ugljika je bila potrebna kroz cijeli pokus.

Iz razloga simuliranja kakvoće otpadne vode malog omjera KPK/N provedeni su pokusi parcijalne nitrifikacije uz dodan natrijev acetat za omjer C/N 1 i C/N 0,5.

U pokusu parcijalne nitrifikacije 100 mg NH₄-N/L uz C/N 1 ostvaren dodatkom natrijeva acetata, je rezultirao početnim KPK 198 mg/L. Tijekom 10 sati sav NH₄-N je oksidiran i preveden u 36 mg NO₃-N/L i 39,9 mg NO₂-N/L. Određen je gubitak N od 24,1% (Slike 52 i 53).

Parcijalna nitrifikacija 100 mg NH₄-N/L uz C/N 0,5 ostvaren dodatkom natrijeva acetata, je imala početni KPK 117 mg/L. NH₄-N je oksidiran tijekom 10 sati i preveden u 40 mg NO₃-N/L i 43 mg NO₂-N/L. Određen je gubitak N od 17% (Slike 54 i 55).

Gubitak N od 17% uz C/N 0,5 odnosno 24% uz C/N 1 ukazuje na odvijanje istovremene nitrifikacije i denitrifikacije, a temelj su činili uvjeti provođenja procesa (Guo i sur., 2013; Liu i sur., 2010; Third i sur., 2003; Yoo i sur., 1999; Helmer i Kunst, 1998; Garrido i sur., 1997).

Diskontinuirani pokusi su pokazali da je moguće pri odabranim uvjetima postići oksidaciju NH₄-N u NO₂-N, a u literaturi se navodi da je teško održati taj proces dugotrajano stabilnim.

4.8. Pokusi istovremene nitrifikacije i denitrifikacije

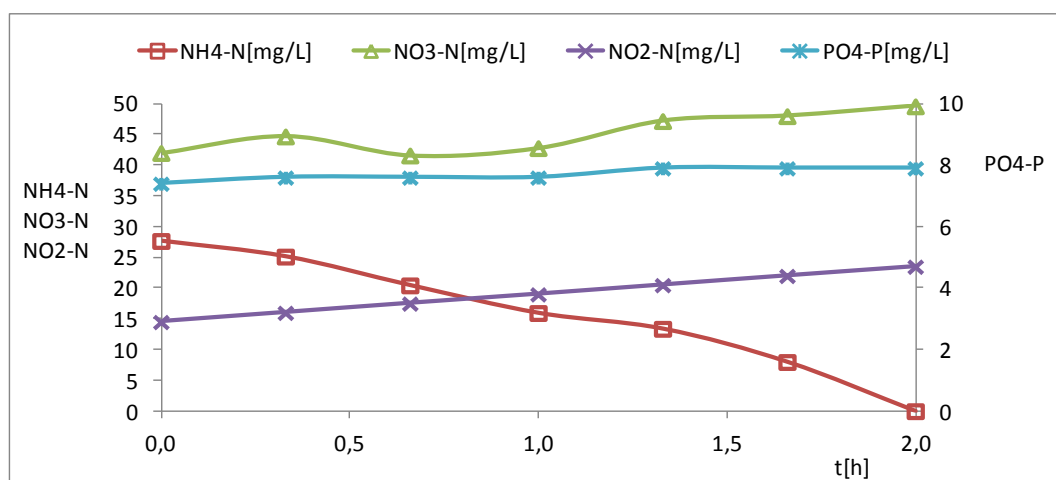
Istovremena nitrifikacija i denitrifikacija znači provođenje nitrifikacije i denitrifikacije u istom reaktoru u isto vrijeme, pri uvjetima povoljnima za nitrifikante i denitrifikante. Ti uvjeti su DO<1 mg/L pri kojima mikrobna kultura može koristiti ili unutarstanično pohranjene rezervne tvari kao izvor ugljika ili biološki razgradiv KPK iz otpadne vode. Ovisno o C/N omjeru i aktivnosti mikrobne kulture, SND se zbiva i pri nižim omjerima C/N. Istovremena nitrifikacija i denitrifikacija se može provoditi i pri DO>2 mg/L i taj proces se naziva aerobna

denitrifikacija (Guo i sur., 2013; Liu i sur., 2010; Chiu i sur., 2007; Daigger i sur., 2007; Metcalf & Eddy, 2004; Third i sur., 2003; Yoo i sur., 1999; Munch i sur., 1996).

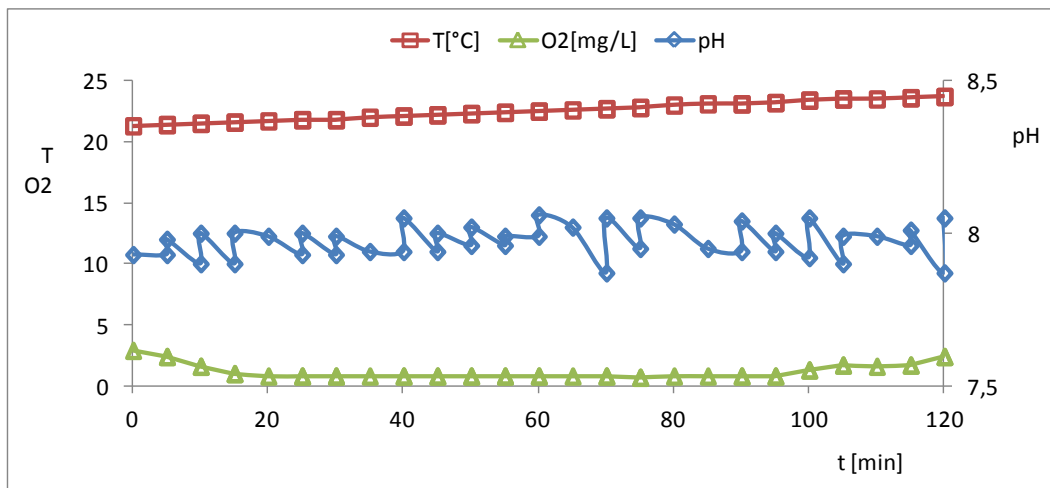
Istovremena nitrifikacija i denitrifikacija pri $DO < 1$ mg/L istražena je bez dodatka izvora ugljika (Slike 56 i 57) i uz dodatak izvora ugljika pri omjeru C/N 1 (Slike 58 i 59) za početnu koncentraciju 30 mg NH_4-N/L .

Također kako se istovremena nitrifikacija i denitrifikacija može zbivati pri $DO > 2$ mg/L, aerobna denitrifikacija je istražena za početnih 30 mg NH_4-N/L uz dodatak izvora ugljika iz natrijeva acetata pri C/N 1 i $DO > 2$ mg/L (Slike 60 i 61).

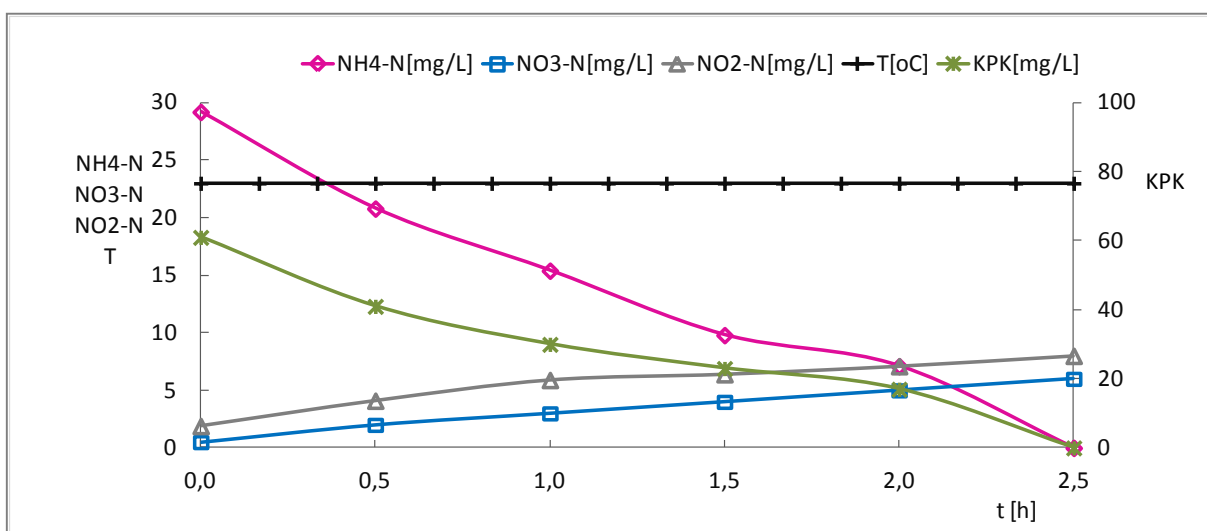
Karakteristične promjene motrenih pokazatelja kakvoće tijekom simultane nitrifikacije i denitrifikacije, uz korištenje endogenih izvora ugljika prikazane su slikama 56 i 57, a uz dodani vanjski izvor ugljika u obliku natrijeva acetata uz omjer C/N 1, pri $DO < 1$ mg/L slikama 58 i 59, i pri $DO > 2$ mg/L slikama 60 i 61.



