

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA

Jana MIKLAVČIČ

**PRIMERNOST AKTIVNEGA BLATA KOT VIRA
OGLJIKA
ZA DENITRIFIKACIJO**

MAGISTRSKO DELO

Ljubljana, 2010

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA

Jana MIKLAVČIČ

**PRIMERNOST AKTIVNEGA BLATA KOT VIRA
OGLJIKA
ZA DENITRIFIKACIJO**

MAGISTRSKO DELO

**SUITABILITY OF ACTIVATED SLUDGE AS A
CARBON SOURCE FOR DENITRIFICATION**

M.SC. THESIS

Ljubljana, 2010

Magistrsko delo je bilo opravljeno na Biotehniški fakulteti Univerze v Ljubljani in na Centralni čistilni napravi Domžale-Kamnik d.o.o.

Senat Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani je dne 03.05.2010 odobril temo magistrskega dela z naslovom Primernost aktivnega blata kot vira ogljika za denitrifikacijo na Univerzitetnem podiplomskem študiju Varstvo okolja in za mentorja imenoval prof. dr. Mihaela Jožefa Tomana.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik: prof. dr. Romana Marinšek Logar

Član: prof. dr. Milenko Roš

Mentor in član: prof. dr. Mihael Jožef Toman

Datum zagovora: 10.06.2010

Magistrsko delo je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Jana Miklavčič

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Md
DK	628.35:579.64(043.2)=163.6
KG	dezintegracija aktivnega blata/vir ogljika/denitrifikacija/terciarno čiščenje
AV	MIKLAVČIČ, Jana, univ. dipl. biologinja
SA	Toman, J. Mihael (mentor)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Univerzitetni podiplomski študij Varstvo okolja
LI	2010
IN	PRIMEROST AKTIVNEGA BLATA KOT VIRA OGLJIKA ZA DENITRIFIKACIJO
TD	Magistrsko delo
OP	XIV, 103 str., 10 preg., 59 sl., 9 pr., 58 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AI	Veliko čistilnih naprav za čiščenje odpadnih voda v Sloveniji ima zgrajeno sekundarno stopnjo čiščenja, pri kateri se med procesom čiščenja odpadnih vod zmanjšuje organska obremenitev voda in kjer gre za čiščenje ogljikove komponente, medtem ko pri čistilnih napravah primanjkuje učinkovito čiščenje hraniv (dušikovih in fosforjevih spojin), tako imenovano terciarno čiščenje odpadne vode. Na iztoku iz čistilnih naprav je zaradi odsotnosti procesov nitrifikacije in denitrifikacije, v katerih se biološko odstranjujejo dušikove spojine, koncentracija skupnega dušika nad 20 mg/L, kar po sedaj veljavni zakonodaji pomeni čezmerno obremenjevanje okolja. Zato je nadgradnja čistilnih naprav za učinkovito čiščenje hraniv nujna. Za naše preskuse smo postavili pilotno čistilno napravo v dveh ločenih enotah. Obe enoti smo vsako posebej postavili po postopku s pred-denitrifikacijo z zaporedno postavitvijo denitrifikacijskega in dvema nitrifikacijskima reaktorjema ter usedalnikom. V pilotno napravo smo dovajali odpadno vodo po mehanski stopnji čiščenja CČN Domžale – Kamnik. V preskusni enoti smo v denitrifikacijski reaktor dovajali mehansko in kemijsko dezintegrirano aktivno blato. Z dezintegracijo aktivnega blata lahko dosežemo poškodbo celic v takšni meri, da postane z organskim virom ogljika bogata celična vsebina dostopna heterotrofnim mikroorganizmom za proces denitrifikacije. Iz rezultatov analiz procesov nitrifikacije in denitrifikacije je razvidno, da je bila največja specifična hitrost nitrifikacije 1,4 g N/m².d in največja specifična hitrost denitrifikacije 0,75 g N/m².d, pri temperaturi 20 °C. V pilotni napravi, kjer je bilo dodano dezintegrirano aktivno blato, smo dosegli učinek denitrifikacije do 96,8 %, v enoti brez dodanega dezintegriranega aktivnega blata pa do 92,2 %. Iz koncentracij ostanka nitratnega dušika v denitrifikacijskih reaktorjih ugotavljamo, da sistem ni učinkoval optimalno. Vrednosti koncentracije nitratnega dušika so bile na iztoku iz denitrifikacijskih reaktorjev tudi nad 20 mg NO₃-N/L. Najverjetnejša vzroka za nezadostno delovanje sta prisotnost kisika in pomanjkanje organskih snovi v pred-denitrifikacijskem reaktorju. Z dodajanjem dezintegriranega blata v sistem pilotne naprave s postopkom pred-denitrifikacije, smo skušali nakazati možnost uporabe dezintegriranega aktivnega blata kot vira ogljika za denitrifikacijo. Z njegovo uporabo se nakazuje boljše čiščenje odpadne vode.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Md
DC 628.35:579.64(043.2)=163.6
CX activated sludge disintegration/carbon source for denitrification/terciary treatment
AU MIKLAVČIČ, Jana
AA Toman, J. Mihael (supervisor)
PP SI-1000 Ljubljana, Jamnikarjeva 101
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, University Postgraduate Study Programme in Environmental Protection
PY 2010
TI SUITABILITY OF ACTIVATED SLUDGE AS A CARBON SOURCE FOR DENITRIFICATION
DT M.Sc. Thesis
NO XIV, 103 p., 10 tab., 59 fig., 9 ann., 58 ref.
LA sl
AL sl/en
AB Many waste water treatment plants in Slovenia have secondary treatment in which organic weight of water is decreased during water treatment process and where carbon component is removed, but these waste water treatment plants lack efficient removal of nutrients (nitrogen and phosphorous compounds), which is called tertiary waste water treatment. At the effluent of treatment plants the concentration of total nitrogen is above 20 mg/L, which is a result of absence of nitrification and denitrification processes in which nitrogen compounds are biologically eliminated. This places an excess weight on the environment according to current legislation and therefore the upgrade of waste water treatment plants is needed in order to efficiently remove nutrients. We set up pilot waste water treatment plant in two separate units. Both units were built with pre-denitrification process, which consists of consecutive denitrification reactor, two nitrification reactors and a clarifier. Pilot waste water treatment plant was supplied with waste water after mechanical treatment in CČN Domžale-Kamnik. In our test unit we supplied mechanical and chemical disintegrated active sludge to denitrification reactor. With disintegration of active sludge the cells-disruption occurs and intracellular content is released. It is a rich source of organic carbon which becomes accessible to heterotrophic microorganisms for denitrification. The highest specific velocity of nitrification was 1,4 g N/m².d and of denitrification 0,75 g N/m².d at temperature 20 °C. In pilot plant with added disintegrated sludge the efficiency was up to 96,8 % and in the unit without added disintegrated sludge it was 92,2 %. We ascertained from concentration of remainder nitrate that the system was not operating optimally. The concentration of nitrate at the effluent of denitrification reactors has also risen above 20 mg NO₃-N/L. The cause for inadequate function is most likely in the presence of oxygen and deficiency of organic compounds in a pre-denitrification reactor. By adding disintegrated active sludge in pilot plant with pre-denitrification we tried to indicate the option of using disintegrated active sludge as a carbon source for denitrification. By using it the improved treatment of waste water is indicated.

KAZALO VSEBINE

Ključna dokumentacijska informacija	str. III
Key words documentation	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic	VII
Kazalo slik	VIII
Kazalo prilog	XI
Okrajšave in simboli	XII
Slovarček	XIV

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
2	PREGLED OBJAV	4
2.1	OPIS DELOVANJA CČN DOMŽALE-KAMNIK	4
2.2	PROCES ČIŠČENJA ODPADNE VODE S PLAVAJOČO PRITRJENO BIOMASO – UPORABA NOSILCEV »KALDNES K1«	7
2.3	VLOGA MIKROORGANIZMOV PRI PROCESU ČIŠČENJA ODPADNE VODE	12
2.4	PROCES ČIŠČENJA ODPADNE VODE	17
2.4.1	Hidroliza organskih spojin	18
2.4.2	Oksidacija organskih spojin	19
2.4.3	Nitrifikacija	21
2.4.4	Denitrifikacija	25
2.5	DEZINTEGRACIJA AKTIVNEGA BLATA	29
3	MATERIALI IN METODE	38
3.1	OPIS LABORATORIJSKE PILOTNE NAPRAVE	38
3.2	DEZINTEGRACIJA ODVEČNEGA AKTIVNEGA BLATA	41
3.3	AKTIVNA SPECIFIČNA POVRŠINA IN NASIPNI VOLUMEN KALDNES NOSILCEV	42
3.4	VZORČENJE	43
3.5	FIZIKALNO-KEMIJSKE IN BIOKEMIJSKE METODE	44
3.5.1	Meritve temperature	44
3.5.2	Meritve pH	45
3.5.3	Določanje kemijske potrebe po kisiku (KPK)	45

3.5.4	Določanje topnega dela kemijske potrebe po kisiku (sKPK)	46
3.5.5	Določanje hlapnih maščobnih kislin (VFA) v dezintegriranem aktivnem blatu	46
3.5.6	Določanje biokemijske potrebe po kisiku (BPK ₅)	46
3.5.7	Določanje topnega dela biokemijske potrebe po kisiku (sBPK ₅)	47
3.5.8	Določanje biokemijske potrebe po kisiku v 21 dneh (BPK ₂₁) in njenega topnega dela (sBPK ₂₁)	47
3.5.9	Merjenje koncentracije raztopljenega kisika	47
3.5.10	Določanje amonijevega dušika (NH ₄ -N)	48
3.5.11	Določanje nitratnega dušika (NO ₃ -N)	48
3.5.12	Določanje skupnega dušika (TN)	48
3.5.13	Določitev topnega dela skupnega dušika (sTN)	49
3.6	TEHNOLOŠKI PARAMETRI	49
3.6.1	Določanje celotnih suspendiranih snovi (TSS)	49
3.6.2	Določanje koncentracije biomase v biofilmu (MLSS)	49
3.6.3	Merjenje pretokov vtoka in povratnega toka odpadne vode	50
3.6.4	Izračun hidravličnega zadrževalnega časa	50
3.7	DOLOČITEV KINETIČNIH IN STEHIOMETRIJSKIH PARAMETROV	51
3.7.1	Izračun hitrosti nitrifikacije	51
3.7.2	Izračun hitrosti denitrifikacije	52
3.7.3	Izračun učinka denitrifikacije	53
3.7.4	Meritev endogenega dihanja	54
3.7.5	Izračun vsebnosti celotnih suspendiranih snovi	54
3.8	MIKROSKOPSKA METODA DOLOČANJA RAZLIK MED DEZINTEGRIRANIM IN NEOBDELANIM AKTIVNIM BLATOM	55
4	REZULTATI Z RAZPRAVO	56
4.1	DOLOČITEV HITROSTI PROCESA NITRIFIKACIJE	56
4.2	DOLOČITEV UČINKA IN HITROSTI PROCESA DENITRIFIKACIJE	65
4.3	REZULTATI MERITEV ENDOGENE RESPIRACIJE	81
4.4	REZULTATI VSEBNOSTI SUSPENDIRANIH SNOVI	82
4.5	REZULTATI MIKROSKOPSKEGA PREGLEDA VZORCEV NEOBDELANEGA IN DEZINTEGRIRANEGA AKTIVNEGA BLATA	84
5	SKLEPI	93
6	POVZETEK	95
7	SUMMARY	97
8	VIRI	99
	ZAHVALA	
	PRILOGE	

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Tehnične značilnosti nosilnih elementov Kaldnes K1	9
Preglednica 2: Značilni rodovi organotrofov v aktivnem blatu	16
Preglednica 3: Sestava odpadne vode in glavne reakcije, ki potekajo z aktivno biomaso (Henze s sod., 2008).....	18
Preglednica 4: Osnovne fiziološke in strukturne značilnosti rodov bakterij <i>Nitrosomonas</i> in <i>Nitrobacter</i>	24
Preglednica 5: Rodovi bakterij, ki imajo predstavnike vrst med denitrifikatorji	26
Preglednica 6: Dušikove spojine, ki nastanejo pri nitrifikaciji in denitrifikaciji	27
Preglednica 7: Vrednosti parametrov KPK, sKPK, BPK ₅ , sBPK ₅ , BPK _n in sBPK _n v odpadni vodi po mehanski stopnji	60
Preglednica 8: Simulacija učinka pred-denitrifikacije in povratnega toka na skupni učinek pred-denitrifikacije.....	71
Preglednica 9: Vsebnost topnega KPK (mg O ₂ /L) pri različnem času obdelave aktivnega blata	77
Preglednica 10: Vsebnost hlapnih maščobnih kislin (mg/L) pri različnem času obdelave aktivnega blata.....	77

KAZALO SLIK

Slika 1:	Centralna čistilna naprava Domžale-Kamnik	4
Slika 2:	Minimalne, povprečne in maksimalne vrednosti amonijevega dušika na iztoku iz CČN DK v letu 2008.....	5
Slika 3:	Rezultati parametrov KPK in BPK ₅ na vtoku in iztoku CČN DK za leto 2008	5
Slika 4:	Rezultati parametrov za skupni N in skupni P na vtoku in iztoku CČN DK za leto 2008	6
Slika 5:	Prikaz nastanka biofilma v petih fazah (vir:www.nature.com/.../v2/n2/fig_tab/nrd1008_F1.html, 19. marec 2010)....	7
Slika 6:	Nosilci Kaldnes K1	8
Slika 7:	Uporaba nosilnih elementov Kaldnes: (a) aerobni reaktor – zračenje; (b) anoksični ali anaerobni reaktor – mešanje (Ødegaard, 2006).....	8
Slika 8:	Uporaba plavajočih nosilcev Kaldnes K1 kot proces MBBR v bazenu CČN DK	9
Slika 9:	Shema transportnih procesov v idealnem biofilmu (Platters s sod., 2006)	10
Slika 10:	Različna uporaba reaktorjev MBBR pri čiščenju odpadnih vod (Ødegaard, 2006).....	11
Slika 11:	<i>Ameba sp.</i>	13
Slika 12:	a) <i>Opercularia sp.</i> in b) <i>Euplotes sp.</i>	13
Slika 13:	Rotatoria	13
Slika 14:	a) <i>Ameba sp.</i> , b) <i>Paramecium sp.</i> in c) <i>Litonotus sp.</i>	13
Slika 15:	Kolonija <i>Vorticella sp.</i> na kosmu	14
Slika 16:	Nosilni element Kaldnes K1, obraščen z biofilmom (vir: http://advantage-environment.com/byggnader/microbiology-in-focus-for-water-treatment/)..	14
Slika 17:	Poenostavljena shema metabolnih poti katabolizma in anabolizma (Henze s sod., 2008)	15
Slika 18:	Shematski prikaz pretvorbe substrata v novo celično biomaso (Y) in energijo (1-Y) (Spanjers, 1998).	20
Slika 19:	Proces razgradnje dušikovih spojin v odpadni vodi.....	22
Slika 20:	Modificiran Ludzack-Ettingerjev sistem (Henze s sod., 2008)	29
Slika 21:	Prikaz možnih lokacij dezintegracijskih naprav v sistemu čiščenja odpadnih vod	31
Slika 22:	Shema pilotne laboratorijske čistilne naprave.....	39
Slika 23:	Pilotna čistilna naprava a) reaktorji in b) celoten sistem s prečrpavanjem dezintegriranega aktivnega blata	40
Slika 24:	Mehanska dezintegracija blata z mešalom homogenizatorja Kinematica PT 1200E Polytron.....	41
Slika 25:	Ultrazvočni čistilec T820/H.....	42
Slika 26:	Reaktorji pilotne čistilne naprave, napolnjeni z nosilci Kaldnes K1.....	43
Slika 27:	Koncentracija amonijevega dušika na vtoku in iztoku iz nitrifikacijskega reaktorja enote B pilotne čistilne naprave	56
Slika 28:	Specifična hitrost nitrifikacije r_{NIT}^* v odvisnosti od koncentracije NH_4-N v nitrifikacijskih reaktorjih enot A in B.....	57
Slika 29:	Specifična hitrost nitrifikacije r_{NIT}^* v odvisnosti od specifične obremenitve L^* nitrifikacijskega reaktorja NI z NH_4-N pri temperaturi 20 °C	58

Slika 30:	Koncentracija raztopljenega kisika v drugem nitrifikacijskem reaktorju NI 3 enot A in B pri enakem pretoku vpihanega zraka	59
Slika 31:	Meritev BPK in sBPK v 21 dneh v odpadni vodi po mehanski stopnji dne 17.11.2008	61
Slika 32:	Meritev BPK in sBPK v 21 dneh v odpadni vodi po mehanski stopnji dne 18.11.2008	62
Slika 33:	Meritev BPK in sBPK v 21 dneh v odpadni vodi po mehanski stopnji dne 19.11.2008	62
Slika 34:	Meritev BPK in sBPK v 21 dneh v odpadni vodi po mehanski stopnji dne 21.11.2008	63
Slika 35:	Meritev BPK in sBPK v 21 dneh v odpadni vodi po mehanski stopnji dne 22.11.2008	63
Slika 36:	Meritev BPK in sBPK v 21 dneh v odpadni vodi po mehanski stopnji dne 01.12.2008	64
Slika 37:	Koncentracija $\text{NO}_3\text{-N}$ na vtoku in iztoku iz DNI 1 v enoti A	65
Slika 38:	Koncentracija $\text{NO}_3\text{-N}$ na vtoku in iztoku iz DNI 1 v enoti B	66
Slika 39:	Vsebnost TN na vtoku ter vsebnosti $\text{NH}_4\text{-N}$ in $\text{NO}_3\text{-N}$ na iztoku iz pilotne naprave	67
Slika 40:	Vsebnost TN na vtoku ter vsebnosti $\text{NH}_4\text{-N}$ in $\text{NO}_3\text{-N}$ na iztoku iz pilotne naprave v času izvajanja preskusa z dodatno kemijsko dezintegracijo	68
Slika 41:	Učinek denitrifikacije	69
Slika 42:	Učinek denitrifikacije v času izvajanja preskusa z dodatno kemijsko dezintegracijo	70
Slika 43:	Specifična hitrost denitrifikacije r_{DEN}^* v odvisnosti od specifične obremenitve L^* denitrifikacijskega reaktorja z $\text{NO}_3\text{-N}$	72
Slika 44:	Specifična hitrost denitrifikacije r_{DEN}^* v odvisnosti od koncentracije $\text{NO}_3\text{-N}$ v denitrifikacijskih reaktorjih	73
Slika 45:	Specifična hitrost denitrifikacije r_{DEN}^*	74
Slika 46:	Specifična hitrost denitrifikacije r_{DEN}^* v odvisnosti od koncentracije sKPK ($1 \mu\text{m}$) v denitrifikacijskih reaktorjih	75
Slika 47:	Gibanje mase topnih organskih spojin izraženih s sKPK na vtoku v pilotno napravo in v posameznih reaktorjih	79
Slika 48:	Odvisnost koncentracije $\text{NO}_3\text{-N}$ v pred-denitrifikacijski coni od razmerja sKPK ($1 \mu\text{m}$) : TN na vtoku pilotne čistilne naprave	80
Slika 49:	Hitrost porabe kisika v dveh vzorcih neobdelanega aktivnega blata	81
Slika 50:	Hitrost porabe kisika v dezintegriranem aktivnem blatu	82
Slika 51:	Gibanje mase TSS v zadnjem nitrifikacijskem reaktorju NI 3 enot A in B pilotne naprave	83
Slika 52:	Koncentracija celotnih suspendiranih snovi v usedalnikih enot A in B pilotne naprave	83
Slika 53:	Koncentracija celotnih suspendiranih snovi na iztoku iz usedalnikov enot A in B pilotne naprave	84
Slika 54:	Vzorec (A) aktivnega blata, dezintegriranega 5 minut s homogenizatorjem, a) $100 \times$ in b) $200 \times$ povečava	86
Slika 55:	Vzorec (B) aktivnega blata, dezintegriranega 10 minut s homogenizatorjem, a) $100 \times$ in b) $200 \times$ povečava	87

Slika 56:	Vzorec (C1) aktivnega blata, dezintegriranega 15 minut s homogenizatorjem, a) 100 × in b) 200 × povečava	88
Slika 57:	Vzorec (D) aktivnega blata, dezintegriranega 30 minut s homogenizatorjem, a) 100 × in b) 200 × povečava	89
Slika 58:	Vzorec (K) aktivnega blata, dezintegriranega s homogenizatorjem 15 minut, z UZ 15 minut in obdelanega z žveplovo (VI) kislino, a) in b) 200 × povečava	90
Slika 59:	Vzorec (S) originalnega aktivnega blata, a) 100 × in b) 200 × povečava.....	91

KAZALO PRILOG

- Priloga A:** Fizikalno-kemijski parametri, izmerjeni na vtoku na pilotno čistilno napravo
- Priloga B:** Fizikalno-kemijski in tehnološki parametri, izmerjeni v reaktorju DNI 1 enote A
- Priloga C:** Meritve in izračuni parametrov za reaktor NI 3 in usedalnik v enoti A
- Priloga D:** Fizikalno-kemijski in tehnološki parametri, izmerjeni v reaktorju DNI 1 enote B
- Priloga E:** Meritve in izračuni parametrov za reaktor NI 3 in usedalnik v enoti B
- Priloga F:** Vrednosti izračunov nitrifikacije v reaktorjih NI 2 in NI 3 enote A
- Priloga G:** Vrednosti izračunov denitrifikacije v reaktorju DNI 1 enote A
- Priloga H:** Vrednosti izračunov nitrifikacije v reaktorjih NI 2 in NI 3 enote B
- Priloga I:** Vrednosti izračunov denitrifikacije v reaktorju DNI 1 enote A

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

Simbol	Pomen	Enota
BPK ₅	biokemijska potreba po kisiku v 5 dneh	mg O ₂ /L
BPK ₂₁	biokemijska potreba po kisiku v 21 dneh, končni BPK	mg O ₂ /L
C	ogljik	
HRT	hidravlični zadrževalni čas	h
KPK	kemijska potreba po kisiku	mg O ₂ /L
MLSS	koncentracija suspendiranih snovi v mešanici odpadne vode (koncentracija aktivnega blata)	g/L
MLVSS	organski del koncentracije suspendiranih snovi v mešanici odpadne vode	g/L
N	dušik	
N ₂	plinski dušik	
NH ₄ -N	amonijev dušik	
NO ₂ -N	nitritni dušik	
NO ₃ -N	nitratni dušik	
O ₃	ozon	
OUR	hitrost porabe kisika	mg O ₂ /L.h
P	fosfor	
PE	populacijski ekvivalent	1 PE je 60 g BPK ₅ /prebivalca na dan
P _{TSS}	vsebnost aktivnega blata	g/d
Q	pretok odpadne vode	L/h
Q _{Rvi}	pretok povratnega toka iz drugega nitrifikacijskega reaktorja v denitrifikacijski reaktor	L/h
r _{NIT}	hitrost nitrifikacije	mg N/L.h
r [*] _{NIT}	specifična hitrost nitrifikacije	g N/m ² .d
r _{DEN}	hitrost denitrifikacije	mg N/L.h
r [*] _{DEN}	specifična hitrost denitrifikacije	g N/m ² .d
sBPK ₅	topni del BPK ₅ (vzorec, filtriran skozi filter 1 µm)	mg O ₂ /L
sBPK ₂₁	topni del BPK ₂₁ (vzorec, filtriran skozi filter 1 µm)	mg O ₂ /L
sKPK	topni del KPK (vzorec, filtriran skozi filter 1 µm)	mg O ₂ /L
sKPK:TN	denitrifikacijski potencial	
SS	suspendirane snovi	mg/L
sTN	topni del skupnega dušika (vzorec, filtriran skozi filter 1 µm)	mg/L

Simbol	Pomen	Enota
TN	skupni dušik	mg/L
TP	skupni fosfor	mg/L
TSS	celotne suspendirane snovi	mg/L
U_{DNI}	učinek denitrifikacije	%
VFA	hlapne maščobne kisline	mg/L
VSS	organski del suspendirane snovi	mg/L
X_{TSS}	koncentracija suspendiranih snovi	mg/L

SLOVARČEK

Okrajšava/izraz	pomen
aerobno okolje	Okolje z raztopljenim kisikom.
aktivno blato	Nakopičena biomasa (kosmi), ki pri obdelavi odpadne vode nastane z rastjo bakterij in drugih mikroorganizmov, običajno v prisotnosti raztopljenega kisika.
anaerobno okolje	Okolje brez raztopljenega kisika, brez nitrita in nitrata.
anoksično okolje	Okolje, kjer ni prostega kisika, kisik vezan le v obliki nitrita in nitrata.
ATP	Adenozin trifosfat.
avtotrofni organizmi	Organizmi, ki potrebujejo anorganske snovi kot vir energije za rast.
biofilm	Tanek sloj mikroorganizmov na površini nosilcev.
biomasa	Celotna masa živih organizmov v danem vodnem telesu.
CČN DK	Centralna čistilna naprava Domžale-Kamnik.
denitrifikacija	Redukcija nitrata s pomočjo bakterij do elementarnega dušika.
dezintegracija	Različni procesi obdelave blata pri katerih se celice poškodujejo v taki meri, da je celična tekočina lahko dostopna kot vir energije za druge organizme.
DNI	Denitrifikacijski reaktor pilotne naprave.
endogena respiracija	Poraba kisika za lastno dihanje organizmov brez dodajanja substrata.
evtrofikacija	Čezmerno obremenjevanje voda s hranivi (nitrati, fosfati).
flotacija	Dvigovanje v vodi suspendiranih snovi na gladino (izplavljanje).
heterotrofni organizmi	Organizmi, ki potrebujejo organsko snov kot vir energije za rast.
hraniva	Hranilne snovi, potrebne za hrano mikroorganizmom, kot sta na primer N in P.
ksenobiotiki	Sintetične spojine.
MBBR	Sistem čiščenja odpadne vode na plavajočih nosilnih elementih s pritrjeno-imobilizirano biomaso (ang. moving bed biofilm reactors).
NI	Nitrifikacijski reaktor pilotne naprave.
nitrifikacija	Oksidacija amonijevega in organsko vezanega dušika s pomočjo bakterij do nitratnega dušika.
sekundarno čiščenje odpadne vode	Stopnja biološkega čiščenja z aktivnim blatom za odstranjevanje razgradljivih organskih snovi.
terciarno čiščenje odpadne vode	Čiščenje odpadne vode, kjer se odstranjujejo hraniva (dušikove in fosforne spojine).
UZ	Dezintegracija z ultrazvokom.

1 UVOD

Osnovni namen čiščenja odpadnih voda je zmanjšanje onesnaženosti okolja z odpadnimi vodami in zaščita zaloga pitne vode. V Republiki Sloveniji je bilo do leta 2007 po podatkih Agencije RS za okolje evidentiranih 73 komunalnih čistilnih naprav za čiščenje odpadnih vod z območij poseljenosti, večjih od 2.000 PE, od katerih je imelo 19 čistilnih naprav izvedeno terciarno čiščenje odpadnih vod. Terciarno čiščenje je čiščenje odpadnih vod po postopku, s katerim se dosega odstranjevanje dušika (N) in fosforja (P), medtem ko ima večina ostalih čistilnih naprav izvedeno sekundarno čiščenje, pri katerem se iz odpadne vode odstranjuje predvsem ogljik (C).

V letu 2007 je bila skupna velikost delujočih čistilnih naprav 1,967.810 PE. Terciarno očiščenih odpadnih vod je bilo za 630.223 PE, 1,252.967 PE je bilo odpadnih vod, očiščenih na sekundarnem nivoju, preostanek pa na primarnem. Glede na skupno količino očiščene odpadne vode, 110 milijonov m³, je delež terciarnega čiščenja 28 %. Pri 15 čistilnih napravah pa je bil dosežen več kot 70 % učinek čiščenja celotnega dušika.

Zakonsko predpisane mejne vrednosti parametrov v odpadni vodi so določene v Uredbi o emisiji snovi pri odvajanju odpadne vode iz komunalnih čistilnih naprav (Ur.l. RS, št. 45/07 in št. 63/09). Pri sekundarni stopnji čiščenja je mejna vrednost amonijevega dušika 10 mg/L za čistilne naprave velikosti od 2.000 PE do 100.000 PE, oziroma 5 mg/L za čistilne naprave enake ali večje od 100.000 PE. Mejna vrednost celotnega dušika je pri sekundarni stopnji čiščenja 25 mg/L oziroma 20 mg/L za večje čistilne naprave. Pri terciarnem čiščenju odpadne vode je zakonsko predpisana mejna vrednost koncentracije amonijevega dušika 10 mg/L za čistilne naprave velikosti od 2.000 PE do 100.000 PE L oziroma 5 mg/L za čistilne naprave, enake ali večje od 100.000 PE. Mejna vrednost celotnega dušika je 15 mg/L oziroma 10 mg/L za večje čistilne naprave. Predpisana mejna vrednost za učinek čiščenja celotnega dušika je 70 % oziroma 80 % za večje čistilne naprave.

Terciarno čiščenje je v skladu z navedeno uredbo čiščenje komunalne odpadne vode po postopku, s katerim se odstranjujeta N in P tako, da dosežemo predpisane mejne vrednosti. Terciarno čiščenje odpadnih vod je obvezno v primeru iztekanja odpadnih vod iz komunalne čistilne naprave v površinske vode na občutljivih območjih. Občutljiva območja so določena zaradi eutrofikacije in območja kopalnih voda. Zadnja sprememba uredbe v letu 2009 se zaradi novih okoliščin na področju upravljanja voda, ki so nastale z vstopom Romunije in Bolgarije v Evropsko unijo, nanaša tudi na Črno morje, ki je prepoznano kot občutljivo območje zaradi eutrofikacije. Zaradi navedenega bo treba na njegovem celotnem prispevnem območju, torej na celotnem območju Donave, ki v RS predstavlja 80 % ozemlja, zagotoviti tretjo stopnjo čiščenja komunalne odpadne vode z območij poselitve z obremenitvami, večjimi od 10.000 PE. Obstoječe čistilne naprave se morajo novim zahtevam prilagoditi sedem let po uveljavitvi spremembe uredbe, torej do leta 2016.