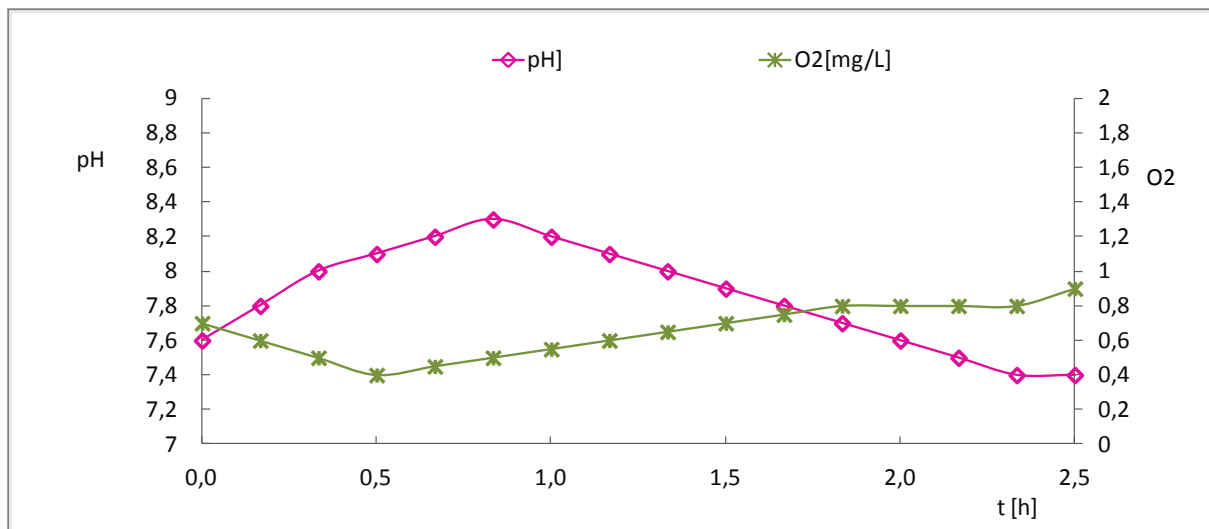
Slika 56. NH_4-N , NO_3-N , NO_2-N i PO_4-P tijekom istovremene nitrifikacije i denitrifikacije uz endogeni izvor ugljika, pri $DO < 1$ mg/L i pH 8,0



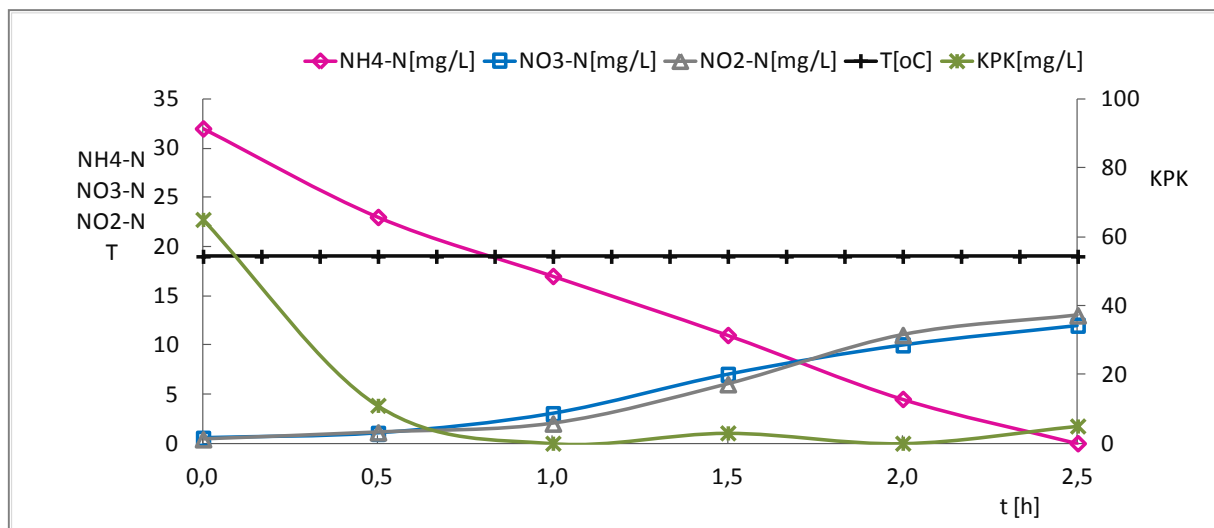
Slika 57. Otopljeni kisik, pH i temperatura tijekom istovremene nitrifikacije i denitrifikacije uz endogeni izvor ugljika, pri $DO < 1$ mg/L i pH 8,0



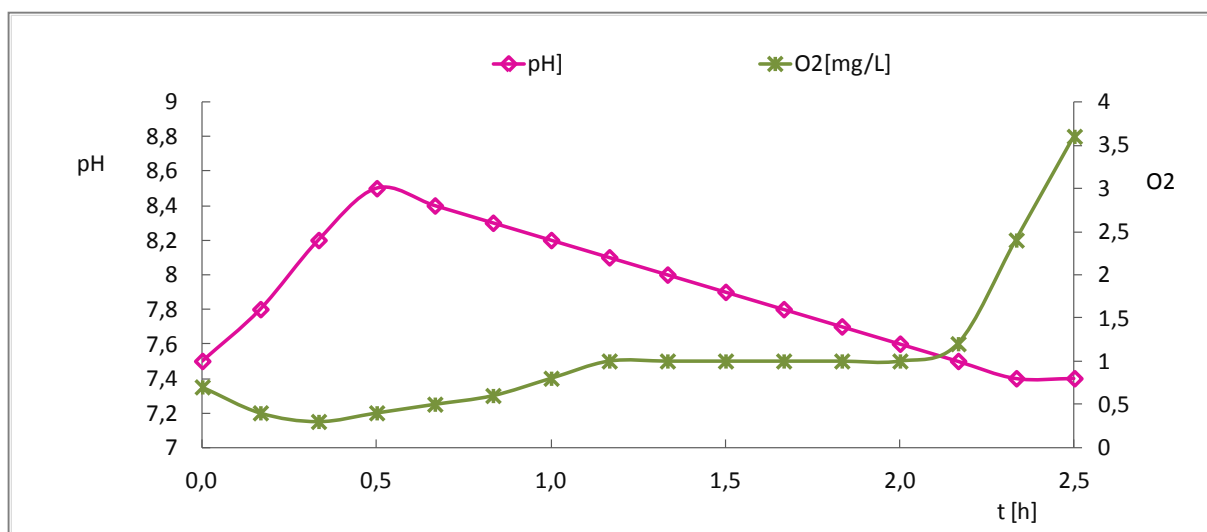
Slika 58. KPK, NH_4-N , NO_3-N , NO_2-N i temperatura tijekom procesa istovremene nitrifikacije i denitrifikacije, pri $DO < 1$ mg/L i C/N 1



Slika 59. DO i pH tijekom procesa istovremene nitrifikacije i denitrifikacije, pri $DO < 1$ mg/L i C/N 1



Slika 60. KPK, NH₄-N, NO₃-N, NO₂-N i temperatura tijekom procesa istovremene nitrifikacije i denitrifikacije, pri $DO > 2$ mg/L i C/N 1



Slika 61. DO i pH tijekom procesa istovremene nitrifikacije i denitrifikacije, pri $DO > 2 \text{ mg/L}$ i $C/N = 1$

U provedenim diskontinuiranim pokusima zapažen je gubitak N i u uvjetima manje i veće količine DO u reaktoru (anoksični i aerobni uvjeti), kao i uz dodani i bez vanjskog izvora ugljika. To se pripisuje aktivnoj mikrobnj kulturi i formiranju mikrobnih nakupina i gradijentu kisika unutar flokule čime se ostvaruju uvjeti pogodni za procese denitrifikacije i nitrifikacije u istim uvjetima, i provođenju aerobne denitrifikacije. Istovremena nitrifikacija i denitrifikacija se može provoditi u aerobnim uvjetima pomoću aerobnih denitrifikanata, pri čemu je manji ili izostaje udio anoksičnog središnjeg dijela flokule.

U pokusima uz korištenje endogenog izvora ugljika uz stalnu korekciju pH provedena je SND koja je rezultirala gubitkom N od 40% (Slike 56 i 57). Tijekom procesa $27,7 \text{ mg NH}_4\text{-N/L}$ je prevedeno u $7,6 \text{ mg NO}_3\text{-N/L}$ (od početnih 42 mg/L na kraju pokusa na $49,6 \text{ mg NO}_3\text{-N/L}$) i $9 \text{ mg NO}_2\text{-N/L}$ (od početnih $14,5 \text{ mg/L}$ na kraju pokusa na $23,5 \text{ mg NO}_2\text{-N/L}$).

U pokusima pri $DO < 1 \text{ mg/L}$ i $C/N = 1$, $29,2 \text{ mg/L NH}_4\text{-N}$ je prevedeno u $5,5 \text{ mg NO}_3\text{-N/L}$ i $6,1 \text{ mg NO}_2\text{-N/L}$, a gubitak N je iznosio 60% (Slike 58 i 59).

U pokusu pri $DO > 2 \text{ mg/L}$ i $C/N = 1$, provedena je aerobna denitrifikacija koja se očitovala u istovremenom smanjenju koncentracije KPK i $\text{NH}_4\text{-N}$. Do nakupljanja $\text{NO}_3\text{-N}$ i $\text{NO}_2\text{-N}$ je došlo tek nakon oksidacije organskih sastojaka, i na kraju pokusa $\text{NO}_x\text{-N}$ nisu nakupljeni u

ekvivalentnoj količini početne koncentracije $\text{NH}_4\text{-N}$. Gubitak dušika iznosio je 24% (Slike 60 i 61).

4.9. Pokusi u SBR sustavu

Šaržni reaktor sa pritokom supstrata (SBR, eng. *Sequencing Batch Reactor*) je reaktor u kojem se biološke reakcije i taloženje zbivaju u istom reaktoru. SBR radi u slijedu ciklusa, a ciklus se sastoji od faza: punjenje, reakcija, taloženje, dekantiranje i mirovanje (Davis, 2011; Singh i Srivastava, 2011; Metcalf & Eddy, 2004).

Temeljni biološki procesi koji se zbivaju u sustavu konvencionalne nitrifikacije i denitrifikacije i SBR sustavu su isti. No, mikrobna raznolikost može biti veća u SBR sustavu zbog naizmjeničnih uvjeta (izobilje/gladovanje), što može doprinijeti bržoj kinetici i boljoj taloživosti u SBR sustavu. Neke od prednosti primjene SBR sustava su: pojednostavljena izvedba, veća operativna fleksibilnost, lakša i točnija kontrola protoka i SRT, lakše i točnije uzorkovanje i određivanje bilance mase, mogućnost određivanja reakcijske kinetike i karakteristika taloženja izravno *in-situ* (Guo i sur., 2013; Davis, 2011; Ding i sur., 2011; Singh i Srivastava, 2011; Blackburne i sur., 2008; Muga i Mihelcic, 2008; Metcalf & Eddy, 2004).

Istovremeno uklanjanje dušika i ugljika u SBR je moguće na način da se izmjenjuju aerobne i anoksične faze, što zahtijeva pažljivo optimiranje slijeda i trajanja različitih reakcijskih stupnjeva (Guo i sur., 2013; Davis, 2011; Third i sur., 2003).

Da bi se postiglo uklanjanje dušika u SBR-u nužno je provesti nitrifikaciju i denitrifikaciju, u aerobnim odnosno anoksičnim uvjetima, uz osigurane sastojke s ugljikom za denitrifikaciju. Denitrifikacija je limitirajući korak u procesu jer ako nema raspoloživog lakorazgradivog organskog sastojka neće se provesti potpuna denitrifikacija. SBR sustav dopušta kroz vremenski tijek izmjene različitih uvjeta u ciklusu (aerobni, anoksični uvjeti).

U režimu rada SBR-a uz intermitentnu aeraciju korištena je sintetska otpadna voda i natrijev acetat u omjeru C/N 1, uz $\text{NH}_4\text{-N}$ u sintetskoj otpadnoj vodi koncentracije 50 mg/L. U radu reaktora uz naizmjenične uvjete anoksične i aerobne (intermitentna aeracija) kritičnim se pokazala mala količina sastojaka s ugljikom, koji su svi kao lakorazgradivi utrošeni već u prvoj izmjeni anoksičnih i aerobnih uvjeta rada.

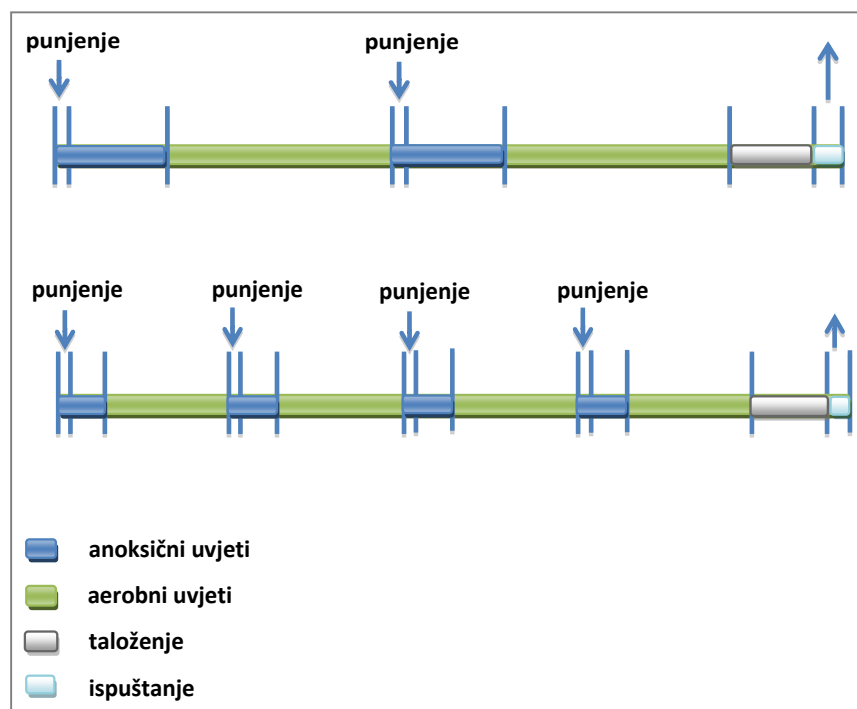
Iz tog razloga, da bi se osigurali organski sastojci za denitrifikaciju primjenjena je strategija stupnjevitog punjenja – hranjenja u anoksičnoj fazi reakcije (a ta strategija se sastoji u slijedu

ponavljanja aerobnih i anoksičnih faza, s više od jednog anoksičnog punjenja po ciklusu), i istražena sa ciljem uklanjanja dušika i organskih sastojaka iz sintetske otpadne vode sa aklimatiziranim muljem. Sintetska otpadna voda kojoj je kao izvor ugljika dodan natrijev acetat je predstavljala otpadnu vodu u ovim pokusima, sa 70 ± 6 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$ i KPK 450 ± 22 mg/L.

Primjenjena je strategija rada SBR uz 2-stupnjevito i 4-stupnjevito punjenje-hranjenje na početku anoksičnih faza u reakcijskom stupnju ciklusa (Slika 62), i to:

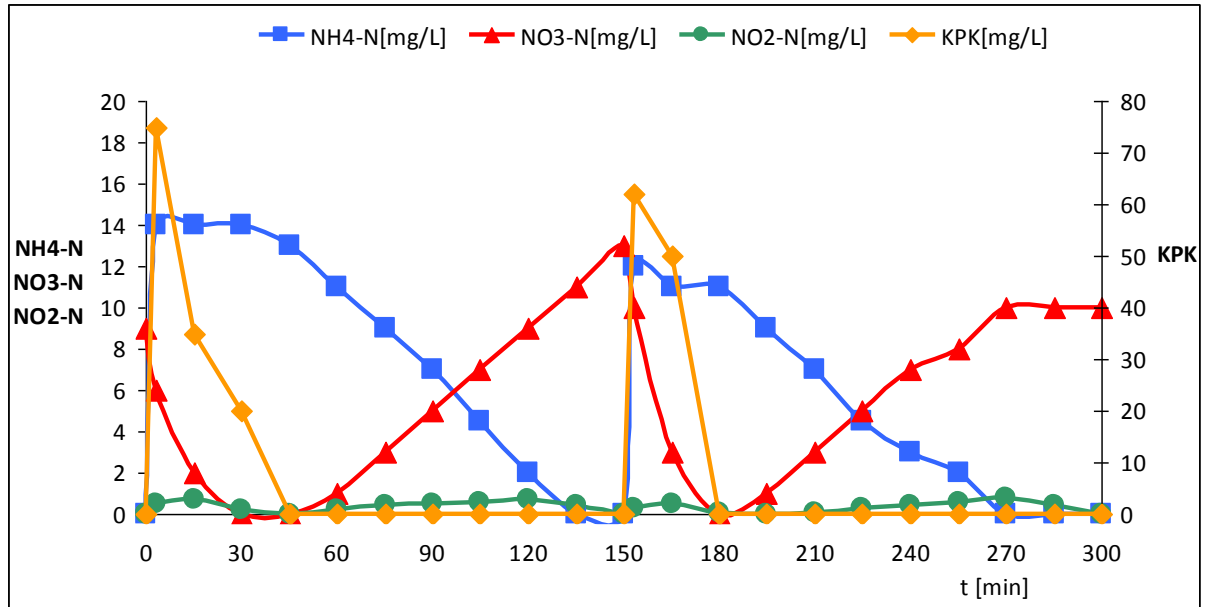
- 2-stupnjevito punjenje - naizmjenični anoksični i aerobni uvjeti u dinamici anoksični uvjet 30 minuta (na početku 3 minute punjenje), aerobni uvjeti 2 sata; 30 minuta anoksični uvjeti (3 minute punjenje) i 2 sata aeracija; taloženje 50 min; dekantiranje 10 min. Ukupno vrijeme ciklusa 6 sati.
- 4-stupnjevito punjenje - naizmjenični anoksični i aerobni uvjeti ponavljani 4 puta po dinamici: anoksični uvjet 15 minuta (na početku 3 minute punjenje), aerobni uvjeti 60 minuta; taloženje 50 min; dekantiranje 10 min. Ukupno vrijeme ciklusa 6 sati.

Minimalni volumen reaktora je za oba sustava punjenja SBR-a bio 4 L a maksimalni 6 L. Tijekom faza punjenja dodavan je jednak volumen sintetske otpadne vode, izračunato za svaki odabrani sustav vođenja SBR-a prema broju punjenja.

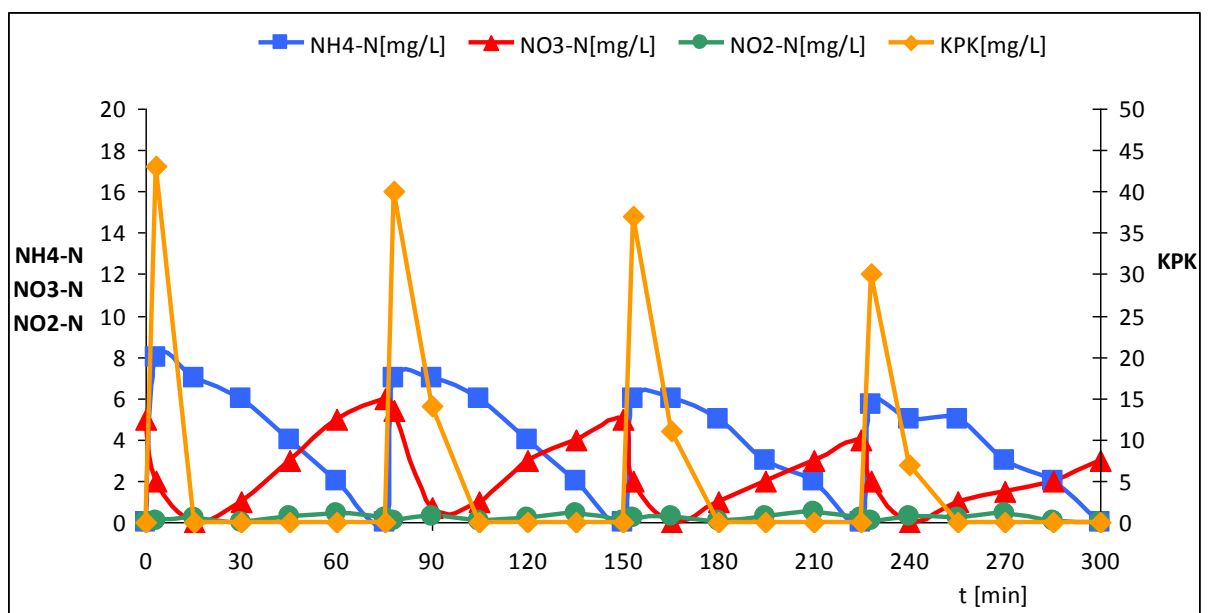


Slika 62. Shematski prikaz 2-stupnjevito i 4-stupnjevito ciklusa SBR-a

Dinamika promjena bioloških reakcija tijekom reakcijske faze jednog ciklusa rada SBR uz 2-stupnjevito i 4-stupnjevito punjenje tijekom anoksičnih uvjeta su prikazane slikama 63 i 64.