Biološko odstranjevanje dušika je terciarna stopnja čiščenja, pri kateri poteka dvostopenjski proces z nitrifikacijo v aerobnem okolju, pri čemer se amonijevi ioni pretvorijo v nitratne, zatem sledi denitrifikacija v anoksičnem okolju, pri čemer se nitratni ioni reducirajo do elementarnega dušika.

Centralna čistilna naprava Domžale-Kamnik (v nadaljevanju CČN DK) je komunalna čistilna naprava s sekundarno stopnjo čiščenja odpadnih vod z zmogljivostjo 200.000 PE, ki ne zagotavlja ustreznih koncentracij skupnega dušika na iztoku, po drugih parametrih pa glede na rezultate monitoringa emisij snovi v odpadno vodo deluje na meji svojih zmogljivosti. Z optimizacijo procesa večji del leta poteka nitrifikacija, zaradi odsotnosti denitrifikacijskega bazena pa koncentracija skupnega dušika na iztoku presega 20 mg/L, kar pomeni čezmerno obremenjevanje okolja. Zaradi nedoseganja mejnih vrednosti učinkov čiščenja celotnega dušika, in ker se čiščene odpadne vode odvajajo v reko Kamniško Bistrico, ki je del prispevnega območja reke Donave, bo morala CČN DK zagotoviti nadgradnjo za učinkovito čiščenje hraniv N in P.

Za učinkovito čiščenje hraniv z denitrifikacijsko stopnjo je nujno potrebna dovolj visoka vsebnost lahko razgradljivega ogljika. Analiza parametrov na vtoku v čistilno napravo je pokazala, da kar 40 % časa primanjkuje lahko razgradljivega substrata, zato je pričakovati, da odstranjevanje nitratnega dušika s postopkom denitrifikacije brez dodatnega vira C ne bo popolno.

Odvečno aktivno blato vsebuje 70 – 80 % organskih snovi ter le 7 % N. Glede na visoko vsebnost organskih snovi, bi bilo lahko odvečno aktivno blato vir C, ki bi ga dodajali v procesu denitrifikacije. Ker je odvečno blato sestavljeno iz mikroorganizmov, nežive organske in anorganske snovi in ker se celice mikroorganizmov slabo hidrolizirajo, stopnjo povečamo z ustreznim razbitjem celic – dezintegracijo, ki je lahko mehanska, kemijska, biološka ali kombinacija teh. Cilj dezintegracije odvečnega blata je, da se celice poškodujejo v takšni meri, da celična vsebina, bogata z organskim virom ogljika, postane dostopna za mikroorganizme pri procesu denitrifikacije.

Cilj magistrske naloge je preučiti možnost učinkovitega čiščenja N z uporabo vira C iz dezintegriranega aktivnega blata v pilotni čistilni napravi s sistemom čiščenja s pritrjeno biomaso na plavajočih nosilnih elementih (angl. moving bed biofilm reactors, v nadaljevanju MBBR).

Za izvedbo magistrske naloge smo postavili naslednje delovne hipoteze:

1. Odpadna voda v mešanem kanalizacijskem sistemu na vtoku na čistilno napravo občasno ne vsebuje dovolj lahko razgradljivega C, da bi potekalo učinkovito odstranjevanje dušikovih spojin iz pilotnega sistema, zato predvidevamo, da bo dodaten vir C v obliki dezintegriranega aktivnega blata izboljšal proces denitrifikacije, s tem pa uspešno odstranjevanje dušikovih spojin iz sistema.

2. Pokazala se bo smotrnost uporabe dezintegriranega aktivnega blata kot notranjega vira C, ki lahko nadomesti komercialne vire, kot so metanol, etanol ali acetat.
3. Različne vrste in intenzitete dezintegracije dosežejo različno stopnjo razbitja celic, s tem pa različne vsebnosti sproščenih lahko razgradljivih ogljikovih spojin, dostopnih za mikroorganizme pri denitrifikaciji.
4. Postavitev pilotnih reaktorjev s pred-denitrifikacijo s postopkom MBBR bo zadostovalo za učinkovito odstranjevanje dušikovih spojin iz odpadne vode.

2 PREGLED OBJAV

2.1 OPIS DELOVANJA CČN DOMŽALE-KAMNIK

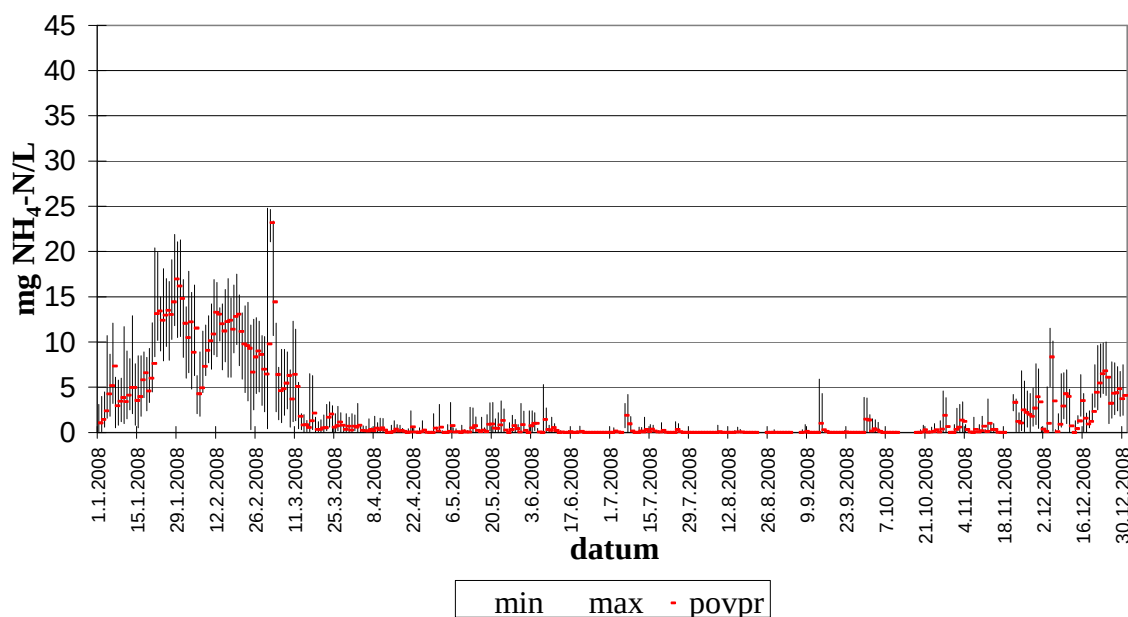
Centralna čistilna naprava Domžale-Kamnik je dvostopenjska biološka čistilna naprava z anaerobno stabilizacijo blata, ki deluje od leta 1980 in čisti komunalne, industrijske in padavinske odpadne vode z območij Domžal, Kamnika, Mengša in Trzina. Projektirana je za odstranjevanje ogljikovih komponent iz odpadne vode, izraženih kot parametra KPK in BPK_5 , pri čemer se odstrani nad 90 % organskih spojin, ni pa projektirana za odstranjevanje dušikovih in fosfornih spojin, ki se jih odstrani približno 35 %. Na CČN DK se letno očisti 7 milijonov m^3 mešane odpadne vode in približno 37.000 m^3 različnih biološko razgradljivih odplak, posebej pripeljanih na lokacijo. Iztok iz čistilne naprave je v reko Kamniško Bistrico, ki je po naravi hudourniški vodotok.



Slika 1: Centralna čistilna naprava Domžale-Kamnik

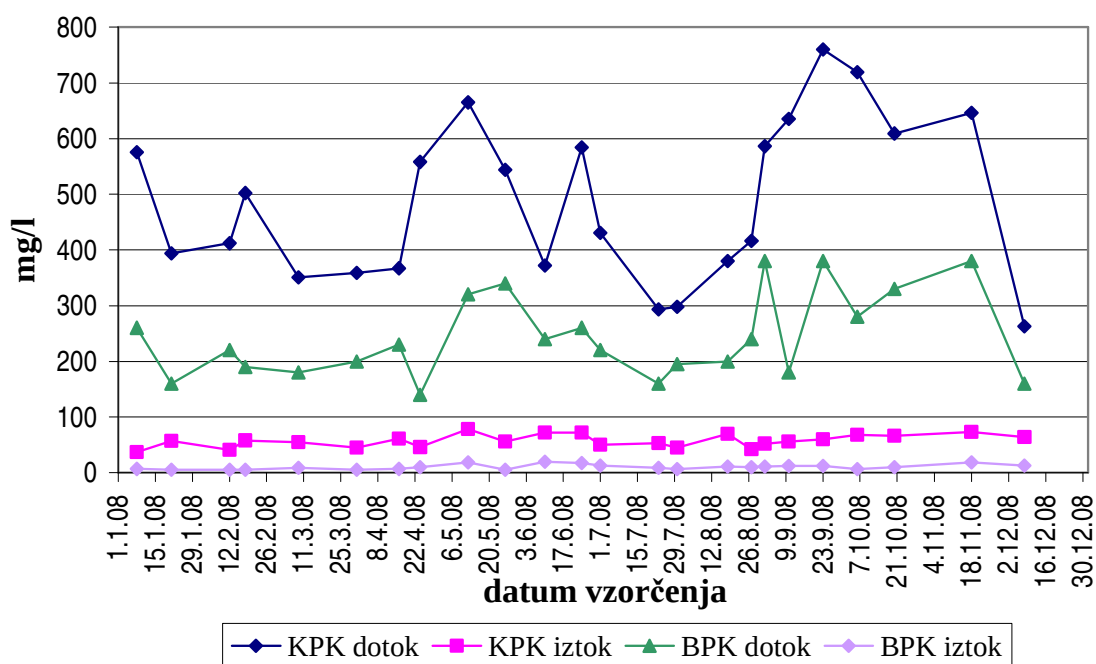
Stražar s sod. (2009) v letnem poročilu o delovanju CČN DK za leto 2008 navaja, da naprava zadovoljivo odstrani amonijev dušik (nitrifikacija poteka pri temperaturi nad 12 °C). Ker čistilna naprava nima reaktorja za denitrifikacijo, pa je koncentracija skupnega dušika na iztoku presežena.

Na sliki 2 so prikazane maksimalne, povprečne in minimalne koncentracije amonijevega dušika v letu 2008 na iztoku iz CČN DK, iz katerih se vidi odvisnost poteka nitrifikacije od temperature oz. letnega časa. Nitrifikacija v CČN DK pri temperaturi nad 12 °C poteka, kar je razvidno iz povprečne koncentracije amonijevega dušika, ki je v tem obdobju 0,5 mg/L. Celoletna povprečna koncentracija amonijevega dušika je 2,3 mg/L. Iz slike je tudi razvidno, da je v hladnejšem delu leta povprečna koncentracija amonijevega dušika nad 5 mg/L.



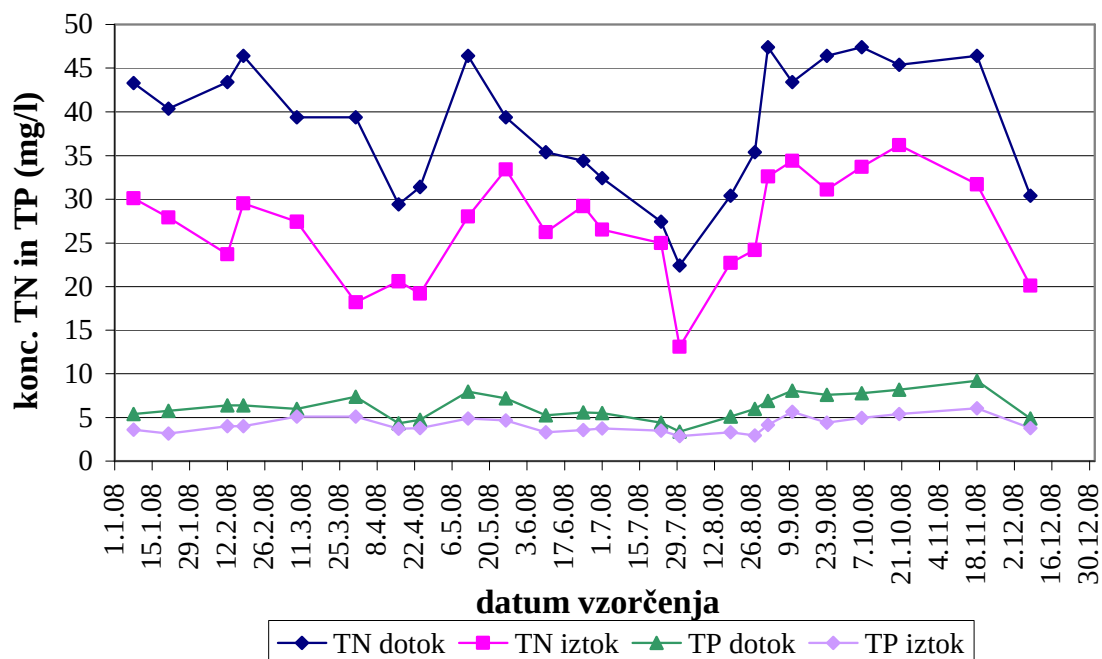
Slika 2: Minimalne, povprečne in maksimalne vrednosti amonijevega dušika na iztoku iz CČN DK v letu 2008

Na slikah 3 in 4 so prikazane obremenitve odpadne vode na vtoku in iztoku iz CČN DK na parametre KPK in BPK₅, izražene v mg O₂/L, ter koncentracije skupnega dušika in fosforja v mg/L za leto 2008 (vse vir Stražar s sod., 2009).



Slika 3: Rezultati parametrov KPK in BPK₅ na vtoku in iztoku CČN DK za leto 2008

Povprečna letna koncentracija KPK na vtoku CČN DK je bila 476 mg O₂/L, povprečna letna koncentracija BPK₅ pa 239 mg O₂/L. Preseganja parametrov KPK in BPK₅ na iztoku iz CČN v letu 2008 ni bilo. Maksimalni izmerjeni KPK na iztoku iz CČN je bil 78 mg O₂/L, kar je pod mejno dovoljeno koncentracijo, ki je 100 mg O₂/L. Povprečna vrednost parametra KPK v letu 2008 je bila 57 mg O₂/L. Na iztoku je bila povprečna vrednost parametra BPK₅ 10 mg O₂/L in ni presegala zakonsko predpisane vrednosti, ki je 20 mg O₂/L.



Slika 4: Rezultati parametrov za skupni N in skupni P na vtoku in iztoku CČN DK za leto 2008

Iz podatkov obratovalnega monitoringa in avtomatskih merilnikov CČN DK je razvidno, da je čistilna naprava za parameter skupni dušik na iztoku iz čistilne naprave samo občasno dosegala predpisane rezultate čiščenja, zato je ugotovljena čezmerna obremenitev okolja. Iz podatkov je razvidno, da je bila povprečna koncentracija skupnega dušika na vtoku 37,8 mg/L, na iztoku iz čistilne naprave pa 26,4 mg/L, kar presega zakonsko predpisano mejno vrednost 20 mg/L. Povprečna vrednost skupnega fosforja je bila na vtoku 6,1 mg/L, na iztoku iz čistilne naprave je bila povprečna vrednost skupnega fosforja 4,1 mg/L in bi presegala mejno vrednost za terciarno čiščenje, ki je za čistilne naprave večje od 100.000 PE 1 mg/L, saj se prilagoditveni rok za ta parameter še ni iztekel. Prav tako pa čistilna naprava ne dosega predpisanega 80 % učinka čiščenja hranilnih snovi, saj pri skupnem dušiku doseže učinek čiščenja 30,3 %, pri skupnem fosforju pa 32,9 %.

Odpadna voda se po sestavi spreminja tako čez dan, kot tudi med posameznimi dnevi. Posebno pozornost pa velja nameniti obdobju od oktobra do začetek decembra, torej času trajanja našega preskusa na pilotni čistilni napravi, na katero je dotekala odpadna voda po mehanski stopnji čiščenja iz CČN DK.

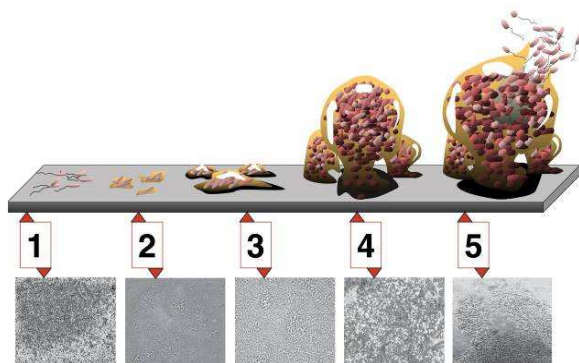
Kljub dejstvu, da CČN DK zaradi zahtevanih mejnih vrednosti po omenjeni uredbi ne zagotavlja ustrezne koncentracije skupnega dušika na iztoku, deluje na meji svojih zmogljivosti. V zadnjih letih je bil proces nitrifikacije toliko izboljšán, da poteka dokaj dobro, deloma tudi pri temperaturah pod 12 °C, vendar CČN DK nima zgrajenih reaktorjev za denitrifikacijsko stopnjo, zato koncentracija skupnega dušika na iztoku presega 20 mg/L, kar po novi uredbi pomeni čezmerno obremenjevanje okolja. Zato je nadgradnja CČN za učinkovito čiščenje hraniv nujna.

2.2 PROCES ČIŠČENJA ODPADNE VODE S PLAVAJOČO PRITRJENO BIOMASO – UPORABA NOSILCEV »KALDNES K1«

Poleg konvencionalnega čiščenja odpadne vode z aktivnim blatom s suspendirano biomaso se vse bolj uveljavljajo tudi sistemi čiščenja odpadne vode s pritrjeno plavajočo biomaso ali MBBR. Pri raziskovanju primernosti uporabe dezintegriranega aktivnega blata kot vira ogljika za denitrifikacijo smo v pilotni čistilni napravi uporabili sistem MBBR z nosilci Kaldnes K1. Pri tem sistemu se lahko prosto plavajoča, suspendirana biomasa pritrdi na plavajoči nosilec, kjer ustvari združbo biofilma, ki opravlja osnovne funkcije mikrobiološkega čiščenja odpadne vode. V biofilmu živi mešana združba heterotrofnih in avtotrofnih mikroorganizmov, ki med seboj tekmujejo za razpoložljive substrate in prostor. Razvitih je že več vrst nosilcev posameznih komercialnih proizvajalcev, kot sta na primer Kaldnes in Kuraray.

Biofilm nastaja v petih fazah (Æsøy, 1993) (Slika 5):

- (1) adsorbcija raztopljenih organskih snovi na mokro površino nosilca,
- (2) transport mikrobnih delcev na površino,
- (3) prilepljanje mikroorganizmov na površino nosilca,
- (4) prirast biofilma (razmnoževanje mikroorganizmov),
- (5) odcepitev biofilma.



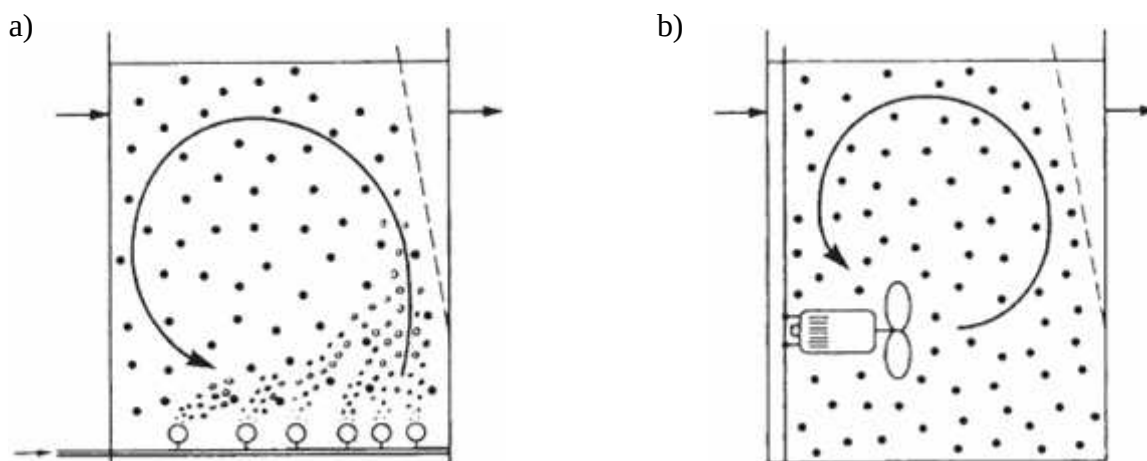
Slika 5: Prikaz nastanka biofilma v petih fazah
(vir: www.nature.com/.../v2/n2/fig_tab/nrd1008_F1.html, 19. marec 2010)

Na CČN DK v treh prezračevalnih bazenih, od skupno štirih, uporabljajo sistem čiščenja odpadne vode s suspendirano biomaso. Od leta 1996 v četrtem prezračevalnem bazenu uporabljajo sistem čiščenja s pritrjeno plavajočo biomaso na nosilcih Kaldnes K1, kot primer pilotne industrijske čistilne naprave. Rusten s sod. (1995) poroča, da je te nosilce razvilo podjetje Kaldnes med letoma 1980 in 1990.



Slika 6: Nosilci Kaldnes K1
(vir: www.veoliawaterst.com/kaldnes/en/carriers.htm, 19. marec 2010)

Nosilni elementi Kaldnes K 1 so cilindrične oblike z dvema notranjima predelnima stenama in 18 zunanjimi pregradami. Specifična teža nosilcev je $0,95 \pm 0,01$ kg/L, tako da so lažji od vode in prosto potujejo s tokovnicami v bioreaktorju, kar je prikazano na sliki 7. V sistemu, ki uporablja nosilce, ni potrebno povratno spiranje in vračanje aktivnega blata v reaktor. Presežek aktivnega blata, ki se odlušči z nosilcev, se preprosto odloči iz sistema kot odvečno blato (Ødegaard, 2006).



Slika 7: Uporaba nosilnih elementov Kaldnes: (a) aerobni reaktor – zračenje; (b) anoksični ali anaerobni reaktor – mešanje (Ødegaard, 2006)



Slika 8: Uporaba plavajočih nosilcev Kaldnes K1 kot proces MBBR v bazenu ČČN DK

V preglednici 1 so prikazane osnovne tehnične značilnosti nosilnih elementov Kaldnes K1 (Rusten s sod., 1995; Levstek, 2009).

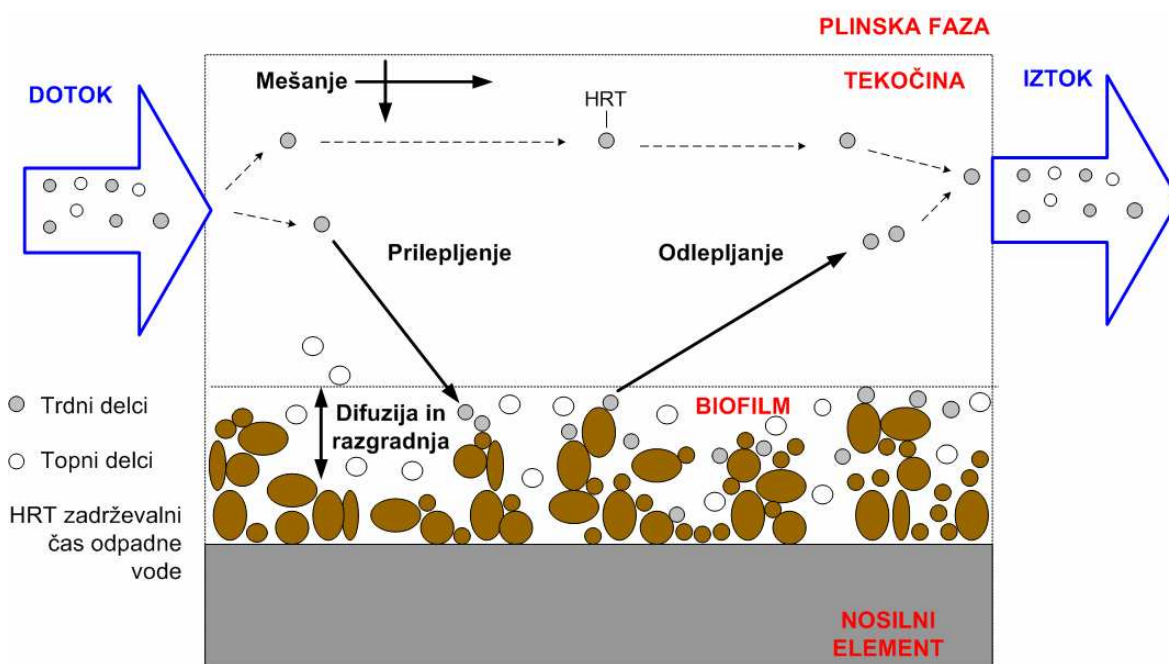
Preglednica 1: Tehnične značilnosti nosilnih elementov Kaldnes K1

	Enota	Vrednost
Vrsta materiala		polietilen
Premer	cm	0,9
Višina	cm	0,7
Specifična teža nosilcev	kg/L	$0,95 \pm 0,01$
Izpodrivni volumen	mL/nosilec	$\sim 0,26$ (~ 60 % glede na celoten volumen nosilca, če bi bil povsem zapolnjen)
Največja priporočljiva uporabljena količina nosilcev v celotnem reaktorju	vol %	67
Specifična površina celotnega nosilca	m^2/m^3	800
Aktivna specifična površina zaščitene notranjosti	m^2/m^3	500
Aktivna specifična površina pri polnitvi 67 vol %	m^2/m^3	359
Nasipna gostota	št. nosilcev/100 mL	~ 100

Priraščen biofilm na nosilnih elementih je sestavljen iz dveh delov: tekoče faze in trdnega dela, ki vsebuje številne vrste mikroorganizmov, trdne delce in inertne oz. nerazgradljive snovi.

Kinetika čiščenja predvsem topnih komponent v odpadni vodi je enaka tako v sistemu čiščenja s suspendirano biomaso kot v sistemu MBBR, le da morajo pri pritrjenem biofilmu substrat, kisik in hraniva pred razgradnjo difundirati skozi tekočinski sloj v notranjost biofilma, kjer so mikroorganizmi. Produkti biorazgradnje nato v obratni smeri difundirajo nazaj skozi tekočinski sloj v glavno tekočino. Raztopljene snovi, ki prehajajo v biofilm, lahko prodrejo le do določene globine biofilma, tako da je v tem primeru hitrost reakcije odvisna od difuzivnosti.

Raztopljene snovi se s pomočjo molekularne difuzivnosti prenašajo iz glavne tekočine v biofilm, kjer sodelujejo v biokemijskih procesih (Rauch s sod., 1999). Tisti del trdnih delcev, ki se prilepijo na površino biofilma, se biokemijsko razgradi. Preostali neprilepljeni trdni delci se odplaknejo iz reaktorja (Platters s sod., 2006). Da bi lahko razložili proces čiščenja s pritrjeno kulturo, je na sliki 9 shematično prikazano dogajanje v idealnem biofilmu (enakomerno razporejenem čez celotno površino nosilca, debeline 100 μm).

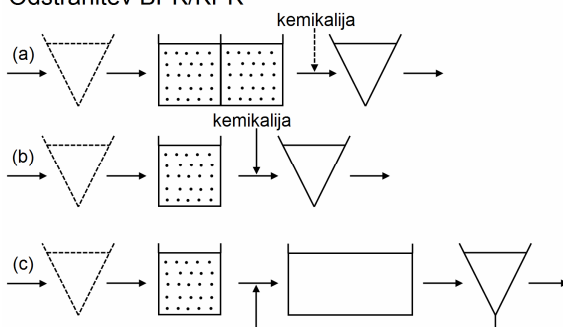


Slika 9: Shema transportnih procesov v idealnem biofilmu (Platters s sod., 2006)

Reakcijski procesi v MBBR so uporabni za mnoge različne sisteme, odvisno od namena čiščenja odpadne vode, ki ga želimo doseči. Ødegaard (2006) je v literaturi opisal različne načine čiščenja odpadnih vod s pritrjeno plavajočo biomaso, ki so prikazani na sliki 10. Med drugim je predstavil način, pri katerem namesto večjega nitrifikacijskega reaktorja

uporabimo dva ali več posameznih manjših nitrifikacijskih reaktorjev, ki jih postavimo drugega za drugim. V nasprotju s suspendirano biomaso v prvem reaktorju prevladujejo heterotrofni mikroorganizmi, ki odstranijo večino KPK, medtem ko je v ostalih največ avtotrofnih mikroorganizmov, ki nitrificirajo amonijev dušik. Takšna ločena, zaporedna postavitve omogoča optimizacijo procesov v vsakem reaktorju, neodvisno drug od drugega. Te ugotovitve smo upoštevali tudi pri našem preskusu, tako da smo v sistem pilotne naprave postavili zaporedne reaktorje MBBR, kar je podrobno opisano v poglavju 3.1.

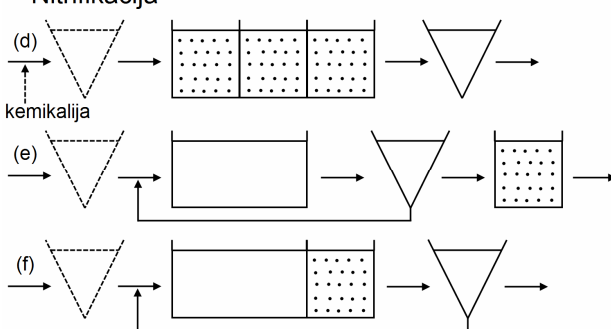
Odstranitev BPK/KPK



a) in b) Reaktorji MBBR, nameščeni v osnovni sistem čiščenja za odstranitev organskih snovi.

c) Reaktor MBBR, nameščen kot predčiščenje pred reaktorjem za čiščenje s suspendirano biomaso.