Slika 63. KPK, NH₄-N, NO₃-N, NO₂-N tijekom 2-stupnjevitog punjenja SBR-a u reakcijskoj fazi ciklusa



Slika 64. KPK, NH₄-N, NO₃-N, NO₂-N tijekom 4-stupnjevitog punjenja SBR-a u reakcijskoj fazi ciklusa

U radu SBR-a s dva punjenja (Slika 63), u anoksičnim uvjetima prve tri minute puni se reaktor i doprinosi na organskim sastojcima za denitrifikaciju i na $\text{NH}_4\text{-N}$. U anoksičnoj fazi se odvija redukcija $\text{NO}_3\text{-N}$ uz pomoć KPK, a potom slijedi aerobna faza u kojoj se odvija oksidacija $\text{NH}_4\text{-N}$ do $\text{NO}_3\text{-N}$. Nakon završene prve anoksično-aerobne serije uz punjenje, počinje drugo punjenje tijekom prve tri minute anoksične faze te se zbiva redukcija $\text{NO}_3\text{-N}$ sa KPK iz ulazne vode, kao i povećanje koncentracije $\text{NH}_4\text{-N}$. Nakon anoksične slijedi aerobna faza u kojoj se oksidira $\text{NH}_4\text{-N}$ i prevodi u $\text{NO}_3\text{-N}$. Potom slijedi faza taloženja kad su mješalica i aeracija isključeni te se mulj taloži, a potom se zbiva dekantiranje-odvođenje obrađene vode.

Ovakav režim rada rezultira sa $\text{NO}_3\text{-N}$ u izlazu.

U radu SBR-a sa 4 punjenja (Slika 64), sa svakim punjenjem u reaktor se unosi manje $\text{NH}_4\text{-N}$ i organskih sastojaka. Reaktor se puni u anoksičnoj fazi tijekom prve tri minute, ulazi otpadna voda sa KPK i $\text{NH}_4\text{-N}$, te se u anoksičnim uvjetima zbiva redukcija $\text{NO}_3\text{-N}$ iz prethodne obrade uz KPK iz otpadne vode. Potom slijedi oksidacija $\text{NH}_4\text{-N}$ koji se prevodi u $\text{NO}_3\text{-N}$. Nakon završene aerobne faze slijedi drugo punjenje. U anoksičnim uvjetima reaktor se puni tijekom tri minute a taj ulaz otpadne vode sad doprinosi sa manje KPK i manje $\text{NH}_4\text{-N}$. Opet se uz utrošak KPK reducira $\text{NO}_3\text{-N}$ u anoksičnim uvjetima, a u aerobnim uvjetima nakon anoksičnih se $\text{NH}_4\text{-N}$ oksidira i prevodi u $\text{NO}_3\text{-N}$. Potom po istom režimu se zbiva treće punjenje u anoksičnim uvjetima i zatim slijede aerobni uvjeti, te na koncu četvrto punjenje tijekom tri minute zadnje anoksične faze s kojom je najmanji doprinos na organskim sastojcima i na $\text{NH}_4\text{-N}$ u reaktoru. S većim brojem punjenja osigurao se manji izlaz $\text{NO}_3\text{-N}$ iz reaktora.

Strategija rada SBR-a, kao i učinkovitost je motrena promjena u biološkim reakcijama određivanjem koncentracije $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ i KPK.

Učinkovitost rada SBR je vrednovana za odabrane i istražene režime rada SBR, iz dinamike promjena bioloških reakcija tijekom jednog ciklusa ustaljenog rada, na temelju koncentracije N spojeva u reaktoru uz korištenje aklimatiziranog mulja.

Prema odabranom načinu vođenja reaktora, u slijedu anoksično-aerobnih faza reakcije uz stupnjevito punjenje u anoksičnim uvjetima, postiže se iskorištenje organskih sastojaka iz otpadne vode u anoksičnim uvjetima za proces denitrifikacije, dok se u aerobnim uvjetima $\text{NH}_4\text{-N}$ oksidira do $\text{NO}_3\text{-N}$ koji izlazi iz sustava. S većim brojem punjenja u anoksičnim uvjetima postiže se manja izlazna koncentracija $\text{NO}_3\text{-N}$ (nakon zadnje aerobne faze u izlazu iz SBR sustava). Broj punjenja i duljina anoksično-aerobnih ili aerobno-anoksičnih slijedova u reakcijskom stupnju rada SBR-a ovisi o kakvoći otpadne vode i cilju obrade.

Stupnjevito hranjenje-punjenje SBR je primjenjivo za uklanjanje organskih sastojaka i dušika iz otpadne vode.

4.10. Pokusi uklanjanja N uz intermitentnu aeraciju

Primjena intermitentne aeracije u uklanjanju N ima svrhu smanjenja troškova energije i lakšeg upravljanja procesom pri čemu je nužno vrednovati optimalni raspon dužine ciklusa i trajanja nitrifikacije odnosno denitrifikacije, što može rezultirati u poboljšanoj taloživosti.

Pri tome je u procesu uklanjanja N uz intermitentnu aeraciju nužno optimirati kontrolu intermitentne aeracije mijenjanjem duljina aerobne faze, u svrhu smanjenja koncentracije ukupnog N u efluentu (Gou i sur., 2013; Davis, 2011; Chiu i sur., 2007; Yoo i sur., 1999).

Proces uklanjanja N uz intermitentnu aeraciju, u svrhu određivanja brzine uklanjanja N je razmotren za različite dužine trajanja nitrifikacije i denitrifikacije (period aeracije i bez aeracije, uključenjem i isključenjem aeracije, pri čemu u vrijeme bez aeracije je sadržaj miješan).

Pokusi su provedeni kao diskontinuirani, na način da je suspenziji biomase i nitrificirane podloge sa 20 mg NO₃-N/L dodana odgovarajuća količina (NH₄)₂SO₄, kako se ne bi mijenjao ukupni volumen a postigla odabrana početna koncentracija NH₄-N. Pokusi su provedeni uz početnu koncentraciju 30 mg NH₄-N/L.

Cilj pokusa uklanjanja dušika uz intermitentnu aeraciju je bio definiranje dužine trajanja anoksične odnosno aerobne faze, da se kroz ponavljanje procesa održi stabilan proces uz što manje izlazne vrijednosti N.

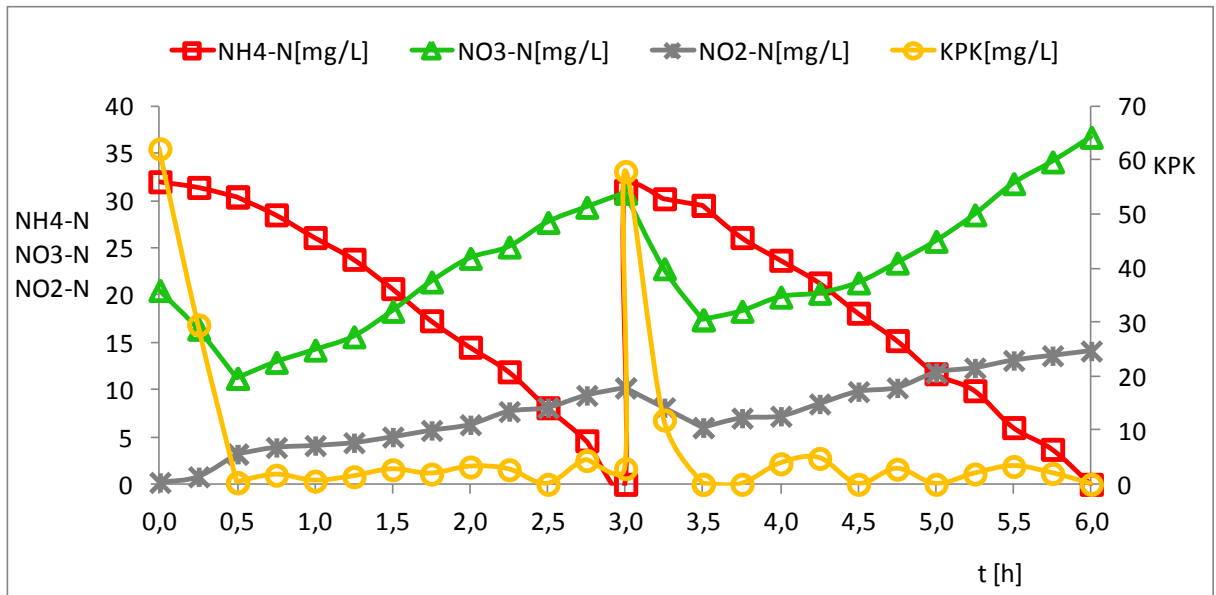
Tako je odabrana dužina trajanja anoksične (t_D) i aerobne faze (t_N), i to za $t_N/t_D = 5$ i 6 .

Prikazani rezultati su dobiveni iz pokusa provedenih uz dodani izvor ugljika, natrijev acetat, pri omjeru C/N 1 ($t_N/t_D = 5$) i C/N 2,5 ($t_N/t_D = 5$ i 6). Količina natrijeva acetat je određena prema N iz NH₄-N.