Nitrifikacija

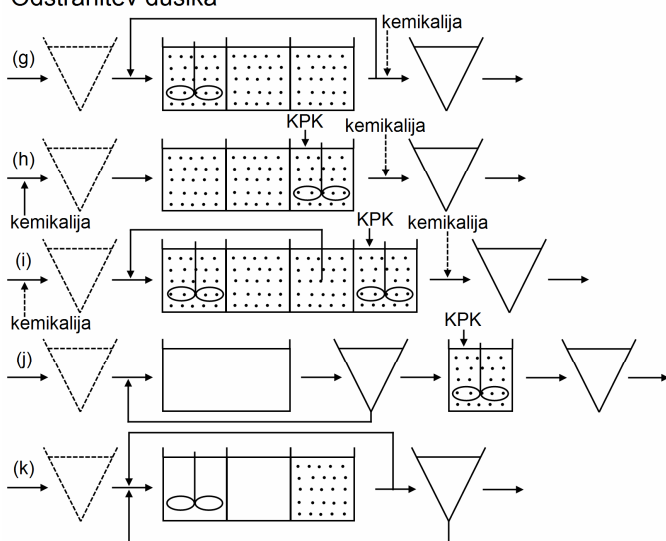


d) Več zaporednih reaktorjev MBBR za čiščenje organskih spojin in doseganje visoke stopnje nitrifikacije.

e) Reaktor MBBR, nameščen po sistemu s suspendirano biomaso za doseganje nitrifikacije.

f) Nosilci so nameščeni v zadnjem delu reaktorja s suspendirano biomaso.

Odstranitev dušika



g) MBBR pred-denitrifikacija.

h) MBBR post-denitrifikacija.

i) MBBR pred-denitrifikacija in post-denitrifikacija.

j) Sistem MBBR s post-denitrifikacijo, nameščen za reaktorjem s suspendirano biomaso.

k) Nosilci MBBR, nameščeni v zadnjem delu reaktorja s suspendirano biomaso.

Slika 10: Različna uporaba reaktorjev MBBR pri čiščenju odpadnih vod (Ødegaard, 2006)

Sistem MBBR je pokazal naslednje prednosti v primerjavi s konvencionalnim sistemom aktivnega blata:

- koncentracija blata je v vodni suspenziji 10 krat nižja kot v sistemu s suspendirano biomaso in je učinek čiščenja manj odvisen od končne ločitve aktivnega blata od očiščene vode (Ødegaard, 2006),
- pritrjena biomasa je bolj selekcionirana, ker ves čas deluje v enakih pogojih (Ødegaard, 2006),
- manjši vpliv na učinkovitost nitrifikacije pri znižani temperaturi (Germain s sod., 2006),
- manjši vpliv starosti blata na učinkovitost nitrifikacije.

Germain s sod. (2006) navaja, da je vzrok večje učinkovitosti sistema MBBR višja koncentracija aktivnih mikroorganizmov. Glede na to se sistem MBBR za enako učinkovitost čiščenja lahko uporabi v manjši čistilni napravi. Uporabiti pa ga je mogoče tudi v večji čistilni napravi, če ta ne zagotavlja dovolj učinkovitega čiščenja odpadnih vod. Ker nosilni elementi ostanejo v istem reaktorju, je dovolj časa, da se lahko v zadostni količini namnožijo mikroorganizmi, ki v sistemu s suspendiranim aktivnim blatom ne bi uspevali.

2.3 VLOGA MIKROORGANIZMOV PRI PROCESU ČIŠČENJA ODPADNE VODE

Biološke procese v čistilnih napravah opravljajo različni organizmi. Katere vrste organizmov bodo prisotne, je odvisno od pogojev, kot so vrsta substrata, vrsta elektronskega akceptorja, lastnosti usedanja in temperatura. Vsi organizmi v bioloških čistilnih napravah imajo izvor v odpadni vodi, zraku, tleh ali živalih ob čistilni napravi.

V glavnem ločimo dva tipa bioloških čistilnih naprav: s pritrjeno in suspendirano biomaso, ki omogočata različne pogoje preživetja, kar se kaže tudi pri vrstni sestavi organizmov.

Organizme v biološki čistilni napravi je Henze s sod. (1995) razdelil v naslednje skupine: bakterije, glive, alge, praživali in mnogoceličarji.

Bakterije se pojavljajo v največjem številu tako v sistemih z aktivnim blatom kot tudi v biofiltrih. Glavna vloga bakterij je primarna pretvorba in razgradnja raztopljenih organskih snovi. Sodelujejo pri razgradnji suspendiranih snovi pri proizvodnji ekstracelularnih encimov. Vsebnost bakterij v aktivnem blatu je 10^{10} - 10^{12} /L. Bakterije, najdene v čistilnih napravah, so običajno sestavljene iz 75 do 80 % vode in 20 do 25 % suhe snovi. Od tega je organskih spojin okoli 93 % in anorganskih 7 % (Henze s sod., 2008).

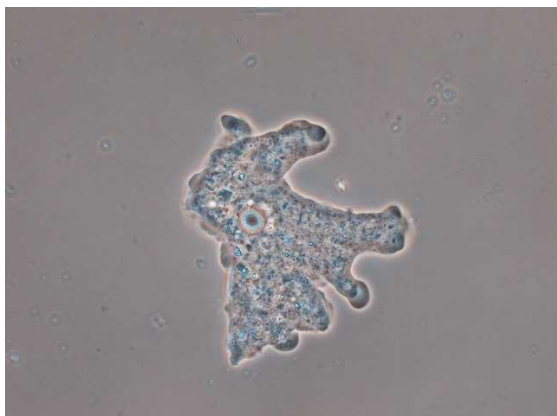
Glive tekmujejo z bakterijami za hrano, vendar se v večini primerov tekmovanje obrne v prid bakterijam. V primeru nizkega pH se v čistilni napravi pojavljajo glive. Relativno večja je prisotnost gliv v sistemih s pritrjeno biomaso kot v napravah s suspendirano biomaso.

Alge se pojavljajo na površinah biofiltrorv in v lagunah, kjer so razmere glede hrane in svetlobe ugodne.

Praživali (protozoa) se pojavljajo v biofiltrih in aktivnem blatu. V aktivnem blatu se pojavijo v različnem številu glede na obremenitev čistilne naprave. Nizko obremenjene odpadne vode vsebujejo mnogo vrst praživali, ki se hranijo z bakterijami, glivami, algami in suspendiranimi organskimi snovmi ter imajo pomembno vlogo v učinkovitem posedanju aktivnega blata v naknadnih usedalnikih.

Mnogoceličarji so višje živali. Pojavljajo se v aktivnem blatu in v biofilmu. Znale skupine so kotačniki (Rotifera), raki (Crustacea) in žuželke (Insecta).

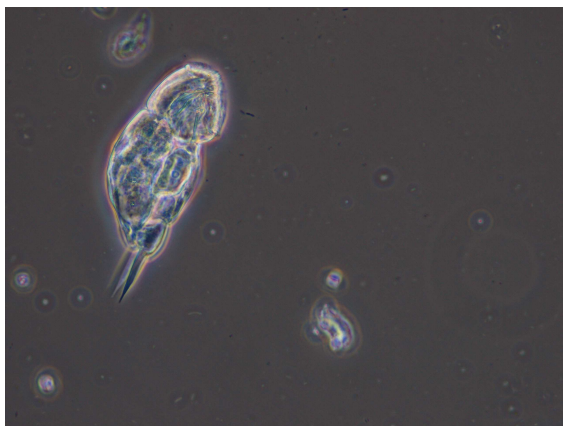
Posamezni organizmi iz aktivnega blata so prikazani na slikah od 11 do 15. Prve štiri fotografije smo izdelali pod mikroskopom pri $400\times$ povečavi, zadnjo, na sliki 15, pa pri $100\times$ povečavi.



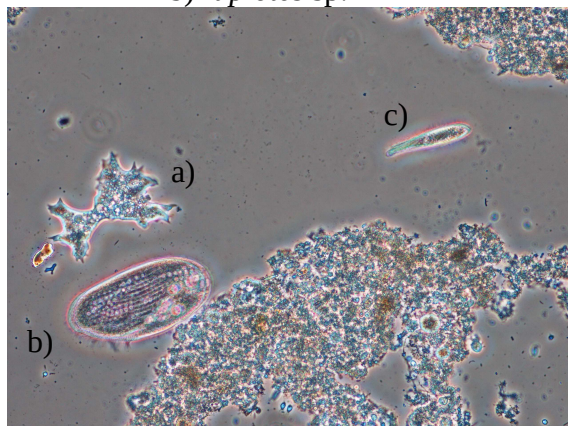
Slika 11: *Ameba sp.*



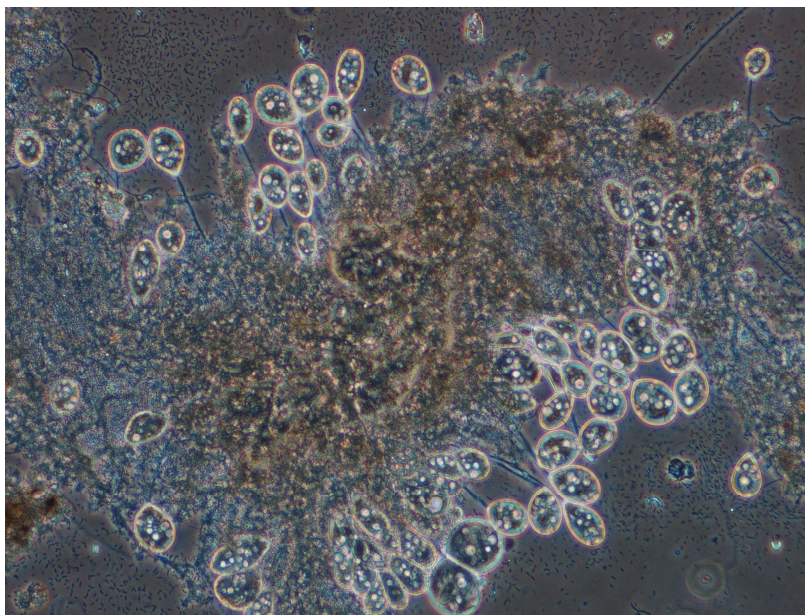
Slika 12: a) *Opercularia sp.* in
b) *Euplotes sp.*



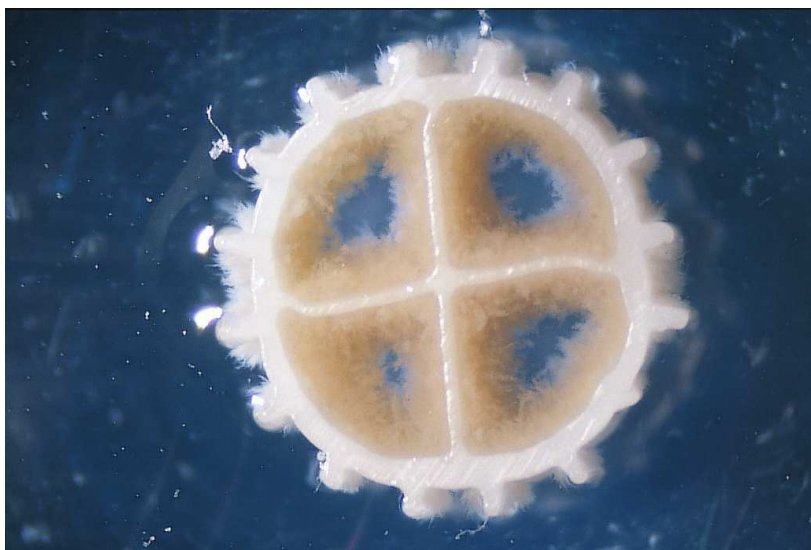
Slika 13: Rotatoria



Slika 14: a) *Ameba sp.*, b) *Paramecium sp.*
in c) *Litonotus sp.*

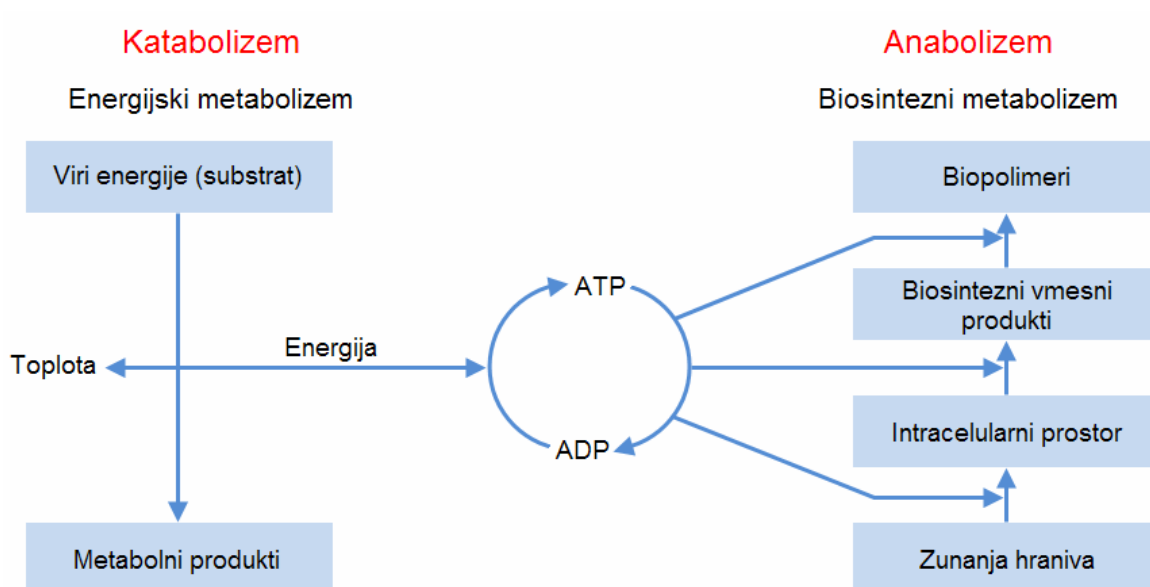


Slika 15: Kolonija *Vorticella* sp. na kosmu



Slika 16: Nosilni element Kaldnes K1, obraščen z biofilmom (vir: <http://advantage-environment.com/byggnader/microbiology-in-focus-for-water-treatment/>)

Za sintezo celičnih komponent mikroorganizmi potrebujejo organske in anorganske snovi. Metabolizem mikroorganizmov je vsota vseh kemijskih procesov v živi celici. Ločimo dva procesa: katabolizem in anabolizem (slika 17). Katabolične reakcije so zaloge celične energije. Katabolična reakcija je redoks reakcija, kjer se pri transportu elektronov iz donorja do akceptorja elektronov tvori adenozin trifosfat ATP. Anabolične reakcije uporabljajo to energijo za sintezo celularnih komponent iz vira ogljika in ostalih hraniv. Anabolični procesi so bolj ali manj enaki v vseh bakterijah, medtem ko se katabolične reakcije med posameznimi mikrobnimi skupinami razlikujejo.



Slika 17: Poenostavljena shema metabolnih poti katabolizma in anabolizma (Henze s sod., 2008)

Produkcija energije zahteva prisotnost donorja in akceptorja elektronov. Reducirane snovi nastopajo kot donor elektronov (organske snovi, amonij), medtem ko oksidativne snovi nastopajo kot njihov akceptor (kisik, nitrat).

Vir ogljika je lahko organski ali anorganski. Viri energije so organske, anorganske snovi ali svetloba. Mikroorganizme lahko v osnovi razdelimo po štirih merilih glede na (Henze s sod., 1995):

Vir energije	svetlobna energija kemijska energija	FOTOTROFI KEMOTROFI
Vir ogljika	anorganski organski	AVTOTROFI HETEROTROFI
Donor elektronov	anorganske spojine organske spojine	LITOTROFI ORGANOTROFI
Akceptor elektronov	kisik je prisoten kisik ni prisoten NO _x	AEROBNO OKOLJE ANAEROBNO OKOLJE ANOKSIČNO OKOLJE

Za čiščenje odpadne vode je odgovornih več vrst mikroorganizmov, ki s svojim specifičnim metabolizmom iz nje odstranijo različne snovi.

V združbi aktivnega blata prevladujejo organotrofni fakultativni anaerobi, ki predstavljajo kar 80 % vseh organizmov v združbi. Organotrofi se pojavljajo v sladki, pitni, odpadni, morski in brakični vodi ter v tleh. Nekateri so patogeni organizmi. Organotrofi oksidirajo organske snovi z aerobno ali anaerobno respiracijo. Organizmi, ki za oksidacijo lahko uporabljajo samo prosti kisik, so obligatni aerobi. Bakterije, ki so zmožne uporabljati prosti kisik ali drug vir kisika, če prostega ni na razpolago, so fakultativni anaerobi. Mikroorganizmi raje porabijo prosti kisik kot druge vire vezanega kisika.

V odpadnih vodah, kjer prevladujejo beljakovine, se najpogosteje pojavlja rod *Bacillus*, v tistih, kjer je pretežni del ogljikovih hidratov, pa je najštevilčnejši rod *Pseudomonas*.

Gerardi (2002) je predstavil najpogostejše rodove organotrofov v aktivnem blatu.

Preglednica 2: Značilni rodovi organotrofov v aktivnem blatu

rod	Obligatni aerobi	Fakultativni anaerobi
<i>Achromobacter</i>		X
<i>Acinetobacter</i>	X	
<i>Actinomyces</i>		X
<i>Aerobacter</i>		X
<i>Arthrobacter</i>	X	
<i>Bacillus</i>		X
<i>Beggiatoa</i>		X
<i>Cornynebacterium</i>		X
<i>Enterobacter</i>		X
<i>Escherichia</i>		X
<i>Flavobacterium</i>		X
<i>Klebsiella</i>		X
<i>Micrococcus</i>	X	
<i>Nocardia</i>	X	
<i>Proteus</i>		X
<i>Pseudomonas</i>		X
<i>Sphaerotilus</i>		X
<i>Thiothrix</i>	X	
<i>Zoogloea</i>		X

Organotrofi odstranjujejo raztopljene, trdne in koloidne organske spojine. Ker pridobijo energijo z oksidacijo organskih snovi, se imenujejo kemotrofi oziroma kemoorganotrofi. Organotrofi hitro absorbirajo lahko razgradljive organske snovi, kot so kisline in alkoholi. Oksidacija poteka znotraj bakterijskih celic. Manj razgradljive, netopne in kompleksnejše molekule organskih snovi se adsorbirajo na površino sluznice, ki obdaja bakterijsko celico, kjer poteka razgradnja kompleksnejših molekul s pomočjo eksoencimov, ki jih proizvajajo

bakterije v citoplazmi in jih sprostijo čez membrano na površino bakterije. Organotrofi so sposobni oksidirati tudi nekatere ksenobiotike ali sintetične spojine, kot so pesticidi in klorirani ogljikovodiki (Gerardi, 2002).

2.4 PROCES ČIŠČENJA ODPADNE VODE

Odpadna voda, ki priteka na čistilno napravo, je sestavljena iz organskih in anorganskih snovi. V biološkem reaktorju potekajo fizikalne, kemijske in biološke spremembe. V preglednici 3 so prikazani sestava odpadne vode, reakcije in končni produkti čiščenja. Tako anorganske kot organske snovi v odpadni vodi vsebujejo trdne in raztopljene snovi. Trdne snovi sestavljajo suspendirane neusedljive in usedljive snovi. Organske snovi lahko razdelimo na biološko razgradljive in nerazgradljive oz. težje razgradljive. Anorganske trdne snovi vključujejo suspendirane (neusedljive) in usedljive snovi. Anorganske topne snovi sestavljajo spojine, ki se lahko oborijo, biološko koristne ter neoborjene in biološko nekoristne snovi.

V biološkem reaktorju se vse biorazgradljive snovi lahko uporabijo v metabolizmu heterotrofnih organizmov in se akumulirajo v na novo nastalo biomaso, ki postane del organskih suspendiranih snovi (VSS). Ko ta biomasa odmre, zapusti bioreaktor kot biološko nerazgradljiva trdna organska snov, imenovana endogeni preostanek in večinoma sestavljena iz težko razgradljivih celičnih sten. Endogeni preostanek postane del biomase (VSS) v reaktorju. Težko razgradljive suspendirane in usedljive organske snovi skupaj s heterotrofnimi organizmi in preostankom endogene mase sestavljajo usedljive organske snovi, ki se akumulirajo v biološkem reaktorju. Usedljive in suspendirane anorganske snovi skupaj z oborjenimi topnimi snovmi tvorijo anorgansko trdne snovi (ISS). Biološko dostopne snovi se absorbirajo v biomaso ali pa se pretvorijo v plinasti del, ki zapusti sistem. Neoborjene in biološko nedostopne zapustijo reaktor z odpadno vodo (Henze s sod., 2008).

Preglednica 3: Sestava odpadne vode in glavne reakcije, ki potekajo z aktivno biomaso (Henze s sod., 2008)

Sestava odpadne vode				Reakcije		Sestava blata				
organske snovi	raztopljene	raztopljene	biološko nerazgradljive	iztok z odpadno vodo						
			biološko razgradljive	vnos v biomaso		celotne usedljive snovi	organske lahkohlapne usedljive snovi (VSS)	vse usedljive nesuspendirane snovi		
	trdne	suspendirane	biološko nerazgradljive	ulovijo se v aktivno biomaso						
			biološko razgradljive	vnos v biomaso						
		usedljive	biološko nerazgradljive	ulovijo se v aktivno biomaso						
			biološko razgradljive	vnos v biomaso						
anorganske snovi	trdne		usedljive	ulovijo se v aktivno biomaso					celotne usedljive snovi	anorganske usedljive snovi (ISS)
			suspendirane							
	raztopljene		spojine, ki se lahko oborijo	spremenijo se v usedljive trdne snovi						
			biološko koristne	prenos v	trdne snovi					
					plin	izhod plina				
			neoborjene in biološko nekoristne	iztok z odpadno vodo						

2.4.1 Hidroliza organskih spojin

Hidroliza je proces, pri katerem se večje molekule pretvorijo v manjše, lažje razgradljive. Pri biološkem čiščenju odpadne vode gre za razgradnjo substratov, pri čemer poteka več procesov, ki so soodvisni. Organske spojine, kot so proteini, maščobe in ogljikovi hidrati, se hidrolizirajo. Nastale kisline in sladkorji se razgrajujejo v anaerobnih pogojih prek vmesnega produkta acetata do metana in prostih plinov N_2 , CO_2 , H_2 (Henze s sod., 1995).

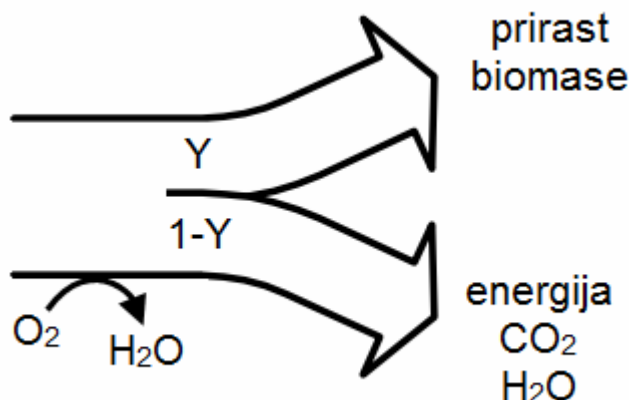
Proteini in peptidi se hidrolizirajo in nastajajo proste aminokisline, ki so gradniki novih proteinov. Lahko pa se razgradijo do anorganskih oblik (urea, amonij, nitrit, nitrat), ki v previsokih koncentracijah negativno vplivajo na okolje. Njihovo vsebnost je treba bistveno zmanjšati, kar s svojim metabolizmom omogočajo mikroorganizmi v aktivnem blatu.

Velik del organskih spojin v odpadni vodi je v trdni obliki in se morajo hidrolizirati, preden jih mikroorganizmi lahko uporabijo za svojo rast. Razgradnja trdnih in raztopljenih snovi lahko poteka tudi vzporedno. V primeru, da se na čistilni napravi izvajajo procesi denitrifikacije in odstranitve fosforjevih spojin, je razgradnja vira ogljika v trdnih snoveh bolj pomembna. Ta vir ogljika je ob ustrezni hidrolizi lahko vir lahko razgradljivega substrata za procesa denitrifikacije in odstranitve fosfornih spojin.

Običajno pa je proces hidrolize tisti mejni pogoj, ki določa hitrost biološke razgradnje odpadne vode (Henze s sod., 1995).

2.4.2 Oksidacija organskih spojin

Pri čiščenju odpadne vode sodeluje veliko mikroorganizmov, ki s svojim specifičnim metabolizmom razgrajujejo različne sestavine odpadne vode. V odpadni vodi so ogljikove in dušikove spojine v različno vezani obliki. Pri čiščenju odpadne vode mikroorganizmi te spojine razgradijo do te stopnje, da jih uporabijo kot vir energije za preživetje in razmnoževanje. Hitrost razgradnje je tako odvisna od mikrobne kulture ter njenih potreb po določenem substratu. Čiščenje odpadne vode z aktivnim blatom je največkrat aerobni proces, v katerem so mikroorganizmi kemoheterotrofi. Razgrajujejo organski ogljik iz odpadne vode, s čimer pridobijo energijo za sintezo novih celic. Pri tem uporabljajo kisik kot akceptor elektronov, organska snov v odpadni vodi pa jim služi kot vir donorjev elektronov. Tako se del substrata oksidira za nastanek energije, preostali del pa se vključi v novo biomaso (slika 17). Drugi dve skupini bakterij, odgovorni za odstranjevanje dušika, sta kemolitotrofne bakterije, ki oksidirajo amonij in nitrit do nitrata, in heterotrofi, ki jim nitrat služi kot akceptor elektronov, da ga v anoksičnih pogojih pretvorijo v elementarni dušik. Avtotrofni nitrifikacijski mikroorganizmi porabljajo manjši del amonijevega substrata za vključitev v biomaso, večina substrata se oksidira za nastanek energije (Spanjers s sod., 1995).



Slika 18: Shematski prikaz pretvorbe substrata v novo celično biomaso (Y) in energijo (1-Y) (Spanjers, 1998).

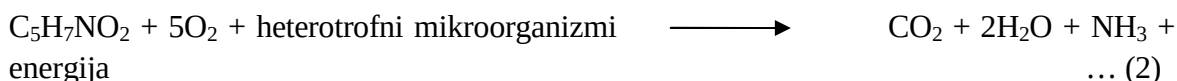
Oksidacija ogljikovih spojin poteka pri aerobnem čiščenju odpadnih vod, kjer različne vrste heterotrofnih mikroorganizmov ob prisotnosti kisika iz odpadne vode oksidirajo organsko snov (COHNS) v CO₂, NH₄-N ter stranske produkte. Pri tem nastaja nova celična biomasa (C₅H₇NO₂). Henze s sod. (2008) navaja, da je priporočena empirična formula za prikaz aktivne celične biomase, prisotne v procesu čiščenja odpadne vode, C₅H₇O₂N in C₆₀H₈₇O₂₃N₁₂P. Formula prikazuje deleže vsebnosti suhe snovi za C, H, O, N in P.

Tchobanoglous s sod. (2004) je za aerobni proces čiščenja ogljikovih spojin prikazal poenostavljeni kemijski reakciji (1) in (2).

Oksidacija in sinteza:



Endogena respiracija:



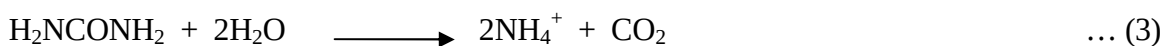
V endogenem metabolizmu se razgradi del biomase, potem ko se porabi ves substrat za sintezo novih celičnih sestavin. Celice odmirajo, odmiranje pa pomeni izgubo biomase v endogeni fazi zaradi porabe energije za vzdrževanje osnovnih funkcij celic.

C in N spojine se iz odpadne vode odstranjujejo lahko zaporedno ali sočasno. Pri zaporednem biološkem čiščenju se iz odpadne vode najprej odstranijo ogljikove spojine, pri

čemer sledi proces odstranjevanja dušikovih spojin. Sočasno odstranjevanje C in N spojin je primer procesa pred-denitrifikacije in nitrifikacije. V pred-denitrifikaciji se odstranijo tako ogljikove spojine kot nitratni dušik, v procesu nitrifikacije pa se amonijev dušik oksidira do nitratnega dušika. V primeru dvostopenjskega nitrifikacijskega reaktorja v prvi stopnji poteka tudi aerobna razgradnja ogljikovih spojin.