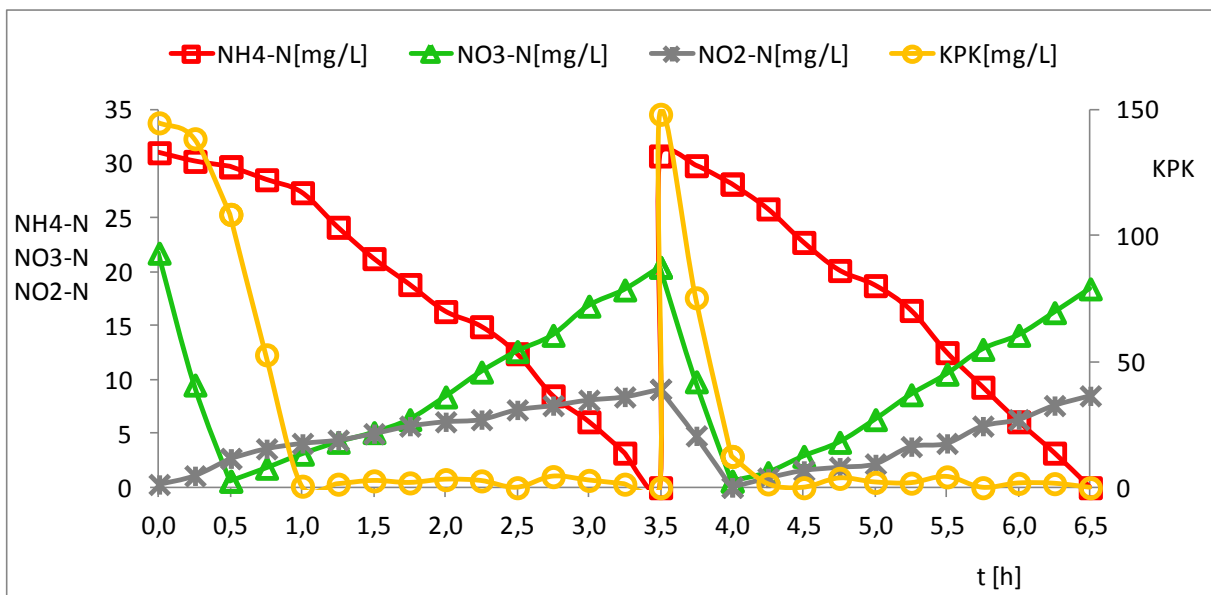
Primjenjena je strategija s dužinom trajanja nitrifikacije i denitrifikacije, i to:

- (I) t_N/t_D 5; NH₄-N = 30 mg/L; ($t_N = 2,5$ h + $t_D = 0,5$ h; $t_C = 3$ h), pri C/N 1
- (II) t_N/t_D 6; NH₄-N = 30 mg/L; ($t_N = 3$ h + $t_D = 0,5$ h; $t_C = 3,5$ h), pri C/N 2,5
- (III) t_N/t_D 5; NH₄-N = 30 mg/L; ($t_N = 2,5$ h + $t_D = 0,5$ h; $t_C = 3$ h), pri C/N 2,5

Karakteristične promjene motrenih pokazatelja kakvoće tijekom uklanjanja dušika uz intermitentnu aeraciju za t_N/t_D 5 i C/N 1 prikazane su slikom 65, te pri t_N/t_D 5 i 6, uz C/N 2,5 prikazane su slikom 66.



Slika 65. $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ i KPK u pokusu uz intermitentnu aeraciju, pri t_N/t_D 5 i $\text{C}/\text{NH}_4\text{-N}$ 1



Slika 66. $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ i KPK u pokusu uz intermitentnu aeraciju, pri t_N/t_D 5 i 6 i $\text{C}/\text{NH}_4\text{-N}$ 2,5

Pokusi intermitentne aeracije uz dodani natrijev acetat za omjer C/N 1 provedeni su pri režimu 0,5 sati bez aeracije (uz mješanje mehaničkom mješalicom) i 2,5 sata uz aeraciju (Slika 65). Pri tome se u denitrifikaciji utroši sav KPK za redukciju 45% NO₃-N. Vrijednost NH₄-N se smanji od početne za 2 mg/L, te u trenutku uključivanja aeracije stanje u tekućini je 30,4 mg NH₄-N/L i 11,2 mg NO₃-N/L i 3,2 mg NO₂-N/L. Tijekom 2,5 sata u aerobnim uvjetima provede se potpuna nitrifikacija uz nakupljanje 19 mg NO₃-N/L i 7 mg NO₂-N/L. Potom se dodaje NH₄-N za koncentraciju 30 mg NH₄-N/L i natrijev acetata za omjer C/N 1 prema NH₄-N. Stanje na početku anoksične faze je 31,1 mg NH₄-N/L, 30,8 mg NO₃-N/L i 10,2 mg NO₂-N/L. Tijekom 0,5 sati utroši se sav KPK i reducira NO₂-N na 6 mg/L, te NO₃-N do 17 mg/L. Potom se uključuje aeracija i tijekom 2,5 sata se postiže potpuna oksidacija NH₄-N uz nakupljanje NO₃-N i NO₂-N, što ukupno na kraju aerobne faze čini 36,7 mg NO₃-N/L i 14,1 mg NO₂-N/L. Ovakav režim rada pokazuje nakupljanje dušikovih oksida na kraju aerobne zone (Slika 65). U pokusima pri C/N 2,5 i pri režimu 0,5 sati anoksična zona i 3 sata aerobna zona se postiže u anoksičnoj zoni potpuno uklanjanje NO₃-N, a preostali KPK se u aerobnoj zoni oksidira tijekom prvih 0,5 sata. Zatim se tijekom sljedeća 2,5 sata zbiva oksidacija NH₄-N uz nakupljanje NO₃-N i NO₂-N.

Ovi pokusi pokazuju da je omjer C/N 2,5 dostatan za potpunu denitrifikaciju 20 mg NO₃-N/L s početka pokusa, i da se preostali KPK oksidira u aerobnoj zoni pri čemu «odgađa» nitrifikaciju za 0,5 sata koja se provede tijekom naredna 2,5 sata. Nitrifikacija rezultira u nakupljanju 20,4 mg NO₃-N/L i 8,7 mg NO₂-N/L. Opet se dodaje NH₄-N i izvor ugljika za omjer C/N 2,5 te se u anoksičnoj zoni utroši sav KPK za redukciju N oksida, potom slijedi aerobna faza u kojoj tijekom 2,5 sata se zbiva oksidacija NH₄-N u N okside, te daljne izmjene anoksične i aerobne zone u istom režimu (Slika 66).

Bilo je potrebno načiniti više kombinacija vremenskog trajanja aerobnih zona da se postigne kroz nekoliko ponavljanja pokusa pri istim uvjetima potpuna nitrifikacija i denitrifikacija.

Te procese prati tijekom anoksične faze povećanje pH, dok u aerobnoj fazi pH se smanjuje.

Optimalnim podešavanjem trajanja aeracije se želi postići minimalni izlaz ukupnog N.

Povećanje omjera t_N/t_D ide u prilog oksidacije NH₄-N. Suprotno, smanjivanjem omjera t_N/t_D neće se u potpunosti zbivati nitrifikacija.

Ukupno vrijeme ciklusa (nitrifikacija + denitrifikacija) kao najpovoljnije za istražene udjele dušikovih spojeva se pokazalo 3 sata. NH₄-N je imao značajni učinak na ukupno vrijeme

ciklusa, dok $\text{NO}_x\text{-N}$ nije imalo znatniji učinak na ukupno vrijeme ciklusa, nego je ovisilo o raspoloživom KPK. Pravilno odabran omjer C/N imao je povoljan učinak na uklanjanje N.

Sumarno, za učinkovito uklanjanje N koncentracije 30 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$ u uvjetima intermitentne aeracije povoljan omjer t_N/t_D je 5, a ukupno vrijeme ciklusa t_c bi trebalo biti 3 sata, pri čemu je vrijednost t_N 2,5 sata a t_D 0,5 sati, za istraživane udjele dušikovih spojeva i uz osiguran izvor C za denitrifikaciju.

Optimiranje uklanjanja dušika ne može se temeljiti samo na dužini aerobne i anoksične faze nego i na koncentraciji dušikovih spojeva, omjeru C/N i volumenu reaktora.

5. ZAKLJUČAK

Okolišno zakonodavstvo vrlo je strogo u zbrinjavanju i ispuštanju otpadnih voda u okoliš. Iz tog razloga provode se mnoga istraživanja kako bi se potaknulo razumijevanje, poboljšanje i razvoj novih bioloških procesa obrade otpadnih voda. Ono je usmjereno ka istovremenom istraživanju učinkovite obrade otpadne vode, te niske cijene koštanja i održavanja procesa obrade.

Za učinkovito vođenje procesa obrade otpadne vode kao i izbor bioloških procesa obrade, u dizajnu procesa s aktivnim muljem nužno je razmotriti:

- (i) izbor reaktora
- (ii) kinetiku procesa – aktivnost mikrobne kulture – provesti biotestove razgradnje diskontinuirane i/ili pilotne
- (iii) SRT i opterećenje
- (iv) proizvodnja mulja
- (v) zahtjevi za kisikom
- (vi) zahtjevi za hranjivim tvarima
- (vii) zahtjevi za ostalim kemikalijama
- (viii) svojstva taloženja (kruto – tekuće)
- (ix) primjena selektora
- (x) karakteristike efluenta

Osnovni cilj u radu bioloških sustava za obradu otpadnih voda je kreirati uvjete koji favoriziraju željene biološke reakcije. Da bi se postigli ti uvjeti mudra i promišljena manipulacija različitih operativnih čimbenika se treba napraviti, tako da željena mikrobna populacija bude aktivna i učinkovita u bradi otpadne vode.

Istraživanje i razvoj bioloških procesa obrade otpadne vode uobičajeno se razmatraju kroz provođenje laboratorijskih i pilotnih istraživanja, kao kontinuirani ili diskontinuirani sustav.

Monitoring – praćenje provedbe projekata, i vrednovanje – evaluacija sastavni su dijelovi projektnog ciklusa kojim se procjenjuje i ocjenjuje učinkovitost u provedbi projekata općenito.