2.4.3 Nitrifikacija

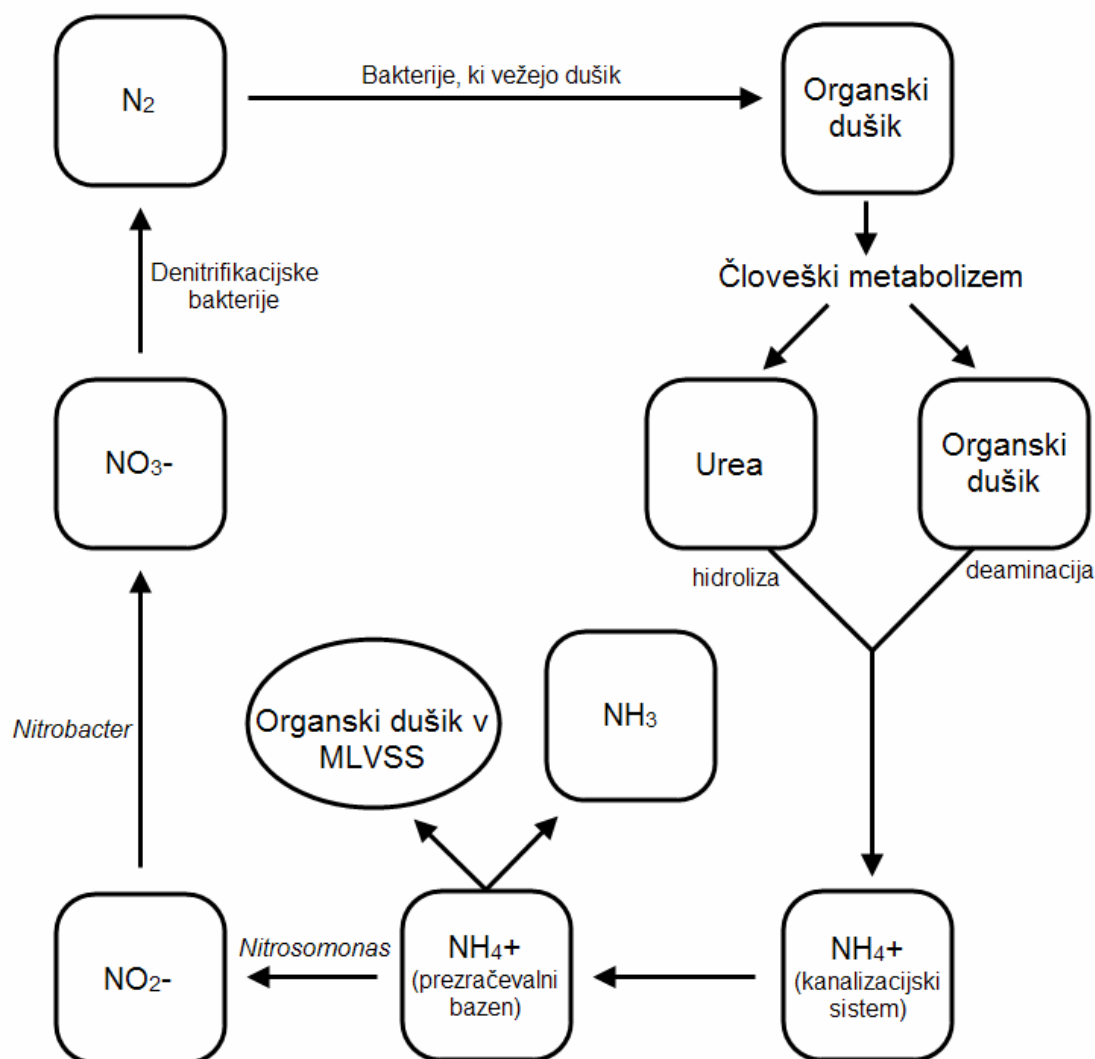
Dušik je prisoten v mnogih organskih in anorganskih spojinah. Dušik v komunalni odpadni vodi izvira iz človeškega metabolizma beljakovin. V sveži odpadni komunalni vodi je približno 60 % N v organski obliki in 40 % v anorganski. Organski dušik izvira iz aminokislin, beljakovin in uree, anorganski pa iz amonijevega iona. V kanalizacijskem sistemu, razen v iztoku specifičnih odpadnih vod iz industrije, se nitritni in nitratni ioni ne pojavljajo. Sveža komunalna odpadna voda je bogata z urinom, a se ta z bakterijsko aktivnostjo v kanalizacijskem sistemu hitro razgradi. S hidrolizo uree nastajata amonijev ion in ogljikov dioksid (Gerardi, 2002).



Anorganske spojine z vsebnostjo N, ki se pojavljajo v procesu čiščenja odpadne vode, so amonijev, nitritni in nitratni ion. Na vtoku na čistilno napravo je v komunalni odpadni vodi običajno od 15 do 30 mg/L amonijevega iona.

Viri dušikovih spojin v industrijski odpadni vodi so analin, kelati, inhibitorji korozije, odpadne vode mlekar in klavnic. Analin se uporablja v proizvodnji barv, fotografskega materiala in zdravil. Nekateri kelati so organske dušikove spojine, ki se uporabljajo za čiščenje kovin, bakra in železa. Nitriti se uporabljajo kot zaviralci korozije. Odpadne vode mlekar vsebujejo veliko beljakovin, vključno s kazeinom, prav tako je mnogo beljakovin v odpadni vodi klavnic. Viri dušikovih spojin iz industrije so še akrilnitril (sinteza akrilnih vlaken), benzoična kislina (zaščitno sredstvo za sadje), barvila (tekstilna in papirna industrija) in EDTA (snov za odstranitev kovinskih onesnaževal).

Na sliki 19 je prikazana razgradnja dušikovih spojin v procesu čiščenja odpadne vode. V postopku hidrolize se organski dušik hidrolizira do amonijevega dušika. Sledi proces nitrifikacije, pri čemer se amonijev dušik oksidira do nitratnega dušika, ter nato proces denitrifikacije, v katerem se nitratni dušik reducira do elementarnega dušika. Potem sledi biološka vezava dušika, ko se atmosferski dušik s pomočjo dušik asimilirajočih bakterij veže nazaj v organsko obliko.



Slika 19: Proces razgradnje dušikovih spojin v odpadni vodi

Poti amonijevega iona v sistemu čiščenja odpadne vode:

- pri pH, višjem od 9,4, se nekateri amonijevi ioni v prezračevalnem bazenu pretvorijo v amonijak, ki zapusti reaktor v plinasti obliki (NH_3),
- nekateri amonijevi ioni služijo kot vir N za celično rast in reprodukcijo bakterij (poveča se koncentracija organskih snovi), približno 14 % suhe teže večine bakterijskih celic predstavlja N,
- pri zadostni količini kisika poteka nitrifikacija in amonijevi ioni se oksidirajo do nitritnega iona (NO_2^-),
- amonijevi ioni lahko kot taki zapustijo prezračevalni bazen in vstopijo v sekundarni usedalnik.

Poti nitritnega iona v sistemu čiščenja odpadne vode:

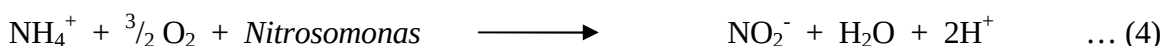
- pri nizkih temperaturah je možno, da oksidacija ne poteka do konca, zato se nitritni ion akumulira v sistemu in se pojavlja na iztoku iz prezračevalnega bazena,
- z biološko oksidacijo z bakterijo rodu *Nitrobacter* se nitritni ion oksidira do nitratnega iona,
- če ni na voljo amonijevega ali nitratnega iona, so tudi nitritni ioni lahko vir N za celično biomaso.

Poti nitratnega iona v sistemu čiščenja odpadne vode:

- ob odsotnosti amonijevega iona v prezračevalnem bazenu je lahko nitrat vir N za celično rast bakterij,
- nitratni ioni se pojavljajo na iztoku iz prezračevalnega bazena in se v sekundarnem usedalniku delno denitrificirajo,
- v primeru vračanja povratnega toka s pred-denitrifikacijo oz. iztoka odpadne vode v post-denitrifikacijski bazen se nitratni ioni denitrificirajo do plinaste oblike molekularnega dušika N₂.

Proces se izvede v dveh stopnjah, ko se amonij oksidira v nitrit s pomočjo bakterij rodu *Nitrosomonas* (nitritacija). Nitrit se nato oksidira do nitrata z organizmi rodu *Nitrobacter* (nitratacija) (Gerardi, 2002).

Reakcija za nitritacijo (Henze s sod., 1995):



Reakcija za nitratacijo (Henze s sod., 1995):



Čeprav je več vrst organizmov, ki so sposobni oksidirati amonijeve in nitritne ione, pa sta ti dve vrsti bakterij posebno specializirani za nitrifikacijski proces in dosežeta od 1.000 do 10.000 krat višjo nitrifikacijo kot drugi organizmi. Poleg nitrifikacijskih bakterij se v procesu v večjem številu pojavljata tudi dva rodova praživali, to sta *Epistylis* in *Vorticella*. Ni znano, ali sta migetalkarja sposobna nitrifikacije, ali pa se enostavno številčno pojavljata zaradi zanju ugodnih nitrifikacijskih pogojev. V nadaljevanju Gerardi (2002) našteva več skupin organizmov s predstavniki rodov, ki so sposobni nitrifikacije. Tako so med aktinobakterijami sposobne nitrifikacije *Mycobacterium*, *Nocardia* in *Streptomyces*, pri algah *Chlorella*, pri bakterijah poleg *Nitrobacter* in *Nitrosomonas* tudi *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Proteus*, *Pseudomonas* in *Vibrio*, med glivami pa je nitrifikacije sposoben rod *Aspergillus* (Gerardi, 2002).

Nitrifikacijske bakterije so homogena skupina bakterij, za katere je značilna počasna celična rast. Počasna rast je glavni problem za potek nitrifikacije v bioloških čistilnih napravah. V prezračevalnih reaktorjih je približno 90 do 97 % organotrofnih bakterij in 3 do 10 % nitrifikacijskih. Nitrifikacijske bakterije so avtotrofi in uporabljajo ogljikov dioksid kot vir C. Ogljikov dioksid mora biti reduciran, preden se C vgradi v celično biomaso (Henze s sod., 1995). Za vsako molekulo CO₂, ki se asimilira v celični material, mora biti oksidiranih približno 30 molekul amonijevega iona ali 100 molekul nitritnega iona (Gerardi 2002). Avtotrofi imajo mnogo nižji koeficient rasti kot heterotrofi, približno petino heterotrofnega. Nitrifikacijske bakterije porabijo amonijak v kataboličnih procesih za energijo, nekaj amonijaka se porabi kot vir N za vgradnjo v celično maso tudi v anaboličnih reakcijah. Delež amonijaka, ki se porabi za vgradnjo v biomaso, v primerjavi z amonijakom, ki se nitrificira, je malenkosten in znaša komaj 1 % (Henze s sod., 2008).

Obstajata dva razloga za razliko v številčnosti populacije med organotrofi in nitrifikacijskimi bakterijami. Prvi je ta, da je v večini komunalnih in industrijskih čistilnih naprav koncentracija C v odpadnih vodah višja, vode so bolj obremenjene z ogljikovimi spojinami kot z dušikovimi. Drugi razlog v povezavi s prvim je, da organotrofi, glede na razpoložljiv substrat dobijo več energije za reprodukcijo kot nitrifikacijske bakterije. Tako se organotrofi razmnožujejo mnogo hitreje. Organotrofi imajo generacijski čas v aktivnem blatu od 15 do 30 minut. Za nitrifikacijske bakterije je v ugodnih pogojih generacijski čas v aktivnem blatu od 8 do 60 ur (Gerardi, 2002).

Razlike pa se pojavljajo tudi pri samih nitrifikacijskih bakterijah. Populacija *Nitrosomonas* je večja od populacije *Nitrobacter*. *Nitrosomonas* prejme pri oksidaciji amonijaka več energije kot *Nitrobacter* pri oksidaciji nitrita. Poleg tega ima *Nitrosomonas* krajši generacijski čas in se reproducira hitreje kot *Nitrobacter*. V preglednici 4 so prikazane osnovne fiziološke in strukturne značilnosti obeh rodov omenjenih bakterij.

Preglednica 4: Osnovne fiziološke in strukturne značilnosti rodov bakterij *Nitrosomonas* in *Nitrobacter*

Značilnost	<i>Nitrosomonas</i>	<i>Nitrobacter</i>
Vir ogljika	anorganski (CO ₂)	anorganski (CO ₂)
Celična oblika	kokalna oblika (sferična)	bacil (paličica)
Velikost celice v µm	0,5 do 1,5	0,5 do 1,0
Habitat	tla in vode	tla in vode
Potreba po kisiku	obligatni aerob	obligatni aerob
pH območje rasti	5,8 do 8,5	6,5 do 8,5
Reprodukcija	razpolovitev celice	brstenje
Generacijski čas	8 do 36 ur	12 do 60 ur
Temperaturno območje rasti	5 do 30 °C	5 do 40 °C
Citomembrana	prisotna	prisotna

Henze s sod. (1995) meni, da na nitrifikacijo najbolj vplivajo naslednji okoljski dejavniki: koncentracija substrata, temperatura, koncentracija kisika, pH in prisotnost toksičnih substanc.

Nitrifikacijske bakterije so zelo občutljive za hitre spremembe temperature. Najhitreje rastejo pri temperaturi od 20 °C do 22 °C. Pri temperaturah med 30 °C in 35 °C je rast konstantna, pri višjih pa se ustavi. Prav tako rast upočasni prehitra sprememba temperature v temperaturnem območju, ki je sicer ugodno za rast nitrifikatorjev (Henze s sod., 1995). Gerardi (2002) navaja, da se nitrifikacija pri temperaturah, višjih od 45 °C, ustavi. Optimalno območje poteka nitrifikacije je pri temperaturah od 28 °C do 32 °C. Pri 16 °C je hitrost nitrifikacije zmanjšana za polovico, pri 10 °C se zmanjša na 20 % optimalne, pri temperaturi, manjši od 5 °C, pa se nitrifikacija ustavi. Sicer imajo nizke temperature večji zaviralni učinek na bakterije *Nitrobacter* v primerjavi z *Nitrosomonas*.

Nitrifikacija ne poteka pri nizkih koncentracijah kisika, medtem ko ekstremno visoke koncentracije kisika procesa ne zavirajo (60 g O₂/m³). Gerardi (2002) navaja, da koncentracija kisika ne sme biti manjša od 1,5 mg/L, da se nitrifikacija pojavi. V kolikor v prezračevalnem bazenu zmanjka kisika za štiri ure, obstaja možnost, da se populacija obnovi, medtem ko v primeru pomanjkanja kisika za več kot 24 ur populacije nitrifikacijskih bakterij propadejo.

Nitrifikacija poteka v razponu pH med 6 in 10, z optimumom pH vrednosti od 8 do 9.

Strupene snovi, ki zaviralno vplivajo na proces nitrifikacije, so predvsem žveplove spojine (tiourea), anilin, fenoli, cianidi, halogenirane spojine in težke kovine (Henze s sod., 1995; Gerardi, 2002).

Nitrifikacija zmanjša alkaliteto odpadne vode, predvsem nitritacija. Za vsak mol amonijevega dušika, ki se oksidira v nitratni dušik, se porabita približno 2 mola karbonatnega iona, kar je primerljivo z 2 ekvivalentoma alkalitete. Ker se pri tem zniža pH, je posledično to lahko omejitveni dejavnik, ki zaviralno vpliva na proces in ga lahko tudi ustavi (Henze s sod., 1995).

2.4.4 Denitrifikacija

Terminološki izraz »denitrifikacija« so prvič uporabili leta 1886 v Franciji pri razlagi uporabe nitratnih ionov nekaterih bakterij za razgradnjo substrata (Gerardi, 2002).

Pri denitrifikaciji mikroorganizmi pretvarjajo nitrat v atmosferski dušik. Proces poteka v anoksičnem okolju, nitrat je donor kisika. Večina denitrifikacijskih mikroorganizmov je fakultativnih heterotrofov, kar pomeni, da lahko v metabolizmu uporabljajo kisik, če je prisoten, v primeru odsotnosti kisika in prisotnosti nitrata pa lahko uporabljajo kisik iz

nitrate. Kisik je akceptor elektronov. V biološkem procesu denitrifikacije so možni trije viri donorja elektronov: 1) lahko razgradljivi substrat iz odpadne vode, 2) lahko razgradljivi substrat, ki nastaja pri endogenem razpadu biomase, 3) zunanji viri ogljika, kot so metanol, etanol in acetat (Henze s sod., 1995).

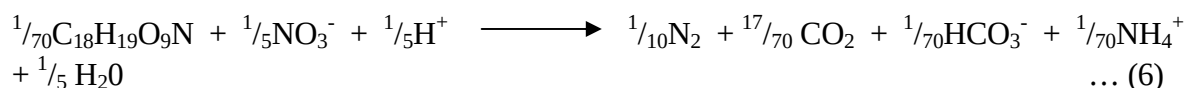
Delež prisotnosti fakultativnih anaerobov v aktivnem blatu je 80 %. Sicer je kar nekaj skupin organizmov sposobnih denitrifikacije, vključno z glivami in praživalmi (*Loxodes*), največ pa je fakultativnih anaerobnih bakterij. Denitrifikacijske bakterije so navadno prisotne v tleh in vodah. V sistem čiščenja odpadne vode pridejo iz okolja čistilne naprave in s komunalno odpadno vodo. Te bakterije so večinoma del združbe kosmov in se zlahka adsorbirajo na njih. Reproducirajo se vsakih 15 do 30 minut in so v aktivnem blatu prisotne v milijonih/mL in bilijonih/g MLVSS (Gerardi, 2002).

Preglednica 5: Rodovi bakterij, ki imajo predstavnike vrst med denitrifikatorji

<i>Acetobacter</i>	<i>Halobacterium</i>
<i>Achromobacter</i>	<i>Hyphomicrobium</i>
<i>Acinetobacter</i>	<i>Kingella</i>
<i>Agrobacterium</i>	<i>Methanonas</i>
<i>Alcaligenes</i>	<i>Moraxella</i>
<i>Arthrobacter</i>	<i>Neisseria</i>
<i>Axotobacter</i>	<i>Paracoccus</i>
<i>Bacillus</i>	<i>Propionicbacterium</i>
<i>Chromobacterium</i>	<i>Pseudomonas</i>
<i>Corynebacterium</i>	<i>Rhizobium</i>
<i>Denitrobacillus</i>	<i>Rhodopseudomonas</i>
<i>Enterobacter</i>	<i>Spirillum</i>
<i>Escherichia</i>	<i>Thiobacillus</i>
<i>Flavobacterium</i>	<i>Xanthomonas</i>

Denitrifikacija ne more potekati, če prej ne poteka nitrifikacija (Henze s sod., 1995).

Redoks reakcija za denitrifikacijo (Henze s sod., 1995):



Biokemijska pot za denitrifikacijo vključuje več stopenj do pretvorbe nitratnega iona v elementarni dušik. Najprej se nitratni dušik pretvori v nitritni ion, ta v dušikov oksid (NO), nadalje v N₂O in slednji v N₂. Nekatere bakterije proizvajajo vse vmesne produkte, druge le del teh produktov (Gerardi, 2002).

Preglednica 6: Dušikove spojine, ki nastanejo pri nitrifikaciji in denitrifikaciji

N spojine	Kemijska formula	Oksidacijsko stanje N
Nitratni ion	NO_3^-	+5
Nitritni ion	NO_2^-	+3
Dušikov oksid	NO	+2
Nitroksil	NOH	+1
Didušikov oksid	N_2O	+1
Molekula N_2	N_2	0
Hydroksilamin	NH_2OH	-1
Amonijak	NH_3	-3
Amonijev ion	NH_4^+	-3

Najpomembnejša pogoja za denitrifikacijo sta vsebnost raztopljenih organskih snovi, ki jih lahko izrazimo kot topni BPK v razmerju z nitratnim ionom 3:1, in odsotnost kisika.

S predvidevanjem, da se vsa energija uporabi za celično rast, je izračunana maksimalna konstanta rasti 0,47 kg biomase/kg organske snovi, kar je blizu aerobni heterotrofni pretvorbi organskih snovi, ki je 0,50 kg/kg organske snovi (Henze s sod., 1995).

Denitrifikacija povečuje alkaliteto vode. Sprosti se 3,57 g alkalitete (izražene kot CaCO_3) na gram reduciranega nitratnega dušika. Za vsak mol pretvorjenega nitrata se proizvede 1 ekvivalent alkalitete. Če se za vir N uporablja amonijak, to zmanjša alkaliteto za en mol na mol asimiliranega amonijaka (Henze s sod., 1995). Približno 50 % alkalitete, ki se je izgubila v procesu nitrifikacije, se popravi z denitrifikacijo (Gerardi, 2002).

Na denitrifikacijo vplivajo vir energije (koncentracija in vir substrata), temperatura, koncentracija raztopljenega kisika, pH, koncentracija nitrata, hraniva, redoks potencial in prisotnost denitrifikacijskih bakterij (Henze s sod., 1995; Ødegaard, 2006; Gerardi, 2002).

Denitrifikacijske bakterije uporabljajo širok spekter virov energije, tudi anorganske snovi (Henze s sod., 1995). Ločimo notranje vire energije v odpadni vodi, primer so odpadne vode iz prehranske industrije (iz proizvodnje piva, marmelade, olivnega olja, brezalkoholnih pijač), in zunanje vire energije (metanol, etanol, acetat, glikol).

Vir energije vpliva na hitrost denitrifikacije. Lahko razgradljivi substrati, na primer metanol, povzročijo hitrejšo denitrifikacijo kot težje razgradljiv substrat (Henze s sod., 1995). Organske snovi v surovi odpadni vodi povzročijo počasnejšo denitrifikacijo, ker vzporedno ob prisotnosti kisika poteka hidroliza organskih snovi in ovira proces denitrifikacije.

Henze s sod. (1995) navaja, da je odvisnost denitrifikacije od temperature podobna kot pri aerobni heterotrofni razgradnji. Proces poteka v območju od 0 °C do 32 °C, v temperaturnem

območju od 32 °C do 40 °C je konstanten, pri 45 °C pa začne drastično padati. Denitrifikacija se v nasprotju z nitrifikacijo lahko pojavi tudi v termofilnem območju pri 50 °C do 60 °C. Pri temperaturi, nižji od 5 °C, se denitrifikacija zavre (Gerardi, 2002).

Kisik inhibira proces denitrifikacije. Lahko razgradljiva snov se ob prisotnosti kisika porabi za dihanje, tako se zmanjša njena vsebnost in s tem pomemben vir C, ki ga ponavadi v procesu denitrifikacije primanjkuje (Henze s sod., 1995).

Optimalno pH območje za denitrifikacijo je od 7 do 9 (Henze s sod., 1995).

Prednosti denitrifikacije (Henze s sod., 2008):

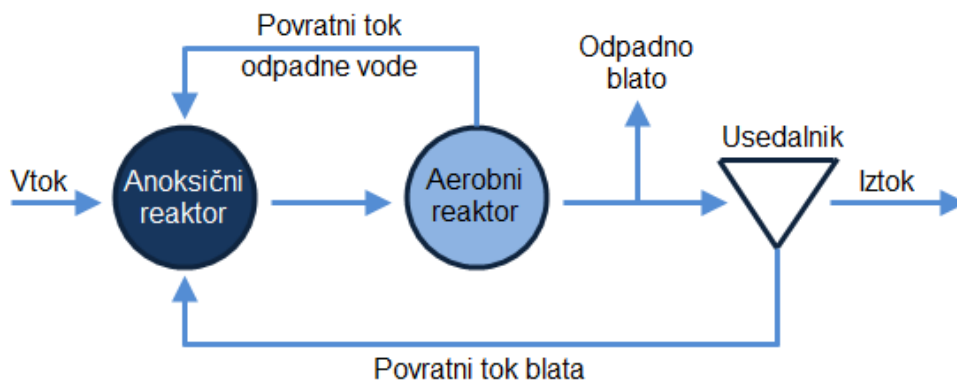
- redukcija nitrata in odstranitev N spojin iz sistema čiščenja odpadne vode, s tem pa se zmanjša evtrofikacija prejemnikov,
- obnovitev alkalitete,
- zmanjšanje potrebe po kisiku (pri anoksičnih pogojih nitrat služi kot akceptor elektronov namesto raztopljenega kisika).

Pri nitrifikaciji se oksidacijsko stanje N spremeni od -3 do +5. Amonijak odda 8 elektronov/mol. Pri denitrifikaciji se oksidacijsko stanje N spremeni od +5 do 0. Nitrat sprejme 5 elektronov.

Izvajanje preskusov denitrifikacije se razlikuje tudi po različnih postavitvah anoksičnih reaktorjev. Denitrifikacija lahko poteka bodisi kot pred-denitrifikacija, če je anoksični reaktor nameščen pred oksičnimi reaktorji, kjer se po poteku nitrifikacije nitrat s povratnim tokom odvaža v pred-anoksično cono, bodisi kot post-denitrifikacija, pri čemer je anoksični reaktor nameščen po oksični coni, ali kot kombinacija v okviru enega sistema čiščenja s pred- in post- denitrifikacijskim reaktorjem.

V magistrski nalogi so bili preskusi izvedeni po postopku pred-denitrifikacije, tako kot je opisano v poglavju 3.1 Opis laboratorijske pilotne naprave. Osnova pilotnega sistema za biološko odstranitev dušika iz odpadne vode po postopku pred-denitrifikacije je v literaturi znana kot modificiran Ludzack-Ettingerjev sistem (Henze s sod., 2008), katerega osnovna postavitev je bila prvič izvedena leta 1962. Ludzack in Ettinger sta predlagala enojni nitrifikacijsko-denitrifikacijski sistem, uporaben tako za razgradnjo organskih snovi v odpadni vodi kot tudi za uporabo organske snovi za denitrifikacijo. Sistem sta sestavljala dva zaporedna reaktorja, ki sta bila le delno ločena med seboj. Vtok odpadne vode je bil v prvi ali primarni anoksični reaktor. V drugem reaktorju se je izvajala aeracija za nitrifikacijo. Iztok iz aerobnega reaktorja je bil speljan prek sekundarnega usedalnika v iztok, odpadna voda, zbrana na dnu usedalnika, se je s povratnim tokom vračala nazaj v aerobno cono. Tako je poleg mešanja vsebin v posameznih reaktorjih potekala tudi izmenjava odpadne vode med oksično nitrifikacijsko in anoksično denitrifikacijsko cono. Nitrat iz oksičnega dela je vstopal v denitrifikacijski reaktor in se tam pod anoksičnimi pogoji pretvoril v plinasti dušik. Avtorja sta podala mnenja o zelo različnih doseženih rezultatih denitrifikacije, verjetno tudi zaradi pomanjkljivega spremljanja pretokov med reaktorji. V letu 1973 je Bernard predlagal

izboljšave Ludzack-Ettingerjevega sistema s celovito separacijo anoksičnega in aerobnega reaktorja, ponovno uporabo odpadne vode z dna usedalnika v prvem anoksičnem reaktorju in izvedbo povratnega toka odpadne vode iz aerobnega v anoksični reaktor. Ta sprememba je bila pomembna izboljšava pri nadzoru odstranjevanja N. Lahko in težko razgradljive organske snovi v odpadni vodi pospešijo višjo denitrifikacijo v primarnem anoksičnem reaktorju, rezultat pa je večja redukcija nitrata v primerjavi s sistemom post-denitrifikacije, čeprav je reaktor v pred-denitrifikacijskem sistemu manjši od reaktorja v post-denitrifikacijskem sistemu. V Bernardovem izboljšanem sistemu, ki ga imenujemo modificiran Ludzack-Ettingerjev sistem (slika 20), celotna odstranitev nitrata ne more biti dosežena, ker se del iztoka iz aerobnega reaktorja ne povrne v anoksični reaktor, temveč se odvaja iz sistema z iztokom odpadne vode. Za zmanjšanje možnosti flotacije blata v sekundarnem usedalniku zaradi iztekanja preostanka nitrata mora biti blato v usedalniku dobro posedeno, kar lahko dosežemo z večjim povratnim tokom iz sekundarnega usedalnika.



Slika 20: Modificiran Ludzack-Ettingerjev sistem (Henze s sod., 2008)

S tem procesom lahko dosežemo visoko stopnjo nitrifikacije in denitrifikacije s količino nitratnega dušika v iztoku od 4 do 8 mg/L. Stopnja denitrifikacije v anoksičnem reaktorju oziroma količina nitratnega dušika v iztoku je odvisna od notranjega povratnega toka in razpoložljivega organskega substrata. Hitrost denitrifikacije je odvisna predvsem od količine hitro razgradljivega substrata, ki ga je običajno zelo veliko zaradi načina postavitve pilotnega sistema, saj je v dotoku največ lahko razgradljivega substrata (Grady s sod., 1999).

2.5 DEZINTEGRACIJA AKTIVNEGA BLATA

Pri pregledu literature na področju uporabnosti dezintegracije aktivnega blata iz čistilnih naprav sem ugotovila, da večji del strokovne literature vsebuje objave metod in rezultatov za zmanjšanje nastajanja odvečnega blata in doseganje višje stopnje anaerobnega čiščenja z

dezintegracijo. Manjši delež strokovnih člankov pa so tudi objave o raziskavah o uporabnosti dezintegriranega odvečnega blata kot vira C v denitrifikaciji, kar kaže, da je to še razmeroma neraziskano področje.

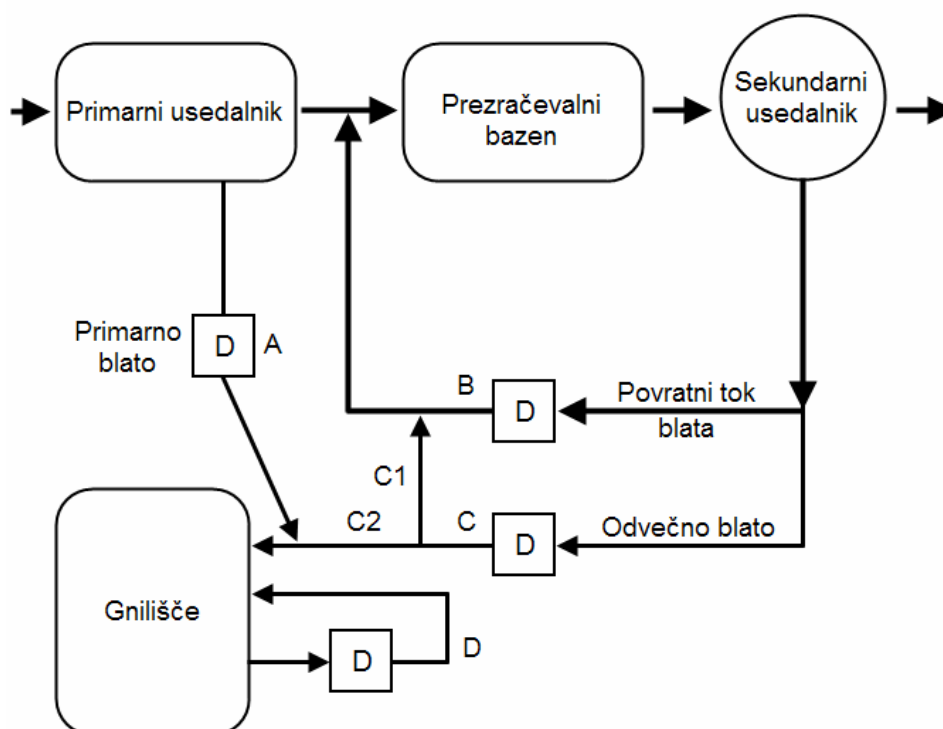
V prihodnjih letih bo za upravljavce čistilnih naprav velik izziv ravnanje z odvečnim biološkim blatom. Že sedaj so stroški obdelave in odstranitve linije blata višji od stroškov linije čiščenja odpadnih vod. Dejstvo je, da bo zaradi stroge zakonodaje tako v razvitih državah kot v državah v razvoju, kjer se je gradnja novih čistilnih naprav že ali pa se še bo pričela, kot posledica čiščenja odpadnih vod nastajalo vedno več biološkega blata. Zato je vse večji interes upravljavcev naprav, da zmanjšajo odvečne količine blata oziroma ga koristno uporabijo. Po drugi strani pa se sprejema strožja zakonodaja, ki zahteva čedalje nižje mejne vrednosti dušikovih spojin na iztoku iz ČN. Biološko odstranjevanje dušika poteka z nitrifikacijo in denitrifikacijo. Za proces denitrifikacije mora biti na razpolago zadostna količina lahko razgradljive C komponente. Upravljavci ČN morajo zaradi pomanjkanja C v denitrifikaciji dodajati zunanje vire ogljika, kot so etanol, metanol, glikol ali acetat ter odpadne vode prehranske industrije. Ker dodajanje zunanjih virov C za ČN pomeni kar precejšen strošek, so raziskovalci razširili raziskovanje tudi na področje uporabnosti notranjega vira C, kot na primer dezintegriranega odvečnega blata.

Namen oziroma cilj dezintegracije je obdelava aktivnega blata na takšen način, da se razgradijo oziroma razbijejo celične stene mikroorganizmov, iz celic pa se sprostijo celična tekočina, bogata z organskim ogljikom, ki je vir energije za heterotrofne organizme v procesu denitrifikacije.

Lehne s sod. (2001) navaja tri glavne ideje za uporabnost dezintegriranega aktivnega blata:

1. Raziskati možnosti uporabe organskih snovi dezintegriranega blata kot vira ogljika za denitrifikacijski proces. Za denitrifikacijo je lahko dostopna organska snov bistvenega pomena. Če je na čistilni napravi dotok odpadne vode z manjšo vsebnostjo organskih snovi, je treba dodajati lahko dostopen organski material za proces denitrifikacije. Dezintegrirano odvečno blato je lahko uporabno kot nadomestek za drage vire C, kot sta na primer acetat in metanol (Kunz s sod., 1996).
2. Mehanska dezintegracija je uporabna za zmanjšanje napihovanja in penjenja blata v procesu čiščenja odpadne vode. Gre za zmanjšanje kosmov in nitastih organizmov, pri čemer ni potrebe po razbitju celic, razbijejo se le večji delci nitk in kosmov. Mehanska dezintegracija lahko reši pojavljanje pen in napihovanje blata tako v aerobnem kot anaerobnem procesu (Müller, 2000).
3. Tretji cilj je narediti organski material odvečnega blata dostopen za razgradnjo v anaerobnem procesu (Müller, 2000). Anaerobna stabilizacija je običajna metoda za izboljšanje dehidracije odvečnega blata in zmanjšanje količin blata, ki mora biti odstranjeno. Razgradnja poteka s hidravličnim zadrževalnim časom več kot 20 dni pri anaerobnih pogojih. Zaradi daljšega zadrževalnega časa je potreben večji volumen reaktorjev. Krajši čas razgradnje vodi v zmanjšanje volumna reaktorjev, kar pomeni nižje stroške investicije v reaktorje.

Müller (2000) je v literaturi podal slikovni prikaz uporabnosti dezintegracije glede na to, na katero lokacijo se dezintegracijske naprave lahko umestijo v sistemu čiščenja odpadnih vod na čistilnih napravah. Shema možne uporabe dezintegracije za izboljšanje reciklaže in ponovne uporabe aktivnega blata je na sliki 21. Lokacije dezintegracijskih naprav so označene s črkami od A do D. Na vseh lokacijah je možno uporabiti samo delno obdelavo toka blata. Za najbolj uporabno se je izkazala dezintegracija zgoščenega blata, pri kateri se na količino blata porabi manj energije. Ostale naprave, kot so naprave za obdelavo penjenja in za izboljšavo dehidracije, se niso pokazale kot učinkovite, ker ni možnosti reciklaže.



Slika 21: Prikaz možnih lokacij dezintegracijskih naprav v sistemu čiščenja odpadnih vod

Izboljšanje anaerobne stabilizacije (A, C2, D): Izboljšavo anaerobne razgradnje dosežemo posebno z dezintegracijo odvečnega blata, ker to vsebuje veliko mikroorganizmov, katerih celične stene so težko razgradljive. Z dezintegracijo se bakterije razbijejo, kar vodi do pospešene in nadaljnje razgradnje (C2). Nadaljnjo razgradnjo prav tako dosežemo z dezintegracijo anaerobnega blata (D). To je mogoče izvesti s toploto in recirkulacijo reaktorjev ali med dvema reaktorjema, ki delujeta serijsko. Dezintegracija primarnega blata je manj uporabna, ker že tako vsebuje lahko razgradljive snovi (A).

Izboljšanje aerobne stabilizacije in denitrifikacije (B, C1): Z dezintegracijo in recirkulacijo povratnega blata (B) ali odvečnega blata (C1) lahko v prezračevalnem bazenu dosežemo razgradnjo. Z razbitjem celic je aktivno blato lažje razgradljivo. V nadaljevanju se dezintegrirano aktivno blato lahko uporabi kot vir ogljika za denitrifikacijo kot nadomestek za zunanji donator protona.

Recikliranje N in P iz biološkega blata (B, C): Razviti so bili različni procesi za reciklažo N in P (stripping, usedanje, kristalizacija). Recikliranje vsebine blata se lahko opravi v raztopljeni frakciji, toda večina organskih snovi je v trdnih snoveh. Pri dezintegraciji narasteta koncentraciji raztopljenega N in P. N se poveča za faktor 10 in P za faktor 3.

Pregled različnih vrst dezintegracije sta predstavila Müller (2000) in Ødegaard (2004).

- Mehanska dezintegracija z uporabo ultrazvočne kopeli (UZ), mlinov in homogenizatorjev.
- Fizikalna dezintegracija z zmrzovanjem, ozmotskim šokom, toplotno obdelavo predvsem pri temperaturi od 40 do 150 °C in visokopulzno tehnologijo (angl. high performance pulse technique).
- Kemijska obdelava z uporabo kislin in lugov ter oksidacija z uporabo ozona ali vodikovega peroksida.
- Biološka obdelava z uporabo encimov.

Pri mehanski dezintegraciji je potrebna energija za razbitje celic – tlak, prenos ali rotacijska energija. Mehansko razbitje vključuje dejavnost zunanjih sil ali pritiska na celice. Celice so razbite, ko je zunanji tlak večji od notranjega celičnega tlaka (Ødegaard, 2004).

Za mehansko dezintegracijo so uporabili naslednje naprave:

- kroglični mlini
- visokotlačni homogenizator
- ultrazvočni homogenizator (UZ)
- tehnika drobljenja s curkom
- visokopulzna tehnika
- centrifuga
- tankoslojni rezalnik, ki ga uporabljajo kot rezalnik pri proizvodnji papirja

V »Methods and Areas of Application of Mechanical Sewage Sludge Desintegration ATV« (2001) več avtorjev našteva in opisuje različne metode, pregled mehanske dezintegracije in uporabnih naprav pa so opisali tudi Ødegaard (2004) ter Böhler in Siegrist (2006):

Kroglični mlini

Kroglični mlini so sestavljeni iz cilindrične ali konične komore, ki je lahko nameščena vertikalno ali horizontalno. V njej so kroglice od 0,2 do 0,3 mm kroglice, ki delujejo kot mlinski kamni od znotraj. Rotor poganja kroglice v rotacijo. Dezintegracija blata se pojavi s strižnimi silami in tlakom kroglic. Blato se mehansko razbije, ko gre skozi mlin. Suspenzija blata polzi skozi komoro, kroglice se obdržijo na situ.

Ultrazvočni dezintegrator

Generator impulzov prenaša visokofrekvenčno napetost v razponu od 20 do 40 kHz. Keramični kristali s piezo električno snovjo pretvarjajo mehanične impulze, ki se prenašajo v blato z ultrazvočno sondo. Na koncu sonde nastajajo kavitacijski mehurčki. Pri nadaljnji imploziji plina in izhlapljenih mehurčkov nastanejo velike mehanske strižne sile, ki povzročijo dezintegracijo celic.

Visokotlačni homogenizator

Je preprosta naprava z dvema glavnima sestavnima deloma: večstopenjsko visokotlačno črpalko in homogenizatorskim ventilom. Sile črpalke visokotlačnega homogenizatorja povzročijo, da blato potuje s hitrostjo 300 m/s, s statičnim tlakom v ventilu pa dosežemo parni tlak. Testi so pokazali, da je lahko visokotlačni homogenizator ena najbolj energetsko učinkovitih naprav.

Različni avtorji v »Methods and Areas of Application of Mechanical Sewage Sludge Desintegration ATV« (2001) poleg opisov metod različnih naprav za mehansko dezintegracijo navajajo tudi oceno izkušenj delovanja naprav. Tako so primerjali dezintegrator s krogličnimi mlini, ultrazvočni dezintegrator in visokotlačni homogenizator. Pri vseh treh napravah so ugotovili, da so dobro raziskane metode na ravni laboratorijskih raziskav in na pilotnih čistilnih napravah, medtem ko so raziskave na čistilnih napravah v daljšem časovnem obdobju pomanjkljive.

Različne metode mehanske dezintegracije lahko primerjamo po porabi energije, potrebne za pritisk na določeno količino blata, in po vrednosti parametra KPK. To je v svojih raziskavah na blatu iz različnih čistilnih naprav in z različnimi napravami za mehansko dezintegracijo (centrifuga, kroglični mlini, UZ) izvedel Müller (2000). Rezultati raziskav so pokazali, da ima dezintegracija s centrifugo najmanjšo porabo energije, ultrazvočni homogenizator pa največjo. Visoka stopnja dezintegracije je bila dosežena z vsemi metodami, razen s centrifugo.

Pri toplotni dezintegraciji se za segrevanje blata uporabljajo toplotni izmenjevalci in para. Stroške lahko znižamo, če uporabimo odvečno toploto iz ČN. Toplotna predobdelava biološkega blata razbije celične stene in s celično vsebino se sprostijo beljakovine, dostopne za razgradnjo. Beljakovine so težje razgradljive komponente, medtem ko so ogljikovi hidrati in maščobe lahko razgradljive komponente blata (Müller, 2000). Razlike pri uporabi toplotne dezintegracije so pri višini temperature, času dezintegracije in velikosti tlaka. Toplotna dezintegracija se lahko uporablja posamezno ali pa v kombinaciji s kemijsko dezintegracijo.

Ødegaard (2004) je v pregledu dezintegracijskih metod predstavil, da je termalna tlačna hidroliza najstarejši proces dezintegracije, znan že leta 1940 kot Proteus proces. V tistem času je bil glavni namen kondicioniranje blata pri 180 do 220 °C. Opaznih pa je bilo veliko negativnih učinkov procesa, kot so smrad in visoke vrednosti KPK v odpadni vodi, kar je vodilo v zaprtje takih naprav. Zanimanje za termalno hidrolizo se je znova povečalo po letu

1990 z novimi izboljšavami procesa: minimizacijo blata, dezinfekcijo (Ødegaard s sod., 2002b), produkcijo vira ogljika (Birlindhaug in Ødegaard, 1996 a,b), izboljšavo produkcije bioplina (Kepp s sod., 1999, cit. po Ødegaard, 2004) in reciklažo fosfata (Karlsson, 2001, cit. po Ødegaard 2004).

Cilj raziskave Berlinghanga in Ødegaarda (1996) je bil ugotoviti kvaliteto toplotnega hidrolizata kot vira C za denitrifikacijo. Prikazano je bilo, da sta dve tretjini KPK v toplotnem hidrolizatu uporabni kot vir C v sistemu post-denitrifikacije z zadrževalnim časom 52 minut. Podoben rezultat je bil prikazan tudi za biološki hidrolizat, ki je na splošno bolj kakovosten vir C kot toplotni hidrolizat. Donos topnega KPK v toplotni hidrolizi (180 °C in 30 min) je bil 28 %. Običajni donos KPK je okoli 11 %.

V splošnem naj bi bil vir C iz biološke hidrolize boljše kvalitete kot tisti iz toplotne. To velja za primer, da biološki hidrolizat vsebuje samo nižje maščobne kisline, višji faktor denitrifikacije pa se lahko doseže tudi z bolj kompleksnim toplotnim hidrolizatom. Še vedno je denitrifikacijski faktor s toplotno hidrolizo visok. Najvišja vrednost denitrifikacijske stopnje je bila izmerjena v dveh post-denitrifikacijskih reaktorjih z imobilizirano biomaso – 1400 g NO₃-N/m³.d. Ta faktor je bil dosežen pri koncentraciji 1,8 mg NO_x-N/L v iztoku, pri temperaturi vode 20 °C in C/N razmerju 8. Raziskave s toplotno hidrolizo so pokazale tudi, da so ogljikovi hidrati kot frakcija bolj razgradljivi, beljakovine pa bolj topne.

Ødegaard (2004), Müller (2000), Böhler in Siegrist (2004) navajajo, da je najbolj raziskana kemijska dezintegracija z ozonom, pri kateri niso potrebne dodatne kemikalije in ni povečanja koncentracij soli. Namen predobdelave z ozonom je delna oksidacija in hidroliza organskih snovi. Pri celoviti oksidaciji večje molekule razpadejo v manjše, težko razgradljive snovi se pretvorijo v lažje razgradljive. Ozon razbije celico, celična vsebina se sprosti v maso in ozon delno oksidira raztopljene organske snovi, kar pa je odvisno od same količine ozona.

Böhler in Siegrist (2004) sta odkrila skoraj linearno naraščanje redukcije blata z optimalno dozo ozona 0,05 g O₃/gSS, pri čemer je bila dosežena od 25 do 35 % redukcija blata. Če se dezintegrirano blato z ozonom reciklira v aktivno biomaso, bo zrasla nova biomasa zaradi raztopljenih razgradljivih organskih snovi. V preskusih z dnevno obdelavo 10 % odvečnega blata, starega 15 dni, z dozo ozona 0,052 g O₃/gSS so izmerili blizu 30 % zmanjšanje produkcije odvečnega blata (Ried s sod. 2002, cit. po Ødegaard, 2004).

Böhler in Siegrist (2004) sta ocenila stroške in porabo energije pri dezintegraciji z ozonom. Ugotovila sta, da so stroški za obratovanje in investicijo v ozonizacijo blata v razmerju z zmanjšanjem obratovalnih stroškov za obdelavo in odstranjevanjem blata. Porabo energije za delno ozonizacijo povratnega blata sta ocenila na 30 % do 15 % skupne porabe električne energije komunalne čistilne naprave.

Na čistilni napravi Helsingeborg na Švedskem so uporabili kemijsko dezintegracijo s kislinami in lugi v kombinaciji s toplotno hidrolizo (Ødegaard, 2004). Preskusi so trajali tri leta. Zgoščenemu blatu so dodajali žveplovo (VI) kislino do pH med 1 in 2. Večina anorganskih soli se je raztopila. Potem se je nakisano blato 30 do 40 minut toplotno hidroliziralo v tlačnih ceveh pri temperaturi 140 °C pri tlaku ca. 3,5 bara. Vsebnost trdnih organskih snovi v raztopljenem blatu se je povišala na okoli 40 %. Blato je vsebovalo raztopljeni P, ion železa, organske snovi in nitasto frakcijo, podobno celulozi. V liniji čiščenja odpadne vode so za popravek pH dodali železove in alkalne soli. Pri tako nizkem pH se obori in s centrifugiranjem loči zelo čist fosfat. Raztopljene organske snovi in železov ion iz dezintegriranega odvečnega blata so speljali nazaj na vtok, kjer železo deluje kot koagulant, raztopljene organske snovi pa dajejo vir C pri biološkem procesu odstranjevanja dušikovih spojin.

Znani so tudi primeri kombinacij kemijsko-toplotne dezintegracije, to je mokre oksidacije, ki jih v pregledu možnih uporabnih dezintegracij opisuje Ødegaard (2004). V tem procesu se dodaja kisik pri visoki temperaturi, 150 do 330 °C, in visokem tlaku, 6 do 20 MPa. Weemaes in Versstraete (1998, cit. po Ødegaard, 2004) sta opisala najstarejši proces dezintegracije z moko oksidacijo, imenovan ZIMPRO, ki so ga na Nizozemskem razvili v 60-ih letih prejšnjega stoletja. Zaradi smradu in visokih stroškov porabe energije, ki so se v procesu pojavili, so postopke kmalu opustili.

Voda s temperaturo 374 °C in tlakom 22 MPa je superkrična tekočina in oksidacija z njo je učinkovita (Tester s sod., 1993, cit. po Ødegaard, 2004). Superkrična mokra oksidacija za razpad aktivnega blata se izvaja pri temperaturi 600 °C. C in H iz organske in bioloških substanc se oksidirata do CO₂ in H₂O. Iz N, S in P iz biološkega materiala nastajajo N₂, SO₄²⁻ in PO₄³⁻ oziroma organski kloridi se pretvorijo v Cl⁻, težke kovine pa se oksidirajo do ustreznih oksidov. Pri teh reakcijah pri 600 °C z zadrževalnim časom 30 sekund ali manj se razgradi 99,9999 % biološkega blata (Svanstrom s sod., 2004, cit. po Ødegaard, 2004).

Biološka dezintegracija je proces, pri katerem industrijsko proizvedeni encimi ali notranji encimi iz avtolize celic razcepijo snovi celične stene z encimsko reakcijo. Dezintegracija z encimi je mogoča samo pri gram pozitivnih bakterijah s trdno celično steno. Stroški za encime so visoki, zato to metodo redko uporabljamo. Encimska dezintegracija je smiselna v kombinaciji z mehansko dezintegracijo, ker so encimi locirani v intracelularni tekočini. Ti lahko povzročijo zgodnjo dezintegracijo celic z avtolizo (Dohanyos s sod., 1997, cit. po Müller, 2000).

Eden prvih primerov biološke dezintegracije je »S-TE proces«, ki ga Ødegaard (2004) povzema po Shinko Pantec (1999). V navedenem procesu so odvečno blato prenesli v termofilni reaktor, ki je bil že na začetku procesa napolnjen s termofilnimi bakterijami *Bacillus stearothermophilus*. Te so izolirane iz kompostiranega blata. Bakterije aktivno rastejo pri 60 do 70 °C in proizvajajo encime, ki razgrajujejo celične stene bakterij in ostalih mikroorganizmov v aktivnem blatu. Tako razgrajeno blato so vračali v prezračevalni bazen

čistilne naprave. Ko bakterije pod temperaturo 45 °C niso mogle rasti, so se oblikovale v spore, ki ponovno kalijo, ko jih prenesemo v termofilni reaktor. Kompostne bakterije ne inhibirajo rasti aerobnih bakterij. Preskus so izvedli na pilotni napravi. Rezultati so pokazali, da je bila produkcija odvečnega blata blizu 0, medtem ko sta se KPK in SS v iztoku aktivnega blata povišala za 10 do 30 %.

Med metodami dezintegracije se v Evropi največ uporabljata mehanska dezintegracija in dezintegracija z ozonom (Müller, 2000; Ødegaard 2006).

Müller (2000, 1996) je primerjal mehansko, toplotno in kemično dezintegracijo po parametru KPK kot pokazatelju količine organskih snovi in porabi energije. Rezultati kažejo, da sta mehanska dezintegracija in obdelava z ozonom dosegali srednjo stopnjo dezintegracije z relativno nizkim energijskim vložkom. Pri toplotni obdelavi so porabili več energije, toda lahko bi uporabili toplotno, ki je ponavadi cenejša od električne. Najvišjo stopnjo dezintegracije dosega obdelava z ozonom.

Poleg porabe energije na izbiro metode dezintegracije vplivajo še drugi dejavniki, kot so investicijski stroški in uporabnost naprave za praktično rabo na čistilni napravi. Pojavljajo se tudi operativno-tehnične težave, zaradi grobih delcev v blatu. Negativne strani dezintegracije so visoki stroški vzdrževanja dezintegracijskih naprav. V krogličnem mlinu se rade obrabijo kroglice, pri visokotlačnem homogenizatorju ventili visokotlačne črpalke, na ultrazvočni sondi se pojavlja korozija, elektrode visokopulzne tehnike pregorijo, kovinska rezalna plošča centrifuge se obrabi. Stroški naprav, njihovo vzdrževanje in stroški rezervnih delov so tako omejujoč dejavnik za izbiro dezintegracije. Pomisleki pa se pojavljajo tudi zato, ker še ni bilo dovolj raziskav dezintegracije z daljšimi preskusi.

Splošne ugotovitve o problematiki ravnanja z odvečnim blatom in uporabnosti dezintegracije odvečnega blata sta podala tudi Böhler in Siegrist (2006). Odstranjevanje blata iz čistilnih naprav na kmetijske površine in odlagališča odpadkov je v večini evropskih držav prepovedano. Blato mora biti dehidrirano, osušeno in sežgano, pepel pa se odstrani na odlagališčih. Proces je drag in vodi tudi do izgube P. Zato priporočajo metode za zmanjšanje nastajanja blata in reciklažo P. Tudi odlaganje blata na odlagališča je omejeno, saj zakonodaja zahteva odlaganje blata z manj kot 5 % razgradljivih organskih snovi. Tako količine blata, ki se sežigajo, naraščajo. Dezintegracija biološkega blata z mehanskimi, toplotnimi in fizikalnimi postopki lahko značilno zmanjša nastajanje odvečnega blata, izboljšajo se lastnosti usedanja ter zmanjša se napihovanje in penjenje blata. Z dezintegracijo blata pridobljene višje vsebnosti raztopljenega KPK lahko izboljšajo denitrifikacijo, če se tako obdelano blato odvaja v anoksično cono.

Dezintegracija blata povzroči razbitje kosmov in celic, iz katerih se sprostijo topne organske snovi, izboljša se aerobna in anaerobna razgradnja, zviša se produkcija bioplina in zmanjša nastajanje odvečnega blata (Zábranská s sod., 2006).

Ødegaard (2004) je podal splošne zaključke o uporabnosti dezintegracije pri čiščenju odpadnih vod, in sicer, da:

1. obstaja že veliko tehnologij dezintegracije,
2. vse metode zahtevajo dodatno porabo energije,
3. ima večina metod nezaželeno stransko učinke,
4. je pri posameznem primeru treba ugotoviti, ali je dezintegracija ekonomsko upravičena,
5. je uporaba dezintegracije aktivnega blata najbolj primerna za tiste ČN, kjer so stroški za odstranitev visoki in kjer je velik problem nadaljnega ravnanja z blatom.

Denitrifikacija je pogosto omejena z virom C. Razgradljive topne organske spojine iz dezintegriranega blata lahko izboljšajo kapaciteto denitrifikacije, če se obdelano blato reciklira v anoksično cono (Böhler in Siegrist, 2006). Toda dezintegracija lahko močno poveča celotno porabo električne energije na čistilni napravi. Zadnje raziskave kažejo, da je ta metoda ekonomsko upravičena v primeru visokih stroškov odstranjevanja odvečnega blata, in kadar se z njo zmanjša penjenje in napihovanje blata. Uporabnost dezintegracije aktivnega blata pa mora biti natančno ocenjena.

3 MATERIALI IN METODE

3.1 OPIS LABORATORIJSKE PILOTNE NAPRAVE

Preskuse uporabnosti dezintegriranega aktivnega blata kot vira C v pred-denitrifikaciji smo izvajali na pilotni laboratorijski napravi, ki je v literaturi znana kot modificiran Ludzack-Ettingerjev sistem (Henze s sod., 2008). Pilotno napravo smo sestavili iz dveh ločenih naprav, vsako s tremi reaktorji. Reaktorje smo namestili v naslednjem vrstnem redu:

- denitrifikacijski reaktor **DNI 1** z volumnom 10,4 litra (anoksični pogoji),
- nitrifikacijski reaktor **NI 2** z volumnom 6,7 litra (oksični pogoji),
- nitrifikacijski reaktor **NI 3** z volumnom 6,7 litra (oksični pogoji).

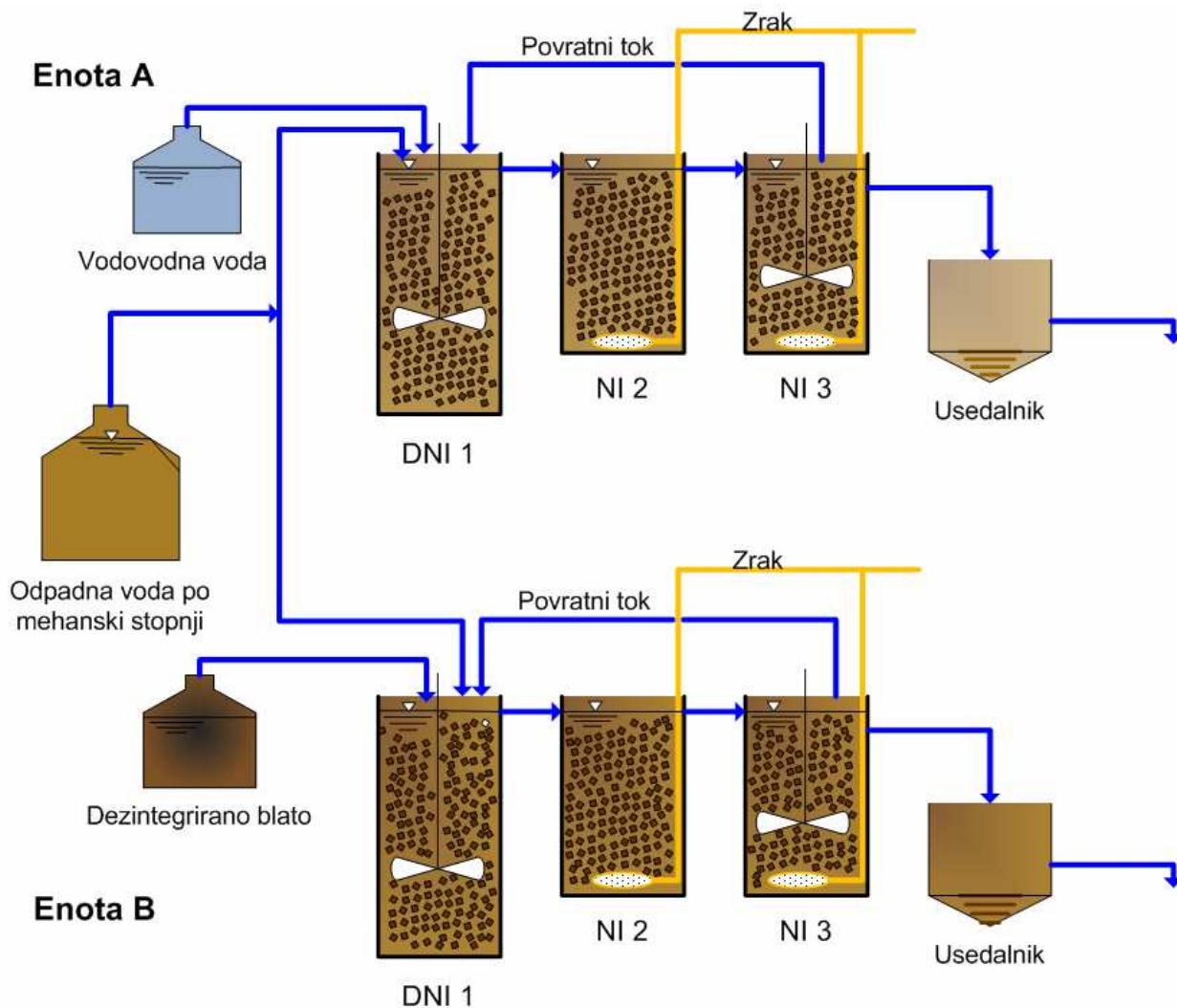
Posamezni napravi smo poimenovali **enota A** in **enota B**, kar je razvidno iz slike 22. Na enoti A smo izvajali kontrolne preskuse, na enoti B pa preskuse z dezintegriranim aktivnim blatom.

Reaktorji, narejeni iz pleksistekla, so bili med seboj ločeni, povezoval jih je le sistem cev. Pilotno napravo smo napolnili s Kaldnes nosilci do polovice vsakega reaktorja, nanjo je dotekala odpadna voda po mehanski stopnji čiščenja CČN DK. Kaldnes nosilce smo odvzeli iz pilotnega industrijskega prezračevalnega reaktorja CČN DK. V vseh nitrifikacijskih reaktorjih smo zagotovili prezračevanje s kompresorjem prek talnega vpihovanja s perforirano blazino. V denitrifikacijskih in zadnjih nitrifikacijskih reaktorjih smo s propellerskimi mešali zagotovili stalno mešanje vsebine. V reaktorje smo namestili merilnike za meritve raztopljenega kisika, temperature in pH.