Praćenje postignuća planiranih ciljeva se provodi tijekom provedbe projekta (monitoring), te nakon završetka projekta analizirajući dugotrajni učinak projekta (evaluacija).

Termin „najbolje dostupne tehnologije“ (eng. *Best Available Techniques*) – koristi se u zakonodavnoj praksi Europske Unije, a definicija termina obuhvaća procese pročišćavanja otpadnih voda pri čemu se pod procesom podrazumijeva više povezanih postupaka pročišćavanja, u čijem se koncipiranju primarno uzimaju u obzir slijedeći čimbenici:

- kakvoća neobrađene otpadne vode
- zahtjevi u pogledu kakvoće pročišćene otpadne vode - u prvom redu ovisno o karakteristikama recipijenta
- podobnost/prikladnost primjene danih postupaka pročišćavanja otpadne vode u praksi, pod tehničkim i ekonomskim uvjetima

U razmatranju dizajna uređaja potrebno je poznavati unutarnje čimbenike: promjene u procesu, vrsta reaktora, poznavanje tehnologije i vanjske čimbenike: cijena izgradnje, rad i održavanje, poteškoće, cijena i prostorna ograničenja.

Novi pristup – nove metode u obradi otpadnih voda se temelje na:

- istraživanju i razvoju reaktora – dizajn uređaja za obradu voda
- mikroorganizama – njihova aktivnost, održavanje, izbor mikroorganizama
- primjena genetičkog inženjerstva (poboljšavanje mogućnosti mikroorganizama)
- metode motrenja kakvoće mikrobne zajednice; on-line vođenje procesa

Biološki pristup uklanjanju dušikovih spojeva iz otpadnih voda je najučinkovitiji, a temelji se na mikrobnom ciklusu dušika i sposobnosti određenih rodova bakterija da metaboliziraju anorganske dušikove spojeve.

Sustavi s aktivnim muljem dizajnirani su tako da biološki procesi uzrokuju uklanjanje organskog ugljika i hranjivih tvari (uglavnom amonijaka i fosfata).

Mikrobna zajednica u tim sustavima je velika i raznolika, sastoji se od bakterija, funga, algi, protozoa i metazoa. Bakterije su najčešća skupina organizama u sustavu aktivnog mulja.

Koristeći odgovarajuće selektivne mehanizame, mogu se regulirati zahtijevani/potrebni procesi koji rezultiraju obrađenom vodom.

Prisutnost elektron akceptora je jedan od najvećih regulatora u tom pogledu. Biokemijski stupanj uređaja s aktivnim muljem može biti odvojen u:

- aerobnim spremnicima (oksidacija amonijaka i organskog ugljika),
- anoksičnim spremnicima (denitrifikacija za potpuno uklanjanje dušika) i
- anaerobnim zonama (odabir organizama koji akumuliraju fosfate (eng. PAOs, *Phosphate Accumulating Organisms*), koji su u stanju biološki uklanjati fosfate).

Izbor ovih različitih stupnjeva/koraka i konfiguracije aerobnih spremnika ovisi o lokalnim uvjetima i zahtjevima za kakvoćom efluenta.

Na temelju diskontinuiranih pokusa može se istaknuti da je pri odabiru i vođenju bioloških procesa potrebno pridavati posebnu pažnju važnosti:

- mikrobne kulture
- poznavanja mikrobnih procesa
- struke – inženjera, biotehnologa, građevinara, mikrobiologa
- stalne edukacije
- razmjene iskustava
- nužnosti provođenja kontinuiranih pokusa
- provođenja biotestova razgradnje
- eventualne primjene metode bioaugmentacije

Osnovna uloga uređaja za biološku obradu otpadnih voda je obrada vode do stupnja kakvoće koji osigurava da otpadna voda neće pogoršati i ugroziti prirodno stanje okoliša.

Odabir procesa uključuje vrlo detaljno vrednovanje različitih čimbenika koji moraju biti razmotreni-uzeti u obzir kod vrednovanja pojedinih postupaka i procesa.

Svrha analize procesa je selekcija-odabir prikladnih-odgovarajućih procesa obrade i povoljnih-optimalnih radnih uvjeta.

Primjenjivost procesa se ističe pred svima drugima, odnosi se na vještinu i iskustvo inženjera koji dizajnira uređaj. Pri tome je vrlo bitno ranije iskustvo u radu na sličnom projektu i korištenje dostupnih resursa. Dostupni resursi uključuju: podatke o djelotvornosti postojećih postrojenja, objavljene informacije u relevantnim publikacijama, uputstva za primjenu od nadležnog tijela, uputstva za dizajn procesa, rezultati pilotnih istraživanja.

Ako je primjenjivost procesa neizvjesna ili nepoznata pilotna istraživanja moraju biti provedena kako bi se utvrdila učinkovitost rada, i da se dobiju podaci za dizajniranje uređaja na kojima će se temeljiti konačni dizajn u punoj veličini-realnom mjerilu.

Kada je primjenjivost procesa za određenu situaciju nepoznata, a potencijalne prednosti korištenja procesa značajne, tada se mora provesti istraživanje diskontinuiranim procesima ili u pilotnom mjerilu.

Svrha provođenja pilotnih istraživanja je utvrditi prikladnost procesa obrade otpadne vode pri određenim okolišnim uvjetima, i dobiti neophodne podatke na kojima će se temeljiti „full-scale design“. Diskontinuirana istraživanja se provode u laboratorijskom mjerilu s malim količinama otpadne vode. Pilotna istraživanja se uobičajeno provode sa protokom koji čini 5-10% od dizajniranog protoka.

Budući je kakvoća efluenta kolebljiva zbog brojnih razloga (promjene organskog opterećenja, promjene okolišnih uvjeta i drugo) neophodno je osigurati da sustav obrade bude dizajniran da proizvede efluent kakvoće u koncentraciji jednakoj ili manjoj od dozvoljenih granica.

Temeljeno na provedenim istraživanjima definiranim Ugovorom „Smjernice za odabir tehnologije i proces vođenja sustava obrade otpadnih voda“, kao i spoznajama iz literature, postignuti rezultati su detaljno razmotreni i diskutirani i sumarno istaknuti kroz slijedeće zaključke ili smjernice proizašle iz pokusa nitrifikacije, denitrifikacije, uklanjanja N uz intermitentnu aeraciju, istovremene nitrifikacije i denitrifikacije, parcijalne nitrifikacije i primjena SBR sustava u uklanjanju N u laboratorijskim uvjetima korištenjem aklimatiziranog mulja.

U laboratorijskim istraživanjima se korištenjem potpuno miješanog reaktora može procijeniti mogućnost obrade otpadnih voda i dobiti kinetičke koeficijente.

Dizajn – izvedba svih reaktora za biološku obradu se temelji na bilanci mase preko definiranih volumena za svaki specifični pokazatelj – biomasu, supstrat i drugo. Bilanca mase uključuje protok ulaza i izlaza kao i brzine reakcija utroška ili proizvodnje spojeva unutar sustava.

Važan čimbenik u dizajnu i radu sustava s aktivnim muljem je SRT. SRT je prosječno vrijeme zadržavanja aktivnog mulja u sustavu. SRT se određuje kao kvocijent mase mulja u reaktoru sa količinom dnevno uklonjenog mulja putem efluenta i otpadnog mulja. Iz toga proizlazi da

je kakvoća efluenta ovisna o SRT i kinetičkim koeficijentima rasta i odumiranja biomase. Kakvoća efluenta nije u vezi sa kakvoćom influenta, ali kakvoća - koncentracija influenta ima učinka na koncentraciju biomase.

Potrebe na kisiku za proces biorazgradnje organskih sastojaka se određuju iz bilance mase koristeći biorazgradivi KPK otpadne vode i količinu biomase odvedenu s otpadnim muljem iz sustava na dan. Ako je sav biorazgradivi KPK oksidiran do CO_2 i H_2O tada su potrebe na kisiku jednake koncentraciji biorazgradivog KPK, ali bakterije oksidiraju samo dio biorazgradivog KPK dajući energiju, koriste dio biorazgradivog KPK za rast stanica. Kisik se koristi i za endogenu respiraciju, i količina će ovisiti o SRT. SRT je temeljni procesni čimbenik koji ima učinka na učinkovitost obrade i općenitu izvedbu procesa aktivnog mulja. Dva druga čimbenika procesa aktivnog mulja korištena za dizajn i rad procesa aktivnog mulja su omjer hrana/mikroorganizam (F/M) i volumetrijsko organsko opterećenje. Omjer F/M se definira kao ukupna količina supstrata po količini MLSS u reaktoru. Volumetrijsko organsko opterećenje se definira kao količina KPK u aeracijskom spremniku na dan.

Proces **intermitentne aeracije** daje rezultate uklanjanja organskih sastojaka i N slično procesu **nitrifikacije sa prednitrifikacijom**. Utrošak energije u procesu intermitentne aeracije i uklanjanja N u prednitrifikaciji je slično. Proces uklanjanja N uz intermitentnu aeraciju daje dobru taloživost mulja, zahtijeva podešavanje vremenskog trajanja dužina anoksičnih/aerobnih ciklusa u svrhu optimiranja procesa. Koncentracija biomase, volumen anoksičnog reaktora, vrijeme anoksične faze se koristi za određivanje količine uklonjenog $\text{NO}_3\text{-N}$.

Proces **parcijalne nitrifikacije** se može postići odgovarajućom manipulacijom procesnih čimbenika, a kao povoljni se navode pH 7,5-8,5, $\text{DO} < 1 \text{ mg/L}$ i temperatura $> 25 \text{ }^\circ\text{C}$, što doprinosi produkciji $\text{NO}_2\text{-N}$.