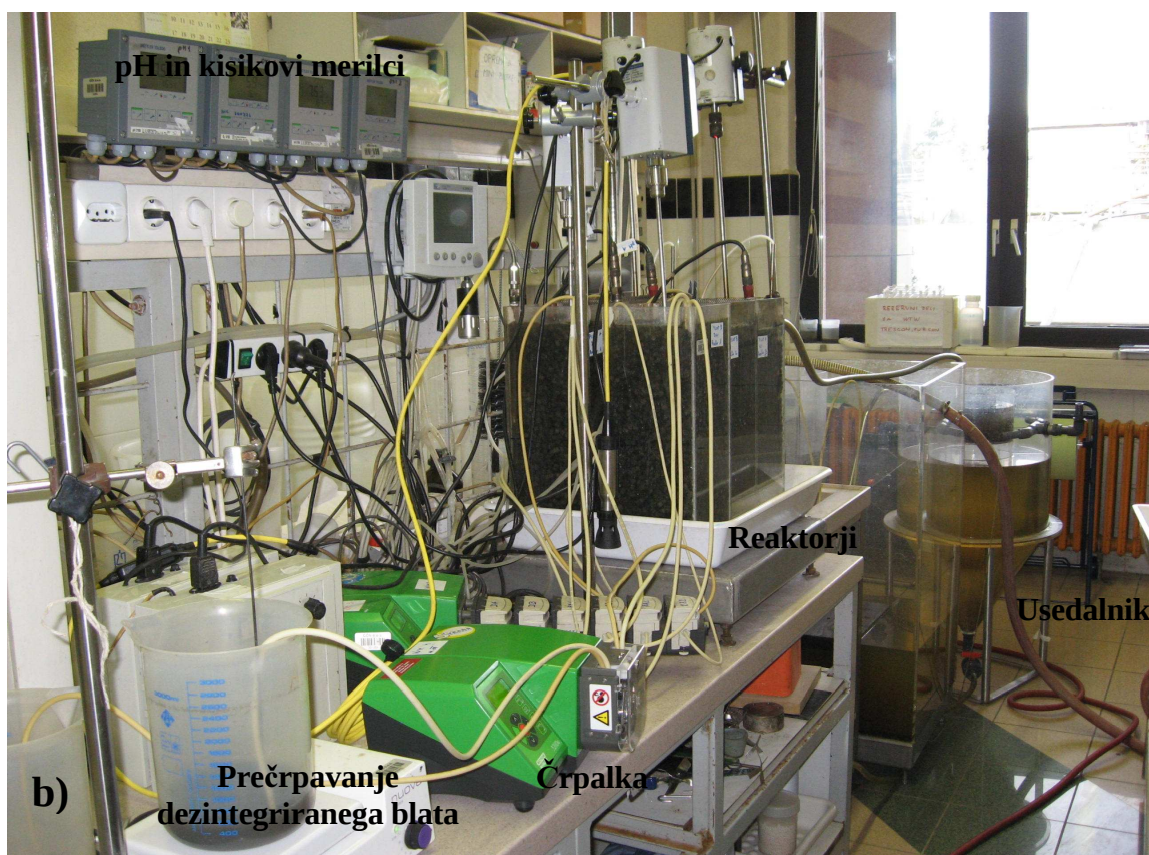
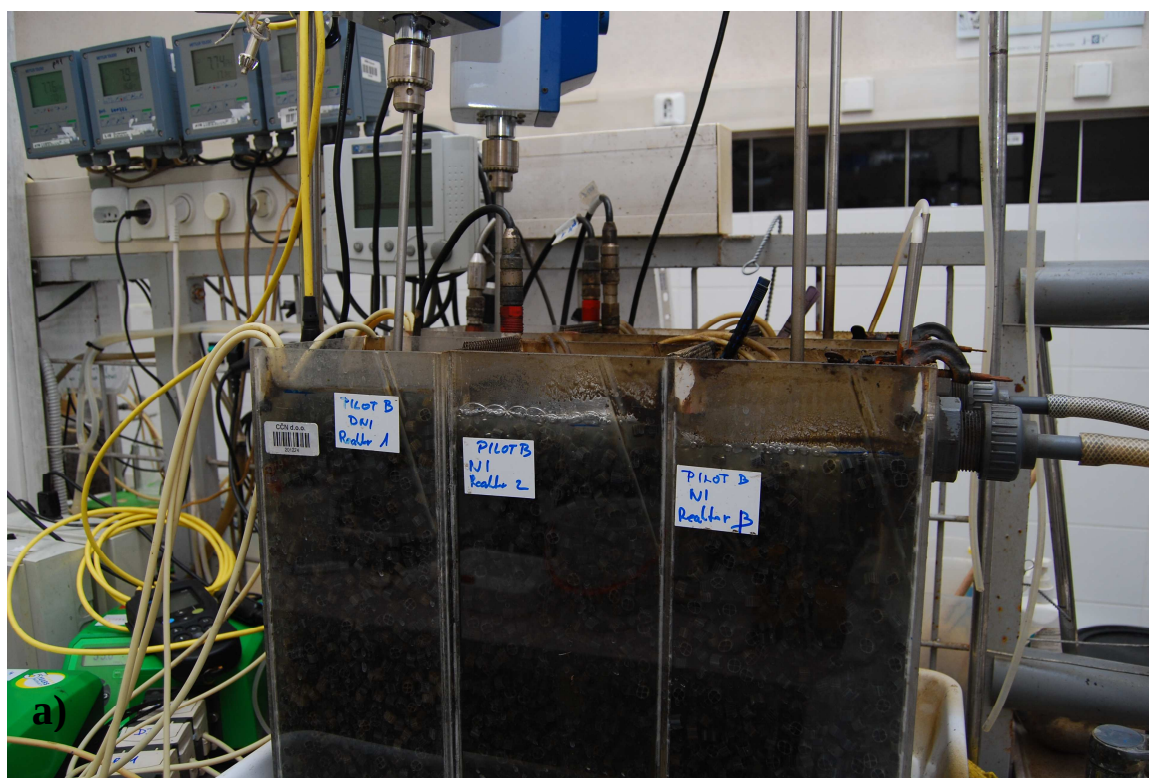
Na obeh napravah, A in B, smo iz zadnjega nitrifikacijskega reaktorja NI 3 speljali povratni tok nazaj v pred-denitrifikacijski reaktor DNI 1. Vtok odpadne vode na napravo in kroženje povratnega toka smo omogočili s peristaltično črpalko Watson Marlow, ki je zagotavljala konstanten pretok skozi celoten sistem. Odpadna voda se je samodejno pretakala iz anoksičnega reaktorja DNI 1 v oksični reaktor NI 2, nato v oksični reaktor NI 3 in naprej v usedalnik ter s pomočjo črpalke iz NI 3 v DNI 1.

Odpadno vodo smo po mehanski stopnji čiščenja CČN DK sprva postopoma, čez dan, zbirali v večjo posodo, nato pa s sistemom črpalk konstantno odvajali v pred-denitrifikacijski reaktor tako v enoti A kot tudi v enoti B. Iztok iz pilotne čistilne naprave smo lovili v usedalniku. Blato, ki se je nabralo v usedalniku pilotne naprave B, smo dezintegrirali in nato 20 ur prečrpavali s pretokom 0,12 L/h v DNI 1 enote B. Posoda z dezintegriranim aktivnim blatom je bila v času prečrpavanja postavljena na magnetno mešalo, tako da je bilo zagotovljeno stalno mešanje blata. Z enakim pretokom smo v reaktor DNI 1 na kontrolni pilotni napravi A dovajali vodovodno vodo.

Vtok odpadne vode iz CČN DK na pilotno laboratorijsko napravo smo speljali dne 20.10.2008. Prvi sklop preskusov s petdnevnim doziranjem dezintegriranega blata v pilotno napravo enote B, v DNI 1, smo izvajali od 18. do 22.11.2008. Drugi sklop preskusov s štirinajstdnevnim dodajanjem dezintegriranega blata smo izvajali od 25.11. do 08.12.2008.



Slika 22: Shema pilotne laboratorijske čistilne naprave



Slika 23: Pilotna čistilna naprava a) reaktorji in b) celoten sistem s prečrpavanjem dezintegriranega aktivnega blata

3.2 DEZINTEGRACIJA ODVEČNEGA AKTIVNEGA BLATA

Odvečno aktivno blato smo odvzeli iz usedalnika pilotne naprave enote B, in sicer vsak dan po 2,4 litra in ga v prvem delu preskusa (od 18. do 22.11.2008) dezintegrirali po naslednjih postopkih:

- 15 minut dezintegracije s homogenizatorjem Kinematica PT 1200E Polytron pri najvišjih obratih (slika 24),
- 15 minut UZ kopeli v ultrazvočnem čistilcu T820/H, Elma, 1995 (slika 25).

V drugem delu preskusa (od 25.11. do 08.12.2008) smo po dezintegraciji s homogenizacijo in UZ kopeljo vzorcu dezintegriranega blata dodali 4 M žveplovo (VI) kislino do vrednosti vzorca pH 2, po eni uri pa smo pH uravnali z dodajanjem 8 M natrijevega hidroksida do vrednosti pH 7 do 8. Nato smo blato ob stalnem mešanju vzorca s pretokom 0,12 L/h prečrpali v reaktor DNI 1 enote B.



Slika 24: Mehanska dezintegracija blata z mešalom homogenizatorja Kinematica PT 1200E Polytron



Slika 25: Ultrazvočni čistilec T820/H

3.3 AKTIVNA SPECIFIČNA POVRŠINA IN NASIPNI VOLUMEN KALDNES NOSILCEV

V vseh reaktorjih pilotne laboratorijske naprave smo pri preskusih uporabili sistem čiščenja odpadne vode s pritrjeno plavajočo biomaso (slika 26). Biomasa je bila pritrjena na nosilnih elementih Kaldnes K1, ki so podrobneje opisani v poglavju 2.2.

Reaktorje smo z nosilci Kaldnes napolnili do 50 % celotnega volumna. Nosilci so bili že obraščeni z mikroorganizmi. Odvzeli smo jih iz pilotne industrijske naprave CČN DK.

Od proizvajalca nosilnega elementa Kaldnes K1 smo pridobili naslednje podatke:

- površina 1 celotnega nosilca = $8,4 \text{ cm}^2/\text{nosilec}$,
- površina notranjosti nosilca = $5,0 \text{ cm}^2/\text{nosilec}$,
- nasipna gostota = $1.000 \text{ nosilcev/L} = 1 \text{ nosilec/mL}$,
- volumen 1 nosilca = $1 \text{ cm}^3/\text{nosilec}$.

Aktivno specifično površino in površino biofilma na nosilnem elementu smo izračunali na naslednji način:

Specifična površina 1 nosilca pri 100% polnitvi = $8,4 \text{ cm}^2/1 \text{ cm}^3 = 840 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

Biofilm se razraste samo v notranjosti, zato je aktivna specifična površina le v notranjosti nosilca in je po navodilih izdelovalca $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ (pri 100-odstotni polnitvi). Tako je pri 50 % polnitvi reaktorjev aktivna specifična površina $250 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

Volumen nitrifikacijskega reaktorja = 6,7 L

Volumen nosilcev = 2,85 L (50 vol %)

Količina nosilcev v reaktorju = 2,85 L * 1.000 nosilcev/L = 2 850 nosilcev

Površina biofilma:

= 2 850 nosilcev * 5,0 cm²/nosilec = 1,425 m² ali

= 500 m²/m³ * 2,85 * 10⁻³ m³ = 1,425 m²



Slika 26: Reaktorji pilotne čistilne naprave, napolnjeni z nosilci Kaldnes K1

3.4 VZORČENJE

Izvajali smo vzorčenje:

- odpadne vode na dotoku v pilotno napravo ter v denitrifikacijskem in drugem nitrifikacijskem reaktorju (fizikalno-kemijske in biokemijske analize),
- aktivnega blata iz usedalnikov pilotne čistilne naprave (fizikalno-kemijske in biokemijske analize),
- dezintegriranega blata (tehnološki parametri in biološka analiza).

Jemali smo trenutne vzorce.

Odpadno vodo, aktivno in dezintegrirano aktivno blato smo vzorčevali od oktobra do decembra 2008.

Na vtoku na pilotno čistilno napravo smo na enoti A in enoti B vzeli vzorce odpadne vode za določitev parametrov celotnih suspendiranih snovi (TSS), celotnega dušika (TN), topnega dela celotnega dušika (sTN), amonijevega dušika ($\text{NH}_4\text{-N}$), kemijske potrebe po kisiku (KPK), topnega dela kemijske potrebe po kisiku (sKPK), biokemijske potrebe po kisiku (BPK_5), topnega dela biokemijske potrebe po kisiku v petih dneh (sBPK_5), končne biokemijske potrebe po kisiku po 21 dneh (BPK_{21}) in topnega dela končne biokemijske potrebe po kisiku po 21 dneh (sBPK_{21}) ter nitratnega dušika ($\text{NO}_3\text{-N}$).

V anoksičnih denitrifikacijskih reaktorjih enote A in enote B smo odpadno vodo vzorčevali za analize amonijevega dušika ($\text{NH}_4\text{-N}$), nitratnega dušika ($\text{NO}_3\text{-N}$) in topnega dela kemijske potrebe po kisiku (sKPK).

V nitrifikacijskih reaktorjih enote A in enote B smo vzorce odpadne vode odvzeli za analizo celotnih suspendiranih snovi (TSS), amonijevega dušika ($\text{NH}_4\text{-N}$), nitratnega dušika ($\text{NO}_3\text{-N}$) in topnega dela kemijske potrebe po kisiku (sKPK).

Na vzorcih blata, odvzetih iz usedalnikov enote A in B pilotne čistilne naprave, smo določali koncentracije celotnih suspendiranih snovi (TSS) in biomase v biofilmu (MLSS). Prav tako smo koncentracijo celotnih suspendiranih snovi določali na iztoku iz usedalnikov.

V vzorcu supernatanta dezintegriranega aktivnega blata smo določevali vsebnost hlapnih maščobnih kislin.

Na pilotni čistilni napravi smo vsak dan izmerili pretok vode in pretok povratnega toka iz končnega nitrifikacijskega reaktorja v denitrifikacijski reaktor.

Analize in meritve vzorcev odpadne vode, aktivnega blata in dezintegriranega aktivnega blata ter mikroskopsko vizualno oceno vpliva dezintegracije na kosme blata smo izvedli po postopkih, opisanih v naslednjem poglavju 3.5.

3.5 FIZIKALNO-KEMIJSKE IN BIOKEMIJSKE METODE

3.5.1 Meritve temperature

Temperatura je ena od osnovnih termodinamičnih spremenljivk, ki določajo stanje toplote teles.

Meritve temperature smo izvajali po metodi DIN 38404 (1976) s prenosno sondo WTW OXI 325 (Nemčija), ki omogoča meritev temperature ob sočasni meritvi koncentracije raztopljenega kisika.

3.5.2 Meritve pH

S parametrom pH merimo kislost ali alkalnost raztopine. Izražen je kot negativni desetiški logaritem koncentracije vodikovih ionov.

Vrednost pH smo merili s sondami katerih, elektrodni potencial je odvisen od koncentracije vodikovih ionov. Sonda pH je elektrokemijski senzor in je sestavljena iz kombinirane indikatorske in referenčne elektrode.

Meritve pH smo izvajali po metodi SIST ISO 10523 (1996) s prenosnimi sondami WTW pH 320 (Nemčija) in stacionarnimi sondami Mettler (Švica). Sonde pH smo potopili v medij v bioreaktorju. Pri tem smo pazili, da so bile sonde potopljene na mestu popolnega premešanja. Vrednost pH smo odčitali, ko je meritev kazala stabilno vrednost ($\pm 0,2$ mg/L).

3.5.3 Določanje kemijske potrebe po kisiku (KPK)

Kemijska potreba po kisiku (KPK) v mg/L je masna koncentracija ekvivalenta kisika za količino porabljenega dikromata pri določenih pogojih, ki se uporabi kot kemijski oksidant za popolno oksidacijo organske snovi.

S kemijsko oksidacijo določimo porabo kisika za popolno oksidacijo organskih snovi v odpadni vodi. Večja kot je vrednost KPK, večje je onesnaženje odpadne vode.

Analizo kemijske potrebe po kisiku (KPK) smo izvajali po metodi SIST ISO 6060: 1996. Pri tej analizi pride do kemijske oksidacije testnega vzorca z znano količino kalijevega dikromata v žveplovih (VI) kislini ob prisotnosti živosrebrovega sulfata, do ogljikovega dioksida in vode. Oksidacija poteka 2 uri pri 148 °C. V originalno epruveto Dr. Lange (LCK 114, 314) v kateri je že kislinski medij smo odpipetirali 2 ml vodnega vzorca, kiveto zamašili ter dobro premešali. Epruvete smo nato postavili v reaktor za razklop na 2 uri pri 148 °C in ohladili. Kiveto smo zatem vstavili v spektrofotometer Hach Lange, kjer smo izmerili absorbanco pri valovni dolžini 605 nm, in nato iz umeritvene krivulje neposredno izračunali koncentracijo KPK.

3.5.4 Določanje topnega dela kemijske potrebe po kisiku (sKPK)

Topni del kemijske potrebe po kisiku, sKPK, je kisik, potreben za razgradnjo raztopljenih organskih snovi.

Topni del KPK, torej sKPK, smo izmerili po istem principu kot KPK, s tem da smo vzorec prej filtrirali skozi stekleni filter s porami 1 μm , sKPK pa smo določili v filtratu vzorca.

3.5.5 Določanje hlapnih maščobnih kislin (VFA) v dezintegriranem aktivnem blatu

Vsebnost VFA smo določali po metodi Dr. Lange (LCK 365), pri kateri se uporabljajo originalne kivete, ki že vsebujejo vse reagente za analizo. Maščobe reagirajo z dioli v kislinske estre. Ti se reducirajo z železovimi (III) solmi v rdeči barvni kompleks, ki ga izmerimo fotometrično.

Vzorec blata (100 ml) smo odmerili v centrifugirke in ga centrifugirali 10 minut pri 5000 obratih. Centrifugiran vzorec smo prefiltrirali najprej skozi filter s porami 1 μm (zaradi lažje filtracije), nato skozi filter 0,45 μm . V kiveto smo najprej odpipetirali 0,4 ml reagenta A in zatem 0,4 ml vzorca. Kiveto z vzorcem smo segrevali 10 minut pri temperaturi 100 °C. Ko se je po končanem segrevanju ohladila na sobno temperaturo, smo dodali 0,4 ml reagenta B in vzorec premešali. Nato smo vzorcu dodali 0,4 ml reagenta C. Na koncu smo dodali 2 ml reagenta D in vzorec ponovno premešali. Po 3 minutah smo izmerili absorbanco na spektrofotometru DR2800, ki izračuna končni rezultat.

3.5.6 Določanje biokemijske potrebe po kisiku (BPK₅)

Z biokemijsko potrebo po kisiku (BPK₅) določamo množino raztopljenega kisika, ki je potrebna za biološko razgradnjo vzorca v 5 dneh (Roš, 2001).

Mikroorganizmi za razgradnjo odpadne vode potrebujejo raztopljeni kisik. Vrednost BPK tako predstavlja porabo kisika za dejansko razgradnjo odpadne vode in je vedno nižja od vrednosti KPK.

Biokemijsko potrebo po kisiku po petih dneh (BPK₅) smo izvedli po metodi SIST ISO 5815:1996 – modifikacija CČN 1996. Volumen vzorca odpadne vode smo prelili v posebne steklenice, dodali tulec z granulo natrijevega hidroksida ter privili merilno glavo OXI TOP (WTW, Nemčija). Steklenice smo postavili na magnetno mešalo v temen prostor s temperaturo 20 °C. Na merilni glavi smo po petih dneh odčitali vrednosti porabljenega kisika (BPK₅).

Sproščeni ogljikov dioksid se veže na granule natrijevega hidroksida. Zaradi porabe kisika se zniža tlak, kar merilna glava zazna in vrednost preračuna v koncentracijo porabljenega kisika.

3.5.7 Določanje topnega dela biokemijske potrebe po kisiku (sBPK₅)

V vzorcu odpadne vode na dotoku pilotne čistilne naprave smo določali tudi topni del BPK₅, označen kot sBPK₅. Topni del BPK smo izvajali po enaki metodi, kot je opisana za vrednost BPK₅ s tem, da smo vzorec odpadne vode prej filtrirali skozi stekleni filter z velikostjo por 1 µm, vrednost topnega BPK pa smo določali v filtratu.

3.5.8 Določanje biokemijske potrebe po kisiku v 21 dneh (BPK₂₁) in njenega topnega dela (sBPK₂₁)

Vrednost BPK v 21 dneh smo v vzorcu odpadne vode po mehanski stopnji določali na enak način kot BPK₅ s tem, da se je poraba kisika merila po 21 dneh za posamezen vzorec, tako za celotno vrednost BPK kot tudi topni del BPK, ki se je izvajal v filtratu vzorca, ki je bil filtriran skozi filter z velikostjo por 1 µm. Porabo kisika posameznih vzorcev smo merili večkrat med preskusom.

3.5.9 Merjenje koncentracije raztopljenega kisika

Koncentracija raztopljenega kisika v mg/L je masa kisika, raztopljenega na volumsko enoto vode ali odpadne vode.

Meritev smo izvajali s pomočjo kisikove sonde. Sondo sestavlja polarografska elektroda, ki je v ohišju s polprepustno membrano, skozi katero difundira kisik. Na notranji strani je elektrolit z anodo (Ag/AgCl) in katodo (Pt). Kisik difundira skozi film tekočine in polprepustno membrano ter sodeluje pri hitri elektrokemijski reakciji znotraj senzorja. Izhodni električni tok je tako soracionalen snovnemu toku kisika do katode, torej njegovi aktivnosti oziroma parcialnemu tlaku. Po preračunu se izmerjeni parcialni tlak izrazi kot koncentracija raztopljenega kisika.

Koncentracijo raztopljenega kisika smo merili po metodi ISO 5813 (1983) s prenosnimi sondami WTW OXI 325 (Nemčija) in stacionarnimi sondami v posameznem reaktorju Contronic (Švedska). Sonde smo potopili v medij v bioreaktorju. Pri tem smo pazili, da so bile potopljene na mestu popolnega premešanja in nameščene pod kotom, tako da zračni mehurčki niso motili meritve. Vrednost koncentracije raztopljenega kisika je tista koncentracija, ki je v času meritve kazala stabilno vrednost ($\pm 0,2$ mg/L).

3.5.10 Določanje amonijevega dušika ($\text{NH}_4\text{-N}$)

Amonijev dušik ($\text{NH}_4\text{-N}$) v mg/L predstavlja masno koncentracijo dušika v obliki amonijevega iona.

Amonijevi ioni pri pH 12,6 reagirajo s hipokloridnimi in salicilatnimi ioni ob prisotnosti katalizatorja natrijevega nitropruzida pri čemer se razvije modri indofenol.

Koncentracijo amonijevega dušika smo določevali po metodi Dr. Lange (LCK 305). V originalno epruveto, v kateri je kislinski medij, smo odpipetirali 0,5 ml vodnega vzorca ter dodali reagent. Kiveto smo zamašili ter dobro premešali, tako da se je raztopil reagent, ki je v pokrovčku. Po 15 minutah smo kiveto vstavili v spektrofotometer Hach Lange 2800, izmerili absorbanco pri 694 nm in s pomočjo umeritvene krivulje izračunali koncentracijo amonijevega dušika.

3.5.11 Določanje nitratnega dušika ($\text{NO}_3\text{-N}$)

Koncentracija nitratnega dušika ($\text{NO}_3\text{-N}$) v mg/L predstavlja masno koncentracijo dušika v obliki nitratnega iona.

Nitrat reagira v močno kisli raztopini žveplove in fosforjeve kisline z 2,6 dimetilfenolom, pri čemer nastane obarvana spojina 4-nitro-2,6-dimetilfenol. Koncentracija nitrata se določi spektrofotometrično z umeritveno krivuljo.

Koncentracijo nitratnega dušika smo določili po modificirani metodi SIST ISO 7890/1 (1996). V originalne epruvete Dr. Lange (LCK 339), v katerih je že kislinski medij, smo odpipetirali 1 ml vodnega vzorca in 0,2 ml raztopine 2,6-dimetilfenola. Kiveto smo zamašili ter dobro premešali. Po 15 minutah smo izmerili absorbanco pri 324 nm ter s pomočjo umeritvene krivulje izračunali koncentracijo nitratnega dušika.

3.5.12 Določanje skupnega dušika (TN)

Skupni dušik (TN) v mg/L predstavlja masno koncentracijo dušika prisotnega v organskih (N-org) in anorganskih oblikah ($\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$).

Organski in anorganski dušik se oksidirata do nitrata pri razklopu ob prisotnosti katalizatorja – peroksi sulfata. Nastali nitrat nato reagira v močno kisli raztopini žveplove (VI) kisline in fosforne kisline z 2,6-dimetilfenolom, pri čemer nastane obarvana spojina 4-nitro-2,6-dimetilfenol. Koncentracijo skupnega dušika določimo spektrofotometrično iz umeritvene krivulje.

Koncentracijo skupnega dušika smo določevali po metodi Dr. Lange (LCK 238). Vzorec smo odpipetirali v razklopno kiveto skupaj s kislino in katalizatorjem ter razklapljali 1 uro pri 100 °C. Po razklopu smo odpipetirali 0,5 ml vzorca v kiveto, v kateri je kislinski medij, ter dodali 0,2 ml raztopine 2,6-dimetilfenola. Kiveto smo zamašili ter dobro premešali. Po 15 minutah smo jo vstavili v spektrofotometer Hach Lange 2800 in izračunali absorbanco pri 324 nm ter s pomočjo umeritvene krivulje izračunali koncentracijo skupnega dušika.

3.5.13 Določitev topnega dela skupnega dušika (sTN)

Poleg določitve skupnega dušika smo izvajali meritve topnega dela skupnega dušika, in sicer tako, da smo po metodi, opisani zgoraj, v filtriranem vzorcu določili vrednost koncentracije topnega dela skupnega dušika. Vzorec je bil filtriran skozi filter z velikostjo por 1 µm.

3.6 TEHNOLOŠKI PARAMETRI

3.6.1 Določanje celotnih suspendiranih snovi (TSS)

Celotne suspendirane snovi so tiste snovi, ki ostanejo na steklenem filtru (velikost por 1 µm) po filtraciji in sušenju pri 105 °C. Vzorec vode volumna 250 ml smo prefiltrirali skozi posušen stekleni filter in ga sušili pri temperaturi 105 °C. Iz razlike v suhi masi filtra pred filtracijo in po njej smo izračunali vsebnost celotnih suspendiranih snovi.

3.6.2 Določanje koncentracije biomase v biofilmu (MLSS)

Koncentracija biomase je masa vseh delcev aktivnih in neaktivnih mikroorganizmov ter ostalih trdnih organskih in anorganskih snovi, ki so pritrjene na nosilne elemente kot biofilm v celotnem volumnu reaktorja.

Iz reaktorja smo odvzeli 10 nosilcev Kaldnes, poraščenih z biofilmom, ki predstavlja biomaso na nosilcih. Sušili smo jih do konstantne mase pri temperaturi med 50 °C in 60 °C. Zatehta pomeni skupno maso nosilcev in biomase. Suhe nosilce smo namakali v kromžveplovni kislini, tako da se je z njih sprala vsa biomasa. Čiste nosilce smo ponovno sušili do konstantne mase pri 50 °C do 60 °C. Razlika med posušenimi nosilci z biomaso ter spranimi in osušenimi nosilci nam pove, kolikšna je biomasa na 10 nosilcih. Z znanim volumnom nosilcev v reaktorju smo izračunali celotno koncentracijo biomase v obliki biofilma v reaktorju v g/L. Ocenjena nasipna gostota Kaldnes nosilcev je 100 nosilcev na 100 ml.

3.6.3 Merjenje pretokov vtoka in povratnega toka odpadne vode

S peristaltično črpalko Watson Marlow smo dosegli vtok odpadne vode na napravo in kroženje povratnega toka. Črpalka je zagotavljala konstanten pretok skozi celoten sistem. Obrati črpalke so bili v območju od 55 do 70 obratov/min. Pretok vode in povratnega toka odpadne vode smo merili tako, da smo vsak dan izmerili čas napolnitve dveh 50 ml bučk. Rezultate smo podali kot povprečne vrednosti obeh meritev v istem dnevu.

3.6.4 Izračun hidravličnega zadrževalnega časa

Hidravlični zadrževalni čas pilotne čistilne naprave je čas, v katerem se zadržuje odpadna voda v posameznem reaktorju naprave. Izračunali smo ga kot količnik med prostornino reaktorjev in pretokom odpadne vode, z upoštevanim pretokom povratnega toka (internim reciklom).

Hidravlični zadrževalni čas v enotah A in B v denitrifikacijski in nitrifikacijski coni smo izračunali po naslednjih enačbah (7) in (8) za vsako enoto pilotne čistilne naprave posebej.