Proces istovremene nitrifikacije i denitrifikacije predstavlja značajan napredak u odnosu na konvencionalne, odvojene procese nitrifikacije i denitrifikacije. Proces istovremene nitrifikacije i denitrifikacije se zbiva u istom reaktoru, to znači smanjenje troškova za potreban prostor sustava i konstrukciju, kao i jednostavniju operativnu proceduru. Proces istovremene nitrifikacije i denitrifikacije se može odvijati pri uvjetima niže i više koncentracije otopljenog kisika. Aerobna denitrifikacija ima prednosti jer se odvija izravno u aeriranim reaktorima, gdje se odvija i nitrifikacija. Dobra učinkovitost uklanjanja dušika se

može postići pri nižim omjerima C/N. Nitrit je intermedijerni spoj u nitrifikaciji i denitrifikaciji, a denitrifikacija preko nitrita zahtjeva manje organskog ugljika jer je ekvivalencija kisika za nitrit 60% manja nego ekvivalencija kisika za nitrat. Procijenjeno je da za proces istovremene nitrifikacije i denitrifikacije treba 22-40% manje izvora ugljika i da proces istovremene nitrifikacije i denitrifikacije smanjuje prirast mulja 30% u usporedbi s konvencionalnim sustavima biološkog uklanjanja dušika.

Proces istovremene nitrifikacije i denitrifikacije se može postići pri neutralnom pH s manjom potrebom za alkalitetom zato što se alkalitet troši tijekom nitrifikacije i proizvodi tijekom denitrifikacije. Upotreba denitrifikanata u aerobnom okolišu je ekonomski isplativa zbog manje potrebe na kemikalijama potrebnim za podešavanje pH vrijednosti u sustavu.

Također, potrošnja kisika se može značajno smanjiti jer se $\text{NO}_3\text{-N}$ u potpunosti koristi kao alternativni akceptor elektrona i zato je za proces istovremene nitrifikacije i denitrifikacije dovoljna niska koncentracija otopljenog kisika (0,1-1,0 mg/L).

SBR (šaržni reaktor s pritokom supstrata; diskontinuirani reaktor sa slijedom uzastopnih faza procesa) čini varijaciju procesa s aktivnim muljem, radi na principu punjenja i pražnjenja reaktora s potpunim miješanjem i svi procesi se zbivaju u istom spremniku-reaktoru.

Proces obrade se sastoji u ponavljanju ciklusa koji se sastoje od procesnih koraka koji se zbivaju u slijedu: punjenje, reakcija, taloženje, dekantiranje i mirovanje. U SBR sustavu biomasa ostaje u reaktoru i nema potrebe za crpnim stanicama za recirkulaciju mulja.

U svrhu učinkovite obrade otpadne vode nužno je definirati stvarno vrijeme trajanja faza procesa kao ključne parametre za optimiranje procesa. Uobičajena primjena SBR-a temelji se na izvršenju prethodno vremenski definiranog ciklusa - faza procesa. Takva definirana shema vođenja procesa je daleko od optimalne, jer svaki ciklus ima različite zahtjeve, ovisne o opterećenju ulazne otpadne vode.

Na osnovi parametara povezanih sa uklanjanjem dušika, on-line motrenih, kao izravni pokazatelji procesa (koncentracija $\text{NH}_4\text{-N}$ i $\text{NO}_x\text{-N}$) ili neizravni pokazatelji procesa (pH, koncentracija otopljenog kisika, oksidoredukcijski potencijal, provodljivost) moguće je bolje vođenje biološkog procesa uklanjanja dušika u SBR reaktoru. Kontrolirano vođenje procesa biološkog uklanjanja dušika čini SBR učinkovitim i fleksibilnom tehnologijom.

U SBR procesu uklanjanje dušika se može ostvariti-postići vremenskim podešavanjem odgovarajućih uvjeta procesa i pojedinih faza procesa, pri čemu je moguće postići, primjerice: redukcija nitrata se postiže korištenjem miješanog neaeriranog perioda punjenja; naizmjeničnom aeracijom („on/off“ aeracija) tijekom perioda reakcije se provodi nitrifikacija i denitrifikacija; pri niskoj koncentraciji otopljenog kisika postiže se istovremena nitrifikacija i denitrifikacija.

Nedostaci SBR reaktora su: veća razina sofisticiranosti, u usporedbi s konvencionalnim sustavima, posebno za veće sustave, jer su potrebne vremenske jedinice i kontrole; veća razina održavanja (u usporedbi s konvencionalnim sustavima) zbog sofisticiranije kontrole, automatiziranih prekidača i automatiziranih ventila; mogućnost ispuštanja flotiranog ili istaloženog mulja tijekom faze ispuštanja ili dekantiranja u nekim konfiguracijama SBR; mogućnost čepjenja sustava za aeraciju tijekom odabranih operativnih ciklusa, ovisno o sustavu za aeraciju koja se primjenjuje.

6. LITERATURA

1. 2000/60/EC - Okvirna direktiva o vodama
2. 91/271/EEC – Direktiva o odvodnji i pročišćavanju komunalnih otpadnih voda
3. Abeling, U., Seyfried, C.F. (1992) Anaerobic-aerobic treatment of high-strength ammonium wastewater nitrogen removal via nitrite. *Water Sci. Technol.* **26**, 1007-1015.
4. Abeliovic, A. (1992) Transformations of ammonia and the environmental impact of nitrifying bacteria. *Biodegradation* **3**, 255-264.
5. Antileo, C., Roeckel, M., Lindemann, J., Wiesmann, U. (2007) Operating parameters for high nitrite accumulation during nitrification in a rotating biological nitrifying contactor. *Water Environ. Res.* **79**, 151-162.
6. Avella, A.C., Görner, T., Yvon, J., Chappe, P., Guinot-Thomas, P., de Donato, P. (2011) A combined approach for a better understanding of wastewater treatment plants operation: Statistical analysis of monitoring database and sludge physico-chemical characterization. *Water Res.* **45**, 981-992.
7. Benedetti, L., Dirckx, G., Bixio, D., Thoeye, C., Vanrolleghem, P.A. (2008) Environmental and economic performance assessment of the integrated urban wastewater system. *J. Environ. Manage.* **88**, 1262-1272.
8. Bernat, K., Wojnowska-Baryla, I. (2007) Carbon source in aerobic denitrification. *Biochem. Eng. J.* **36**, 116-122.
9. Blackburne, R., Yuan, Z., Keller, J. (2008) Demonstration of nitrogen removal via nitrite in a sequencing batch reactor treating domestic wastewater. *Water Res.* **42**, 2166-2176.
10. Bock, E., Harms, H. (1986) Cell biology of nitrifying bacteria. U: Nitrification. (Prosser J.J., ured.), IRL Press, Oxford.
11. Brauer, M., Eitzer, B. (1997) Novel nitrogen removal. *Water Sci. Technol.* **31**, 447A.
12. Brian, K., Pratt, S., Gapes, D., Shilton, A. (2007) Investigation into methanol as a carbon source for denitrification in wastewater treatment. 49th Annual Conference of the New Zealand Water and Waste Association, Rotorua.

13. Carrera, J., Vicent, T., Lafuente, J. (2004) Effect of influent COD/N ratio on biological nitrogen removal (BNR) from high-strength ammonium industrial wastewater. *Process Biochem.* **39**, 2035-2041.
14. Chiu, Z.C., Chen, M.Y., Lee, D.J., Wang, C.H., Lai, J.Y. (2007) Oxygen diffusion and consumption in active aerobic granules of heterogeneous structure. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **75**, 685-691.
15. Christensen, M.H., Harremoës, P. (1997) Biological denitrification of sewage: a literature review. *Prog. Water. Technol.* **8**, 509-555.
16. Czerwionka, K., Makinia, J., Pagilla, K.R., Stensel, H.D. (2012) Characteristics and fate of organic nitrogen in municipal biological nutrient removal wastewater treatment plants. *Water Res.* **46**, 1-10.
17. Daigger, G.T., Adams, C.D., Steller, H.K. (2007) Diffusion of oxygen through activated sludge flocs: experimental measurements, modeling and implications for simultaneous nitrification and denitrification. *Water Environ. Res.* **79**, 375-387.
18. Daigger, G.T., Littleton, H.X. (2000) Characterization of simultaneous nutrient removal in staged, closed-loop bioreactors. *Water Environ. Res.* **72**, 330-339.
19. Davis, M.L. (2011) *Water and Wastewater Engineering: Design Principles and Practice.* McGraw Hill, Print, New York.
20. de Beer, D., Schramm, A. (1999) Micro-environments and mass transfer phenomena in biofilms studied with microsensors. *Water Sci. Technol.* **39**, 173-178.
21. Ding, D., Feng, C., Jin, Y., Hao, C., Zhao, Y., Suemura, T. (2011) Domestic sewage treatment in a sequencing batch biofilm reactor (SBBR) with an intelligent controlling system. *Desalination* **276**, 260-265.
22. Dopuna Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, NN 43/14, Zagreb, Hrvatska
23. Eighmy, T.T., Bishop, P.L. (1989) Distribution and role of bacterial nitrifying populations in nitrogen removal in aquatic treatment systems. *Water Res.* **23**, 947-955.
24. Falih, A.M.K., Wainwright, M. (1995) Nitrification *in vitro* by a range of filamentous fungi and yeasts. *Lett. Appl. Microbiol.* **21**, 18-19.
25. Focht D.D., Verstrate W. (1977) Biochemical ecology of nitrification and denitrification. *Adv. Microbiol. Ecol.* **1**, 135-214.