Izračun hidravličnega zadrževalnega časa v nitrifikacijskih reaktorjih:

$$HRT_{(NI2 + NI3)} = \frac{V_{(NI2 + NI3)}}{Q + Q_{Rvi}} \quad \dots (7)$$

$HRT_{(NI2+NI3)}$	hidravlični zadrževalni čas v nitrifikacijskih reaktorjih (h)
$V_{(NI2+NI3)}$	volumen nitrifikacijskih reaktorjev NI 2 in NI 3 (13,4 L)
Q	pretok na dotoku v pilotno napravo (L/h)
Q_{Rvi}	pretok povratnega toka (L/h)

Izračun hidravličnega zadrževalnega časa v denitrifikacijskem reaktorju:

$$HRT_{DNI1} = \frac{V_{DNI1}}{Q + Q_{Rvi}} \quad \dots (8)$$

HRT_{DNI1}	hidravlični zadrževalni čas v denitrifikacijskem reaktorju (h)
V_{DNI1}	volumen denitrifikacijskega reaktorja DNI 1 (10,4 L)

3.7 DOLOČITEV KINETIČNIH IN STEHIOMETRIJSKIH PARAMETROV

3.7.1 Izračun hitrosti nitrifikacije

Hitrost nitrifikacije v mg N/L.h predstavlja hitrost nastajanja nitratnega dušika, oziroma hitrost pretvorbe amonijevega dušika v časovni enoti, kar nazorno kaže aktivnost avtotrofnih mikroorganizmov v nitrifikacijskih reaktorjih NI 2 in NI 3.

V našem primeru smo izračune in meritve za hitrost nitrifikacije izrazili s parametrom obremenitve sistema z amonijevim dušikom oziroma s hitrostjo odstranitve amonijevega dušika v NI 2 in NI 3.

Obremenitev nitrifikacijskih reaktorjev z amonijevim dušikom $\text{NH}_4\text{-N}$ (mg N/L.h) smo izračunali po enačbi (9):

$$L_{(\text{NH}_4 - \text{N}, \text{NI}2 + \text{NI}3)} = \frac{C_{(\text{NH}_4 - \text{N}, \text{DNI}1)}}{HRT_{(\text{NI}2 + \text{NI}3)}} \quad \dots (9)$$

$L_{(\text{NH}_4\text{-N}, \text{NI}2+\text{NI}3)}$ obremenitev nitrifikacijskih reaktorjev z amonijevim dušikom v časovni enoti (mg N/L.h)

$C_{(\text{NH}_4\text{-N}, \text{DNI}1)}$ koncentracija amonijevega dušika v denitrifikacijskem reaktorju (mg/L)

$HRT_{(\text{NI}2+\text{NI}3)}$ hidravlični zadrževalni čas v nitrifikacijskih reaktorjih (h)

Specifična obremenitev nitrifikacijskih reaktorjev L^* z amonijevim dušikom $\text{NH}_4\text{-N}$ (g N/m².d) smo izračunali po enačbi (10):

$$L^*_{(\text{NH}_4 - \text{N}, \text{NI}2 + \text{NI}3)} = \frac{L_{(\text{NH}_4 - \text{N}, \text{NI}2 + \text{NI}3)} \times 24}{A_s} \quad \dots (10)$$

$L^*_{(\text{NH}_4\text{-N}, \text{NI}2+\text{NI}3)}$ specifična obremenitev nitrifikacijskih reaktorjev z amonijevim dušikom v časovni enoti (g N/m².d)

A_s aktivna specifična površina nosilnih elementov Kaldnes (250 m²/m³)

Hitrost nitrifikacije Γ_{NIT} smo izrazili z razliko med koncentracijami amonijevega dušika v denitrifikacijskih reaktorjih DNI 1 in koncentracijo amonijevega dušika v zadnjem nitrifikacijskem reaktorju na časovno enoto (11). Hitrost nitrifikacije Γ_{NIT} v mg N/L.h pokaže, koliko miligramov amonijevega dušika se pretvori v eni uri v enem litru.

$$r_{NIT} = \frac{C(NH_4 - N, DNI1) - C(NH_4 - N, NI3)}{HRT(NI2 + NI3)} \quad \dots (11)$$

r_{NIT} hitrost nitrifikacije (mg N/L.h)

$C(NH_4-N, NI3)$ koncentracija amonijevega dušika v zadnjem nitrifikacijskem reaktorju NI 3 (mg/L)

Specifična hitrost nitrifikacije r^* v g N/m².d prikazuje hitrost pretvorbe amonijevega dušika v enem dnevu na aktivno specifično površino biofilma (12).

$$r^*_{NIT} = \frac{r_{NIT} \times 24}{A_s} \quad \dots (12)$$

r^*_{NIT} specifična hitrost nitrifikacije (g N/m².d)

3.7.2 Izračun hitrosti denitrifikacije

Hitrost denitrifikacije v mg N/L.h predstavlja hitrost porabe nitratnega dušika v časovni enoti, kar je merilo za aktivnost heterotrofnih denitrifikatorjev.

Površinsko specifično obremenitev denitrifikacijskih reaktorjev L^* z nitratnim dušikom NO₃-N (g N/m².d) smo izračunali po enačbi (13):

$$L^*(NO_3 - N, DNI1) = \frac{L(NO_3 - N, DNI1) \times 24}{A_s} \quad \dots (13)$$

Volumsko obremenitev denitrifikacijskih reaktorjev L z nitratnim dušikom NO₃-N (mg N/L.h) smo izračunali po enačbi (14):

$$L(NO_3 - N, DNI1) = \frac{C(vtok, NO_3 - N, DNI1)}{HRT_{DNI1}} \quad \dots (14)$$

$C(vtok, NO_3-N, DNI1)$ koncentracija nitratnega dušika na vtoku v denitrifikacijski reaktor (mg/L)

Koncentracijo nitratnega dušika na vtoku v denitrifikacijski reaktor smo izračunali z enačbo (15):

$$C_{(vtok, NO_3 - N, DNI1)} = \frac{Q \times C_{(vtok, NO_3 - N)} + Q_{Rvi} \times C_{(NO_3 - N, NI3)}}{Q + Q_{Rvi}} \quad \dots (15)$$

$C_{(vtok, NO_3 - N)}$ koncentracija nitratnega dušika na vtoku v čistilno napravo (mg/L)
 $C_{(NO_3 - N, NI3)}$ koncentracija nitratnega dušika v zadnjem nitrifikacijskem reaktorju (mg/L)
 Q pretok odpadne vode v pilotnem sistemu (L/h)

Površinsko specifično hitrost denitrifikacije r^* (g N/m².d) smo izračunali, kot prikazuje enačba (16):

$$r^*_{DEN} = \frac{r_{DEN} \times 24}{A_s} \quad \dots (16)$$

r^*_{DEN} specifična hitrost denitrifikacije (g N/m².d)
 r_{DEN} hitrost denitrifikacije (mg N/L.h)

Volumsko hitrost denitrifikacije r (mg N/L.h) smo izračunali po enačbi (17):

$$r_{DEN} = \frac{C_{(vtok, NO_3 - N, DNI1)} - C_{(NO_3 - N, DNI1)}}{HRT_{DNI}} \quad \dots (17)$$

$C_{(vtok, NO_3 - N, DNI1)}$ koncentracija nitratnega dušika na vtoku v denitrifikacijski reaktor (mg/L)
 $C_{(NO_3 - N, DNI1)}$ koncentracija nitratnega dušika v denitrifikacijskem reaktorju (mg/L)

3.7.3 Izračun učinka denitrifikacije

Učinek denitrifikacije izražamo v odstotkih, ki kažejo razmerje med porabljenim nitratom v denitrifikacijskem reaktorju in koncentracijo nitratnega dušika, ki je bila na voljo heterotrofom za pretvorbo nitratnega v plinasti dušik.

Učinek denitrifikacije pokaže, koliko nitratnega dušika je bilo odstranjenega v procesu denitrifikacije. Izračunali smo ga na naslednji način (18):

$$U_{DNI}(\%) = \frac{C(vtok, NO_3 - N, DNI1) - C(NO_3 - N, DNI1)}{C(vtok, NO_3 - N, DNI1)} \times 100 \quad \dots (18)$$

U_{DNI} učinek denitrifikacije (%)

3.7.4 Meritev endogenega dihanja

Endogeno dihanje je poraba kisika za lastno dihanje organizmov brez dodajanja substrata (Roš, 2001).

Odvečno aktivno blato iz usedalnikov enote A in enote B ter dezintegrirano aktivno blato določenega volumna smo dali v laboratorijsko čašo in prezračili do nasičenja. Nato smo prezračevanje ustavili. Ob stalnem mešanju vzorcev smo v časovnih intervalih 30 minut merili koncentracijo kisika. Zaradi pomanjkanja hrane in izgube aktivnosti zaradi dezintegracije pride do odmiranja biomase ter s tem do manjše porabe kisika.

Zmanjšanje aktivnosti koncentracije aktivne biomase pomeni istočasno zmanjšanje hitrosti porabe kisika (OUR), ki smo jo izračunali po naslednji enačbi (19):

$$OUR = \frac{dC_{O_2}}{dt} \quad \dots (19)$$

OUR poraba kisika (mg/L.h)

CO_2 koncentracija kisika (mg/L)

t čas (h)

3.7.5 Izračun vsebnosti celotnih suspendiranih snovi

Izračun vsebnosti celotnih suspendiranih snovi v zadnjem nitrifikacijskem reaktorju nam pokaže količino aktivnega blata, nastalega v enem dnevu v gramih blata/dan. Vsebnost suspendiranih snovi smo izračunali za vsako enoto pilotne naprave posebej po enačbi (20):

$$P_{TSS} = \frac{Q_{DNI1} \times X_{(TSS, NI3)} \times 24}{1000} \quad \dots (20)$$

P_{TSS}	vsebnost aktivnega blata (g/d)
Q	pretok vode (L/h)
$X_{(TSS, NI3)}$	koncentracija suspendiranih snovi v nitrifikacijskem reaktorju NI 3 (mg/L)

3.8 MIKROSKOPSKA METODA DOLOČANJA RAZLIK MED DEZINTEGRIRANIM IN NEOBDELANIM AKTIVNIM BLATOM

Vzorci blata z različno vrsto in časom trajanja dezintegracije ter vzorec neobdelanega aktivnega blata smo vsakega posebej s kapalko prenesli na objektna stekelca in pokrili s pokrovnimi stekelci ter pregledali pod mikroskopom Nikon Aclipse 80i pri $100 \times$ in $200 \times$ povečavi s faznim kontrastom stopnje 1. Naredili smo fotografske posnetke vzorcev ter vizualno ocenili spremembe na kosmih blata in mikroorganizmih.

Vzorci dezintegriranega blata za mikroskopiranje so bili naslednji:

Vzorec A	dezintegracija s homogenizatorjem 5 minut
Vzorec B	dezintegracija s homogenizatorjem 10 minut
Vzorec C1	dezintegracija s homogenizatorjem 15 minut
Vzorec C2	dezintegracija s homogenizatorjem 15 minut in UZ kopel 15 minut
Vzorec D	dezintegracija s homogenizatorjem 30 minut
Vzorec K	kemijska dezintegracija blata z žveplovo kislino
Vzorec S	vzorec blata, ki ni bil dezintegriran (originalno blato)

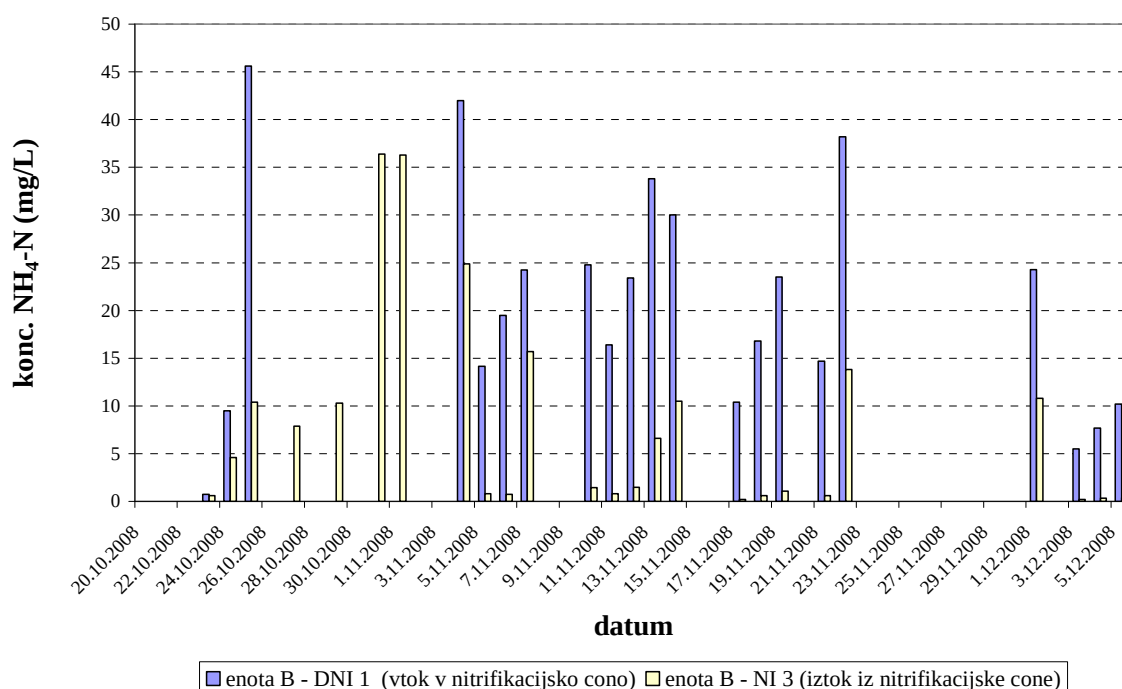
4 REZULTATI Z RAZPRAVO

4.1 DOLOČITEV HITROSTI PROCESA NITRIFIKACIJE

Nitrifikacija je zaporedna oksidacija amonijevega dušika v nitritni in nato v nitratni dušik (Roš, 2001). Na nitrifikacijo vpliva več dejavnikov, kot so koncentracija amonijevega dušika, koncentracija raztopljenega kisika, organska obremenitev, temperatura in toksične snovi (Hem s sod., 1994; Ødegaard, 2006).

Amonijev dušik nastane pri razgradnji organskih snovi in služi mikroorganizmom kot donor elektronov, kisik je akceptor elektronov. Bolj je odpadna voda obremenjena z organskimi snovmi, več amonijevega dušika nastane pri razgradnji organskih spojin in se pri zadostni koncentraciji kisika in avtotrofov pri nitrifikaciji oksidira v nitratni dušik.

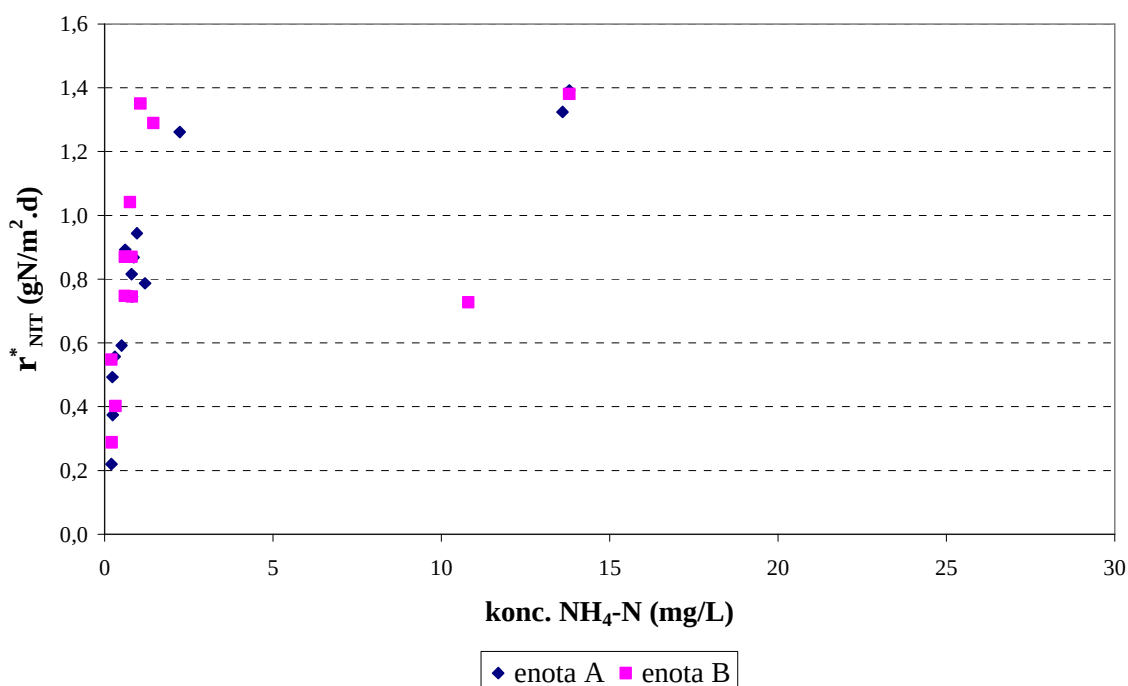
Iz razlik med koncentracijo amonijevega iona na vtoku v nitrifikacijski bazen in koncentracijo amonijevega iona na iztoku iz nitrifikacijskega bazena, kar je prikazano na sliki 27, je razvidno, da je proces nitrifikacije v našem preskusu na pilotni čistilni napravi potekal in da so razlike med vstopno in izstopno koncentracijo merjenega parametra tudi do 35 mgNH₄-N/L, v povprečju pa okoli 20 mg NH₄-N/L.



Slika 27: Koncentracija amonijevega dušika na vtoku in iztoku iz nitrifikacijskega reaktorja enote B pilotne čistilne naprave

Na sliki 28 sem prikazala potek nitrifikacije v pilotni napravi enot A in B, izraženo kot specifično hitrost nitrifikacije r_{NIT}^* v odvisnosti od koncentracije amonijevega dušika. Iz rezultatov je razvidno, da je bila nitrifikacija odvisna od koncentracije substrata amonijevega dušika v nitrifikacijskem reaktorju. Specifična hitrost nitrifikacije nekaj časa z naraščajočo koncentracijo substrata narašča, potem se ustavi. Največjo specifično hitrost nitrifikacije smo dosegli pri $1,4 \text{ gN/m}^2\cdot\text{d}$, kar je razvidno tudi iz slike 29.

Nitrifikacija je potekala v okviru vrednosti, ki so znane iz različnih literaturnih virov in se izražajo z Monodovo krivuljo rasti. Monod je ugotovil (Henze s sod., 2008), da se biomasa organizmov povečuje v povezavi z maso substrata, v našem primeru amonijevega dušika.

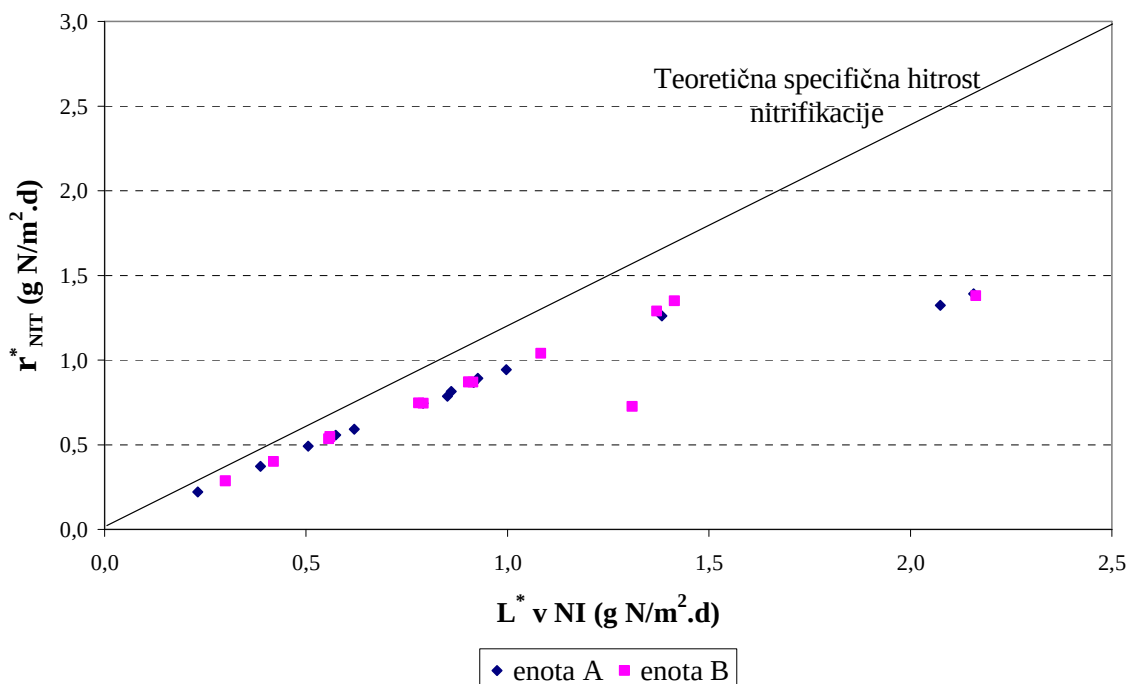


Slika 28: Specifična hitrost nitrifikacije r_{NIT}^* v odvisnosti od koncentracije $\text{NH}_4\text{-N}$ v nitrifikacijskih reaktorjih enot A in B

Na sliki 29 sem prikazala specifično hitrost nitrifikacije v odvisnosti od obremenjenosti odpadne vode z amonijevim dušikom. Iz slike je tudi razvidno, da je nitrifikacija dosegla najvišjo stopnjo specifične hitrost pri vrednosti $1,4 \text{ g N/m}^2\cdot\text{d}$ pri temperaturi 20°C .

Ostali avtorji poročajo o različnih doseženih rezultatih specifične hitrosti nitrifikacije z uporabo nosilnih elementov Kaldnes. Tako Hem s sod. (1994) poroča o doseženi specifični hitrosti nitrifikacije $0,7 - 1,0 \text{ g NO}_x\text{-N/m}^2\cdot\text{d}$. Rusten s sod. (1994) pa o vrednosti $1,0 - 1,3 \text{ g NO}_x\text{-N/m}^2\cdot\text{d}$. V podobnih pilotnih preskusih s Kaldnes nosilci je bila dosežena hitrost nitrifikacije $2,5 \text{ g NO}_x\text{-N/m}^2\cdot\text{d}$ pri temperaturi 20°C (Ødegaard, 2006). Pri temperaturi 11°C je bila v istih raziskavah dosežena hitrost nitrifikacije $1,2 \text{ g NO}_x\text{-N/m}^2\cdot\text{d}$. Levstek (2009) navaja najvišjo doseženo hitrost nitrifikacije s Kaldnes nosilci pri temperaturi 20°C , in sicer

3,2 g N/m².d. Kot možen vzrok visoke stopnje nitrifikacije navaja selektivno vodenje pilotne čistilne naprave, kjer so v preskusu omogočili boljšo rast avtotrofnim organizmom in zavrli rast heterotrofnih.

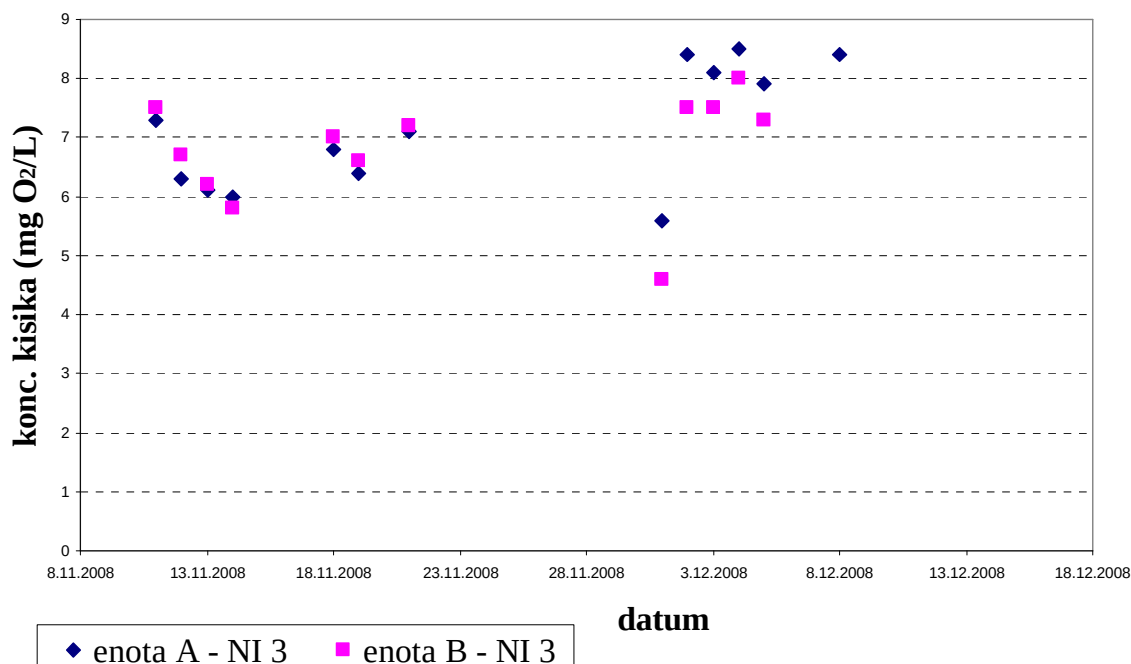


Slika 29: Specifična hitrost nitrifikacije r^*_{NIT} v odvisnosti od specifične obremenitve L^* nitrifikacijskega reaktorja NI z NH₄-N pri temperaturi 20 °C

Nitrifikacijski avtotrofni organizmi so občutljivejši od heterotrofov, zato je pri odzemanju odvečnega blata v sistemu s suspendirano aktivno biomaso treba paziti, da se nitrifikacijske bakterije ne izplavijo iz sistema. Pri sistemu MBBR se ta vpliv zmanjša, ker so avtotrofi priraščeni na umetne plavajoče nosilce in se na njih pojavljajo v višjih koncentracijah kot v kosmih, kjer je združba izpostavljena spremenljivim lokalnim pogojem pri potovanju kosmov v bazenu ČN.

Proces nitrifikacije v MBBR poteka, če je koncentracija kisika v nitrifikacijskem reaktorju več kot 6 mg/L (Burica, 2004), sicer je pri nižjih vrednostih kisika kompeticija za kisik med heterotrofnimi in avtotrofnimi organizmi prevelika. Ker so avtotrofi občutljivejši, njihov koeficient hitrosti rasti je nekajkrat nižji kot pri heterotrofnih, lahko v manj ugodnih kisikovih razmerah heterotrofi prerastejo avtotrofe, s tem pa učinkovitost nitrifikacije pade ali pa celo preneha. Na nosilcih se namreč ustvari biofilm, ki ga najprej poraščajo avtotrofni organizmi, nad njimi se ustvari združba heterotrofov. Zato mora biti koncentracija raztopljenega kisika dovolj visoka, da ta skozi plast heterotrofov prehaja tudi do avtotrofov.

Kisikove razmere v drugem nitrifikacijskem reaktorju med trajanjem preskusa sem prikazala na sliki 30, iz katere je razvidno, da so bile koncentracije raztopljenega kisika z vpihovanjem vzdrževane nad vrednostjo 6 mg/L, razen v dveh primerih, kjer sta bili dne 01.12.2008 izmerjeni koncentraciji kisika v enoti A 4,6 mg/L in v enoti B 5,6 mg/L.



Slika 30: Koncentracija raztopljenega kisika v drugem nitrifikacijskem reaktorju NI 3 enot A in B pri enakem pretoku vpihanega zraka

Pri primerjavi rezultatov koncentracij kisika med preskusom brez dodanega dezintegriranega aktivnega blata v enoti A in preskusom z dodanim dezintegriranim aktivnim blatom v enoti B, predvsem od 25.11.2008 dalje, kjer je bilo dodano tudi kemijsko dezintegrirano aktivno blato, smo izmerili nižje koncentracije raztopljenega kisika v pilotni napravi enote B kot v enoti A. Vzrok za to je lahko tudi pojavljanje večje koncentracije prostih težje razgradljivih trdnih delcev, ki smo jih vnašali skupaj z dezintegriranim aktivnim blatom. Ob prisotnosti kisika se trdni delci razgradijo do bolj topnih organskih komponent, pri tem se porablja kisik, nastale organske snovi pa so hrana za heterotrofe, ki se namnožijo. Tako lahko ugotovim, da so tudi trdni delci možen vzrok, da se heterotrofi namnožijo in je motena difuzija kisika do avtotrofov, kar vpliva na zmanjšanje nitrifikacije.

Z namenom prikazati delež topnih in trdnih organskih snovi v odpadni vodi po mehanski stopnji smo opravili analize parametrov BPK in KPK. V preglednici 7 so prikazane koncentracije vrednosti celotnega KPK, topnega sKPK, celotnega BPK₅, topnega dela sBPK₅, celotnega končnega BPK₂₁ in končnega sBPK₂₁ ter njihove povprečne vrednosti in razmerja. Z vnosom dezintegriranega aktivnega blata v pilotno napravo vnašamo topne in

trdne organske snovi. Z razmerjem med topnimi in celotnimi vrednostmi obremenjenosti sistema z organskimi snovmi, izraženimi s celotnim BPK ali KPK, smo prikazali deleže topnega dela organskih spojin, torej tistega dela, ki je dostopen mikroorganizmom. Razlika med celotnim KPK ali BPK in topnima sKPK ali sBPK pokaže vrednosti trdnega, težje razgradljivega dela organskih spojin.