26. Fux, C., Boehler, M., Huber, P., Brunner, I., Siegrist, H. (2002) Biological treatment of ammonium-rich wastewater by partial nitrification and subsequent anaerobic ammonium oxidation (anammox) in a pilot plant. *J. Biotechnol.* **99**, 295-306.
27. Garrido, J.M., van Benthum, W.A.J., van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J. (1997) Influence of dissolved oxygen concentration on nitrite accumulation in a biofilm air lift suspension reactor. *Biotechnol. Bioeng.* **53**, 168-178.
28. Gerardi, M.H. (2002) Nitrification and Denitrification in the Activated Sludge Process. John Wiley & Sons, Florida.
29. Grady C.P.L., Daigger G.T., Lim H.C. (1999) Biological wastewater treatment. Marcel Dekker, New York.
30. Guo, J., Zhang, L., Chen, W., Ma, F., Liu, H., Tian, Y. (2013) The regulation and control strategies of a sequencing batch reactor for simultaneous nitrification and denitrification at different temperatures. *Bioresour. Technol.* **133**, 59-67.
31. Güven, D. (2009) Effects of different carbon sources on denitrification efficiency associated with culture adaptation and C/N ratio. *Clean.* **37**, 565-573.
32. Hallin, S., Lydmark, P., Kokalj, S., Hermansson, M., Sörensson, F., Jarvis, A., Lindgren, P.E. (2005) Community survey of ammonia-oxidizing bacteria in full-scale activated sludge processes with different solids retention time. *J. App. Microbiol.* **99**, 629-640.
33. Hellinga, C., Schellen, A.A.J.C., Mulder, J.W., van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J. (1998) The SHARON process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich wastewater. *Water Sci. Technol.* **37**, 135-142.
34. Helmer, C., Kunst, S. (1998) Simultaneous nitrification/denitrification in an aerobic biofilm system. *Water Sci. Technol.* **37**, 183-187.
35. Henze, M., Harremoës, P., la Cour Jansen, J., Arvin, E. (2000) Wastewater treatment. Biological and chemical processes, Springer, Berlin.
36. Holakoo, L., Nakhla, G., Bassi, A.S., Yanful, E.K. (2007) Long term performance of MBR for biological nitrogen removal from synthetic municipal wastewater. *Chemosphere* **66**, 849-857.
37. Insel, G., Hocaoglu, M.S., Ubay Cokgor, E., Orhon, D. (2011) Modelling the effect of biomass induced oxygen transfer limitations on the nitrogen removal performance of membrane bioreactor. *J. Membr. Sci.* **368**, 54-63.

38. Jeppsson, U., Hellström, D. (2002) System analysis for environmental assessment of urban water and wastewater systems. *Water Sci. Technol.* **46**, 121-129.
39. Jetten, M.S.M., Strous, M., van de Schoonen, K.T., Schalk, J., van Dongen, G.J.M., van de Graaf, A.A., Logemann, S., Muyzer, G., van Loosdrecht, M.C.M., Kuenen, J.G. (1999) The anaerobic oxidation of ammonium. *FEMS Microbiol. Rev.* **22**, 421-437.
40. Jetten, M.S.M., Wagner, M., Fuerst, J., van Loosdrecht, M.C.M., Kuenen, J.G., Strous, M. (2001) Microbiology and application of the anaerobic ammonium oxidation ('anammox') process. *Curr. Opin. Microbiol.* **12**, 283-288.
41. Kim, Y.M., Park, D., Lee, D.S., Jung, K.A., Park, J.M. (2009) Sudden failure of biological nitrogen and carbon removal in the fullscale pre-denitrification process treating cokes wastewater. *Bioresour. Technol.* **100**, 4340-4347.
42. Kim, Y.M., Park, D., Lee, D.S., Park, J.M. (2007) Instability of biological nitrogen removal in a cokes wastewater treatment facility during summer. *J. Hazard. Mat.* **141**, 27-32.
43. Knowles, R. (1982) Denitrification. *Microbiol. Rev.* **46**, 43-70.
44. Knowles, R. (2005) Denitrifiers associated with methanotrophs and their potential impact on the nitrogen cycle. *Ecol. Engin.* **24**, 441-446.
45. Kuai, L., Verstraete, W. (1998) Ammonium removal by the oxygen limited autotrophic nitrification–denitrification system. *Appl. Environ. Microbiol.* **64**, 4500-4506.
46. Liu, Y., Shi, H., Xia, L., Shi, H., Shen, T., Wang, Z., Wang, G., Wang, Y. (2010) Study of operational conditions of simultaneous nitrification and denitrification in a Carrousel oxidation ditch for domestic wastewater treatment. *Bioresour. Technol.* **101**, 901-906.
47. Martiensson, M., Schöps, R. (1999) Population Dynamics of Denitrifying Bacteria in a Model Biocommunity. *Water Res.* **33**, 639-646.
48. Martins, A.M.P., van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J. (2003) Effect of dissolved oxygen concentration on the sludge settleability. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **62**, 586-593.
49. Metcalf & Eddy (2004) *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4. izd., McGraw-Hill Education, New York.
50. Muga, H.E., Mihelcic, J.R. (2008) Sustainability of wastewater treatment technologies. *J. Environ. Manage.* **88**, 437-447.

51. Mulder, A., Graaf, A.A., van de Robertson, L.A., Kuenen, J.G. (1995) Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor. *FEMS Microbiol. Ecol.* **16**, 177-184.
52. Munch, E., Lant, P., Keller, J. (1996) Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactors. *Water Res.* **30**, 277-284.
53. Okabe, S., Watanabe, Y. (2000) Structure and function of nitrifying biofilms as determined by *in situ* hybridization and the use of microelectrodes. *Water Sci. Technol.* **42**, 21-32.
54. Pagilla, K.R., Urgun-Demirtas, M., Ramani, R. (2006) Low effluent nutrient treatment technologies for wastewater treatment. *Water Sci. Technol.* **53**, 165-172.
55. Pan, Y., Ye, L., Ni, B.J., Yuan, Z. (2012) Effect of pH on N₂O reduction and accumulation during denitrification by methanol utilizing denitrifiers. *Water Res.* **46**, 4832-4840.
56. Picioreanu, C., van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J. (1997) Modeling the effect of oxygen concentration on nitrite accumulation in a biofilm airlift suspension reactor. *Water Sci. Technol.* **36**, 147-156.
57. Plan upravljanja vodnim područjima, NN 150/11, Zagreb, Hrvatska
58. Poth, M. (1986) Dinitrogen production from nitrite by a *Nitrosomonas* isolate. *Appl. Environ. Microbiol.* **52**, 957-959.
59. Poth, M., Focht, D.D. (1985) 15N kinetic analysis of N₂O production by *Nitrosomonas europaea*: an examination of nitrifier denitrification. *Appl. Environ. Microbiol.* **49**, 1134-1141.
60. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, NN 80/13, Zagreb, Hrvatska.
61. Pynaert, K., Smets, B., Wyffels, S., Beheydt, D., Siciliano, S. D., Verstraete, W. (2003) Characterization of an autotrophic nitrogen-removing biofilm from a highly loaded lab-scale rotating biological contactor. *Appl. Environ. Microbiol.* **69**, 3626-3635.
62. Rhee, S.K., Lee, J.J., Lee, S.T. (1997) Nitrite accumulation in a sequencing batch reactor during the aerobic phase of biological removal. *Biotechnol. Lett.* **19**, 195-198.
63. Schmidt, I., Sliemers, O., Schmid, M., Bock, E., Fuerst, J., Kuenen, J.G., Jetten, M.S.M., Strous, M. (2003) New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater. *FEMS Microbiol. Rev.* **27**, 481-492.

64. Singh, M., Srivastava, R. (2011) Sequencing batch reactor technology for biological wastewater treatment: a review. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. **6**, 3-13.
65. Sinha, B., Annachhatre A.P. (2006) Partial nitrification – operational parameters and microorganisms involved. *Environ. Sci. Biotechnol.* **6**, 285-313.
66. Sinha, B., Annachhatre A.P. (2007) Assessment of partial nitrification reactor performance through microbial population shift using quinone profile, FISH and SEM. *Bioresour. Technol.* **98**, 3602-3610.
67. Srinandan, C.S., D'souza, G., Srivastava, N., Nayak, B.B., Nerurkar, A.S. (2012) Carbon sources influence the nitrate removal activity, community structure and biofilm architecture. *Bioresour. Technol.* **117**, 292-299.
68. Srinandan, C.S., Shah, M., Patel, B., Nerurkar, A.S. (2011) Assessment of denitrifying bacterial composition in activated sludge. *Bioresour. Technol.* **102**, 9481-9489.
69. Third, K.A., Burnett, N., Cord-Ruwisch, R. (2003) Simultaneous nitrification and denitrification using stored substrate (PHB) as the electron donor in a SBR. *Biotechnol. Bioeng.* **83**, 706-720.
70. Third, K.A., Sliemers, A.O., Kuenen, J.G., Jetten, M.S.M. (2001) The CANON system (completely autotrophic nitrogen-removal over nitrite) under ammonium limitation: interaction and competition between three groups of bacteria. *System Appl. Microbiol.* **24**, 588-596.
71. van Loosdrecht, M.C.M., Jetten, M.S.M. (1998) Microbiological conversions in nitrogen removal. *Water Sci. Technol.* **38**, 1-7.
72. Vassallo, P., Paoli, C., Fabiano, M. (2009) Energy required for the complete treatment of municipal wastewater. *Ecol. Eng.* **35**, 687-694.
73. Verstraete, W., Alexander, M. (1972) Heterotrophic nitrification by *Arthrobacter* sp. *J. Bacteriol.* **110**, 955-961.
74. Villaverde, S., Fdz-Polanco, F., Garca, P.A. (2000) Nitrifying biofilm acclimation to free ammonia in submerged biofilters. Start-up influence. *Water Res.* **34**, 602-610.
75. Ward, B.B., Arp, D.J., Klotz, M.G. (2011) Nitrification, American Society for Microbiology Press, Washington DC.
76. Wiesmann, U. (1994) Biological nitrogen removal from waste water. *Adv. Biochem. Eng.* **51**, 113-154.

77. Wolfe, R.L., Lieu, N.I. (2002) Nitrifying bacteria in drinking water. U: Encyclopedia of Environmental Microbiology, (Bitton, G., ured.), Wiley-Interscience, New York.
78. Wrage, N., Velthof, G.L., van Beusichem, M.L., Oenema, O. (2001) Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide. *Soil Biol. Biochem.* **33**, 1723-1732.
79. Yoo, H., Ahn, K.H., Lee, H.J., Lee, K.H., Kwak, Y.J., Song, K.G. (1999) Nitrogen removal from synthetic wastewater by simultaneous nitrification and denitrification (SND) via nitrite in an intermittently-aerated reactor. *Water Res.* **33**, 145-154.