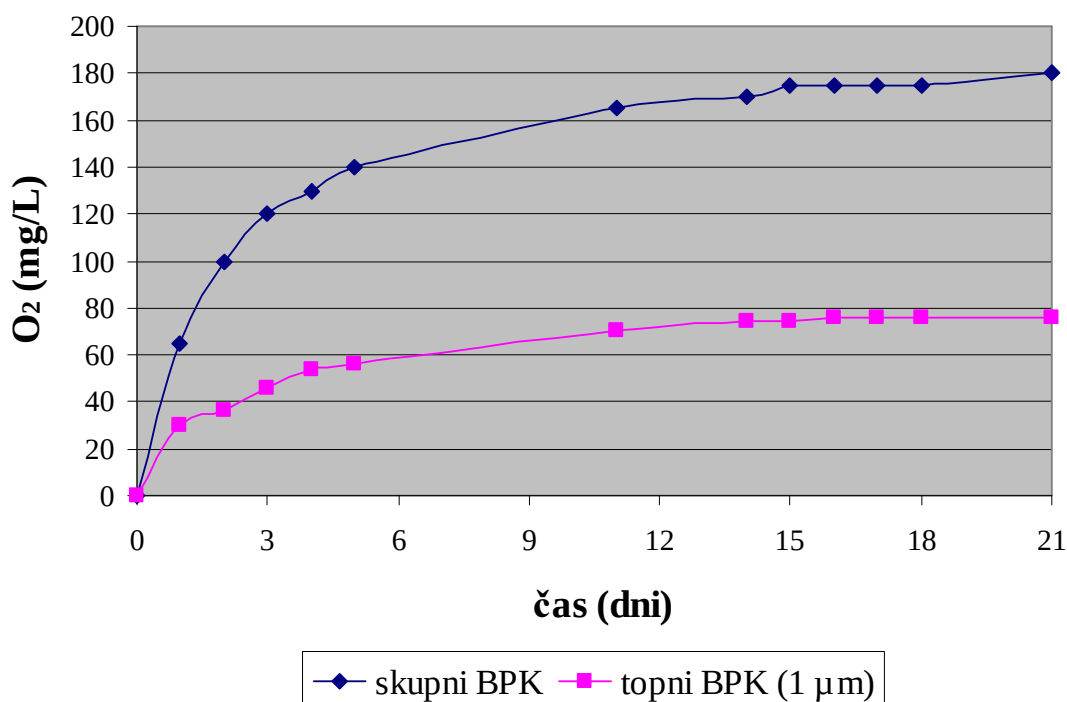
Preglednica 7: Vrednosti parametrov KPK, sKPK, BPK₅, sBPK₅, BPK_n in sBPK_n v odpadni vodi po mehanski stopnji

	17. nov. 2008	18. nov. 2008	19. nov. 2008	21. nov. 2008	22. nov. 2008	1. dec. 2008	Srednje vrednosti
sKPK (1 µm) (mg O ₂ /L)	117	150	128	263	164	209	172
KPK (mg O ₂ /L)	265	292	242	419	311	340	312
sKPK/KPK	0,44	0,51	0,53	0,63	0,53	0,61	0,54
sBPK ₅ (1 µm) (mg O ₂ /L)	56	68	68	140	80	90	84
BPK ₅ (mg O ₂ /L)	140	175	130	240	165	200	175
sBPK ₅ /BPK ₅	0,40	0,39	0,52	0,58	0,48	0,45	0,47
sBPK ₂₁ (1 µm) (mg O ₂ /L)	76	124	90	146	104	112	109
BPK ₂₁ (mg O ₂ /L)	180	315	165	325	210	235	238
sBPK ₂₁ /BPK ₂₁	0,42	0,39	0,55	0,45	0,50	0,48	0,47
BPK ₅ /KPK	0,53	0,60	0,54	0,57	0,53	0,59	0,56
BPK ₅ /BPK ₂₁	0,8	0,6	0,8	0,7	0,8	0,9	0,8

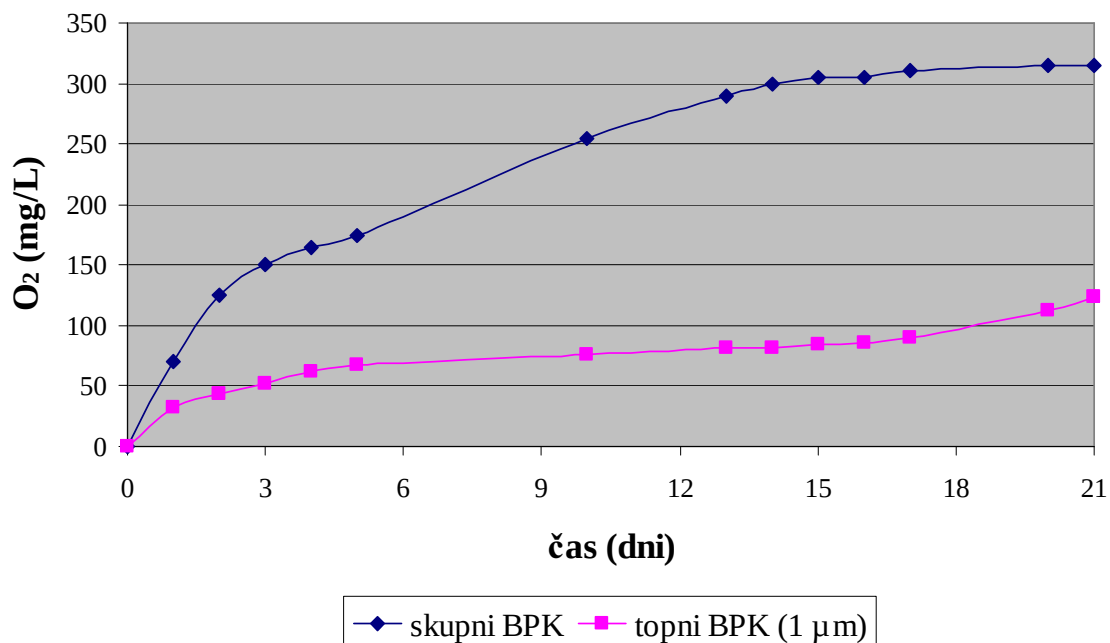
Iz rezultatov v preglednici 7 je razvidno, da je v povprečju 54 % topnega dela sKPK, 47 % topnega sBPK₅ in 46 % topnega končnega sBPK₂₁. Iz navedenega izhaja, da je po grobi oceni 50 % organskih snovi v trdni obliki, kot težko razgradljiva komponenta, ki moti ali bi lahko motila proces nitrifikacije. V našem preskusu se učinki inhibicije nitrifikacije z vnosom trdnih organskih delcev še niso pokazali, verjetno tudi zaradi krajšega časa trajanja preskusa, izkazal pa se je vpliv prisotnosti trdnih organskih delcev v nitrifikacijskem reaktorju enote B, kjer je bilo v primerjavi z nitrifikacijskim reaktorjem enote A prisotnega manj raztopljenega kisika (slika 30).

Dne 17.11.2008, 18.11.2008, 19.11.2008, 21.11.2008, 22.11.2008 in dne 01.12.2008 smo odvzeli vzorce odpadne vode po mehanski stopnji čistilne naprave. Za vsak vzorec posebej smo izmerili vrednost BPK in sBPK. Topni sBPK smo določevali v filtratu, pri čemer smo vzorec odpadne vode filtrirali skozi stekleni filter 1 μm . Meritve koncentracije raztopljenega kisika smo izvajali 13 $\times$ v 21 dneh trajanja preskusa. Rezultati meritev so na slikah od 31 do 36.

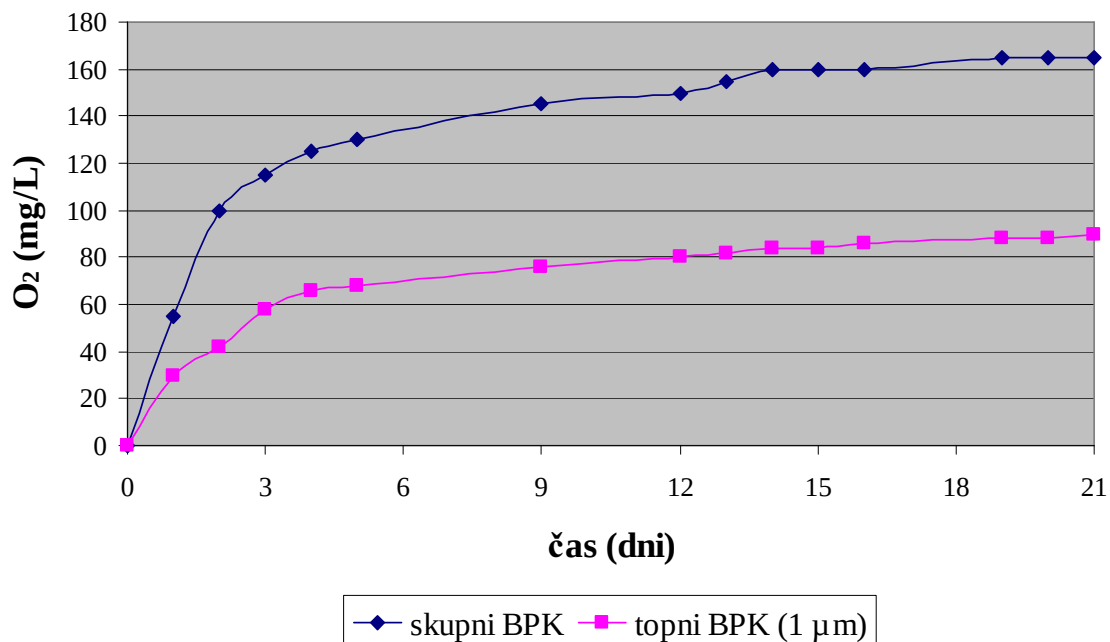
Iz slik, na katerih sem prikazala koncentraciji BPK in sBPK v odpadni vodi po mehanski stopnji, torej v odpadni vodi, katere iztok je bil speljan v pilotni napravi enot A in B, je razvidno, da je večji del razgradnje organskih spojin potekal v prvih petih dneh preskusa. Iz izračunanega razmerja med BPK_5 in BPK_{21} lahko ugotovimo, da se je v prvih petih dneh v povprečju razgradilo 80 % organskih snovi. Primerjava med topnim in celotnim BPK je pokazala, da frakcija topnega sBPK predstavlja polovični del, razlika med njima pa je partikularni BPK.



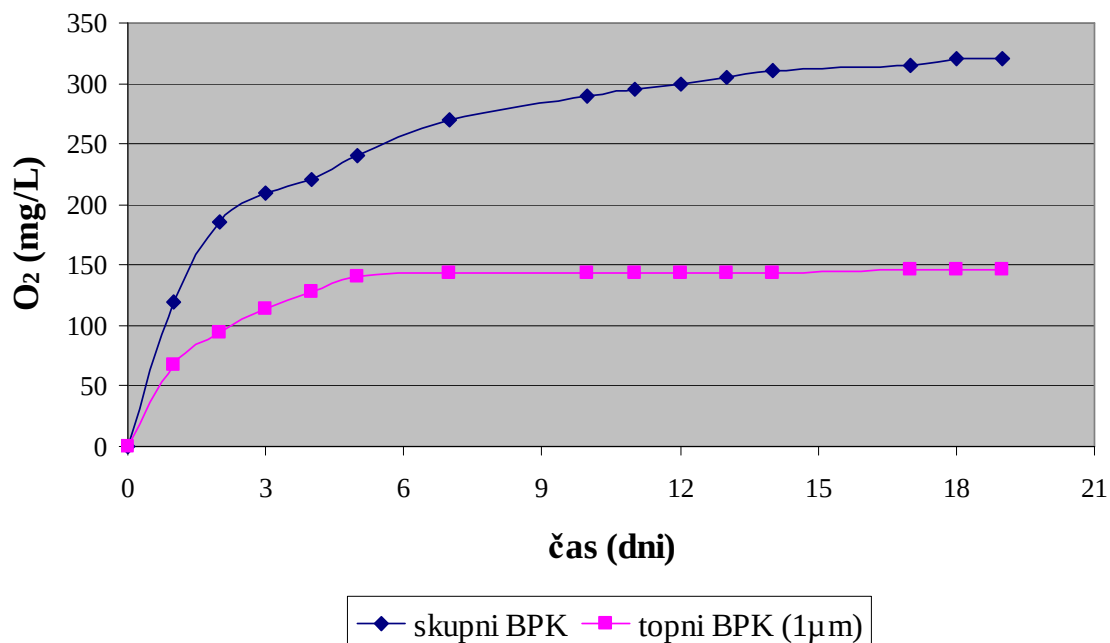
Slika 31: Meritev BPK in sBPK v 21 dneh v odpadni vodi po mehanski stopnji dne 17.11.2008



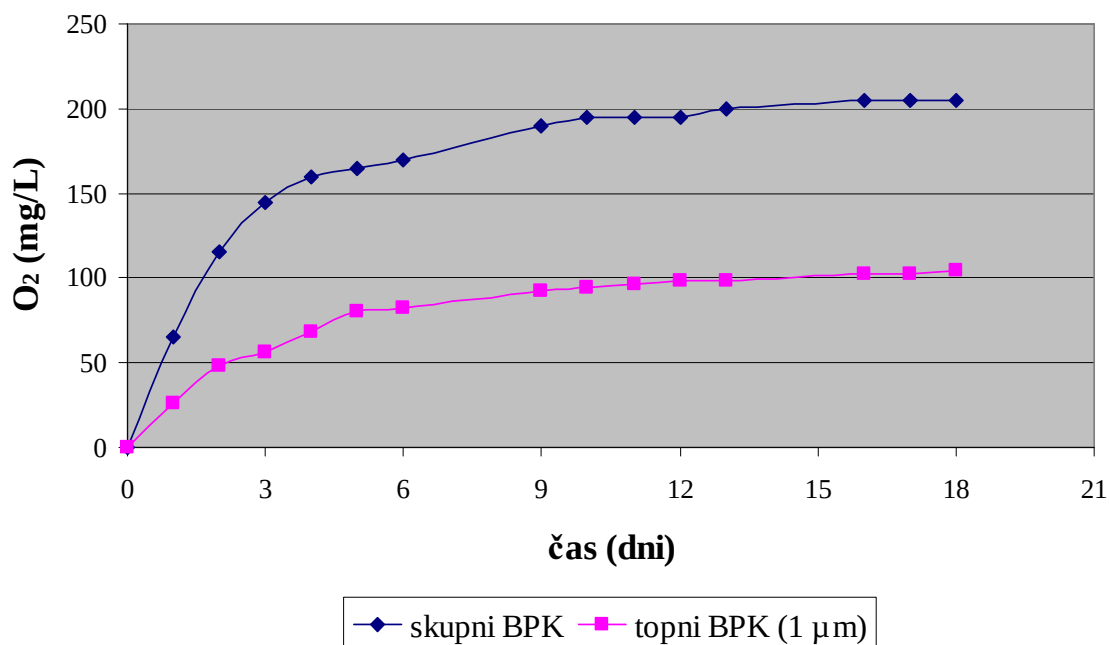
Slika 32: Meritev BPK in sBPK v 21 dneh v odpadni vodi po mehanski stopnji dne 18.11.2008



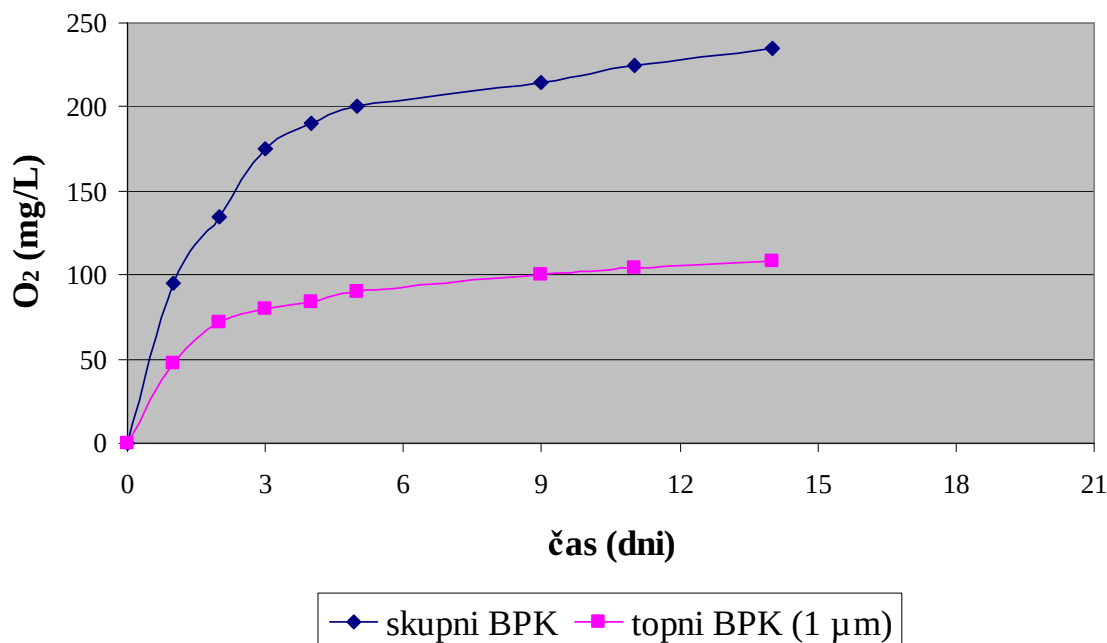
Slika 33: Meritev BPK in sBPK v 21 dneh v odpadni vodi po mehanski stopnji dne 19.11.2008



Slika 34: Meritev BPK in sBPK v 21 dneh v odpadni vodi po mehanski stopnji dne 21.11.2008



Slika 35: Meritev BPK in sBPK v 21 dneh v odpadni vodi po mehanski stopnji dne 22.11.2008



Slika 36: Meritev BPK in sBPK v 21 dneh v odpadni vodi po mehanski stopnji dne 01.12.2008

Z določitvijo topnega dela BPK v 21 dneh smo posredno določali množino organske snovi, ki je biološkemu sistemu na voljo za razgradnjo organskih snovi v odpadni vodi. Množino kisika, potrebnega samo za oksidacijo ogljikovih organskih spojin, imenujemo ogljikov BPK. Če dovolimo, da reakcije v vzorcu potekajo naprej, se pojavi druga faza oksidacije, nitrifikacija. Čas, potreben za prehod iz ogljikovih v dušikove reakcije, je odvisen od vzorca.

Henze s sod. (1995) navaja vrednosti za karakterizacijo odpadne vode glede na stopnjo obremenjenosti. Tako navaja, da je odpadna voda z vrednostjo končnega BPK 230 mg/L manj obremenjena odpadna voda, tista z vrednostjo 180 mg/L pa zelo malo obremenjena odpadna voda. Naše vrednosti za parameter BPK po 21 dneh, ki smo ga imenovali tudi končni BPK, se gibljejo od 140 do 240 mg/L, torej se odpadna voda po tem parametru uvršča med manj organsko obremenjene odpadne vode. V času trajanja naših preskusov smo izmerili vrednosti BPK₅ na vtoku odpadne vode med 140 in 240 mg/L. Glede na podatke iz literature našo odpadno vodo lahko uvrstimo med manj do srednje obremenjene odpadne vode. Za celotni KPK smo izmerili vrednosti 240 do 420 mg/L, tako da se glede na isti literaturni vir odpadna voda uvršča tudi med nizko do srednje obremenjene odpadne vode.

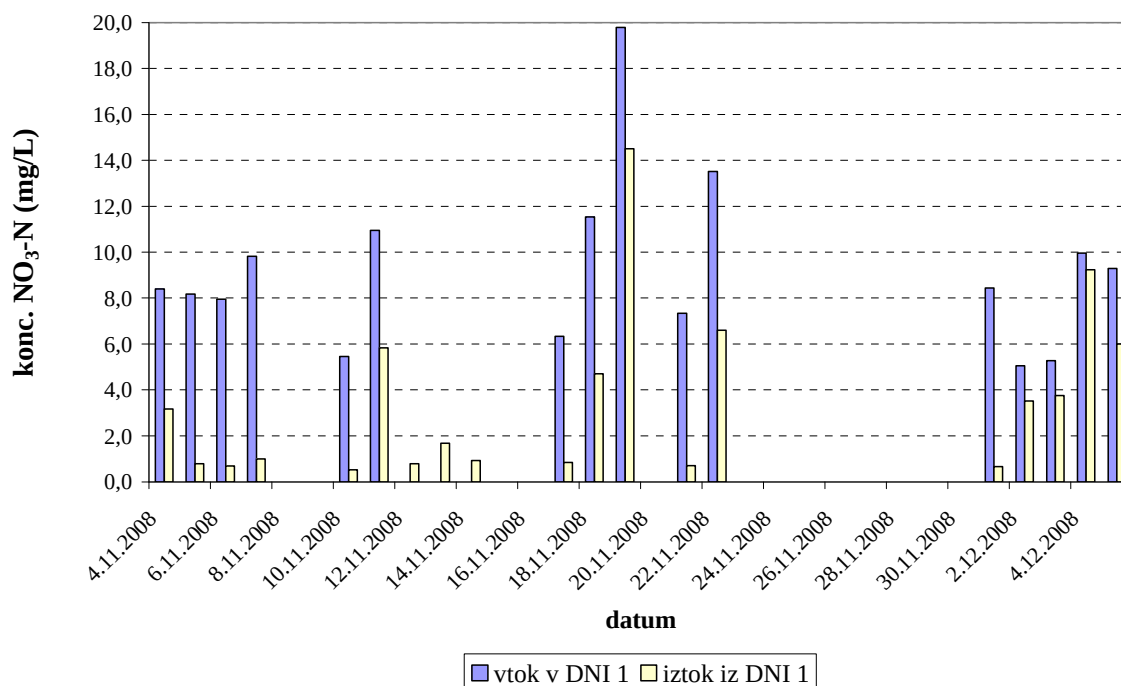
Tudi iz naših rezultatov izmerjenih koncentracij topnega dela sKPK in sBPK, prikazanih v preglednici 7, je razvidno, da je na vtoku z odpadno vodo prihajala malo obremenjena odpadna voda z dostopnim virom C, saj je odpadna voda kar v polovičnem deležu obremenjena s težje razgradljivimi organskimi snovmi.

4.2 DOLOČITEV UČINKA IN HITROSTI PROCESA DENITRIFIKACIJE

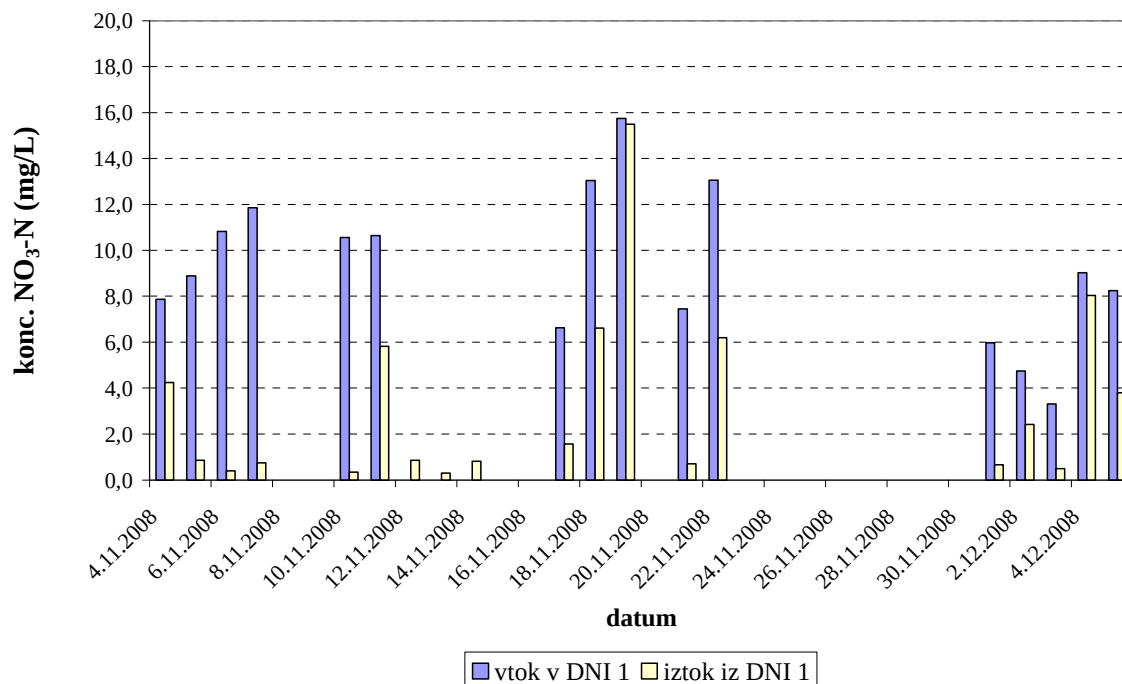
Denitrifikacija je redukcija nitratnega dušika v plinasti dušik, ki se sprosti s pomočjo denitrifikacijskih mikroorganizmov (fakultativni hetertrofi), sledi pa ji mikrobna respiracija (endogena respiracija) (Roš, 2001). Denitrifikacija se pojavi v primeru, ko ni več na razpolago raztopljenega kisika za mikroorganizme, zato morajo kot vir kisika uporabiti nitrat.

Henze s sod. (2008) navaja, da so prednosti denitrifikacije predvsem v tem, da poteka redukcija nitrata, s tem pa odstranitev N iz sistema čiščenja odpadnih vod, zmanjša se dvigovanje blata iz sekundarnega usedalnika, popravi se alkaliteta in zmanjšajo se zahteve po kisiku. Za denitrifikacijo 1 mg $\text{NO}_3\text{-N}$ v N_2 se sprosti 2,86 mg O_2 in porabi 8,6 mg KPK. Približno 20 % N, ki priteče z odpadno vodo, se vgradi v biomaso, saj je dušik pomemben gradnik beljakovin. Zato je denitrifikacija zaradi vgradnje N v biomaso mogoča le v obsegu 75 %.

Na slikah 37 in 38 sem prikazala koncentracije nitratnega dušika na vtoku in iztoku iz denitrifikacijskega reaktorja v pilotnem sistemu A in B. Iz razlik med vstopno in izstopno koncentracijo nitratnega dušika v pred-denitrifikacijskem reaktorju sem ugotovila, da je denitrifikacija potekala. Izračunala sem razliko v koncentraciji $\text{NO}_3\text{-N}$ v enoti A do 9 mg/L in v enoti B do 11mg/L.



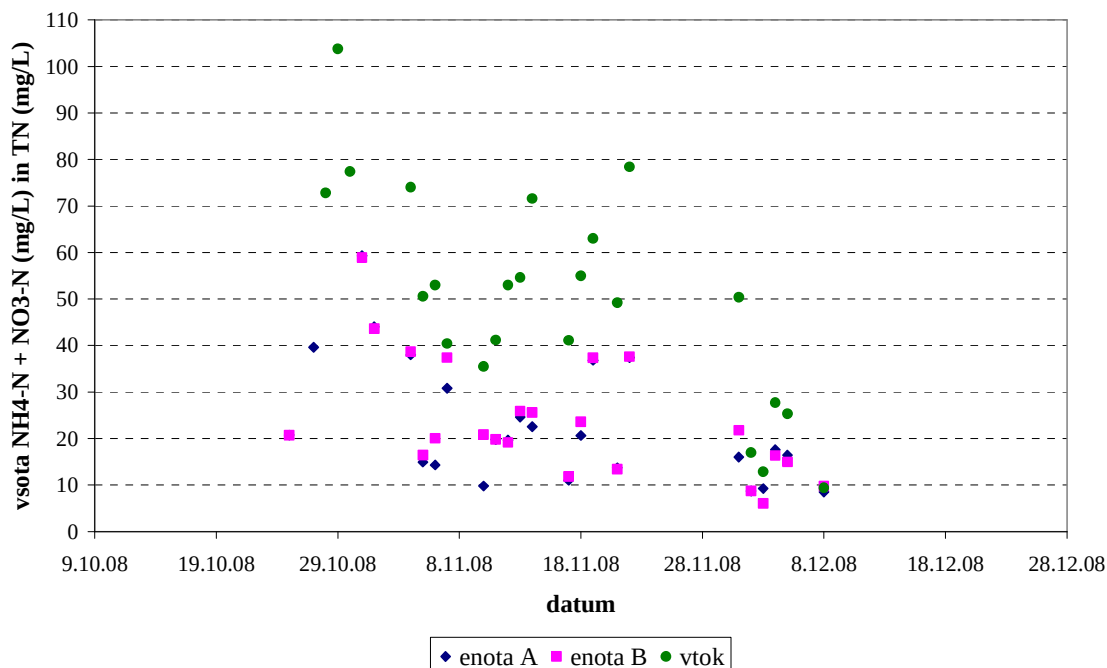
Slika 37: Koncentracija $\text{NO}_3\text{-N}$ na vtoku in iztoku iz DNI 1 v enoti A



Slika 38: Koncentracija $\text{NO}_3\text{-N}$ na vtoku in iztoku iz DNI 1 v enoti B

Vrednosti koncentracij nitratnega dušika so bile na iztoku iz denitrifikacijskih reaktorjev v enoti A od 0,4 do 14,5 mg $\text{NO}_3\text{-N/L}$ in v enoti B od 0,3 do 20,5 mg $\text{NO}_3\text{-N/L}$. Del nitratnega dušika se je ponovno vrnil v nitrifikacijska reaktorja. Iz koncentracij ostanka nitratnega dušika v reaktorjih DNI 1 enot A in B lahko zaključim, da sistem ni učinkoval optimalno, kar ne potrjuje četrte hipoteze, s katero sem predvidela, da bo pilotni sistem postavitve s pred-denitrifikacijo zadosten za učinkovito odstranjevanje N spojin iz odpadne vode. Najverjetnejši vzrok nezadostnega delovanja je prisotnost kisika v pred-denitrifikacijskih reaktorjih DNI 1, in sicer, se je lahko kisik s povratnim tokom iz prezračene cone nitrifikacijskih reaktorjev vračal nazaj v DNI 1. Drugi možen vzrok pa je lahko, da je bilo v reaktorjih DNI premalo dostopnih raztopljenih organskih snovi.

Na sliki 39 sem prikazala spreminjanje vsebnosti amonijevega in nitratnega dušika na iztoku iz pilotne čistilne naprave v odvisnosti od vtoka koncentracij skupnega dušika na pilotno čistilno napravo. Koncentracijo skupnega dušika smo merili v obdobju od 28.10.2008 do 8.12.2008 z vmesnimi prekinitvami. Iz slike je razviden trend nižanja koncentracij na vtoku v čistilno napravo v tem obdobju, kar je bila posledica redčenja odpadne vode zaradi padavin. V letu 2008 je bil poleg julija mesec z največ padavinami ($202,4 \text{ L/m}^2$) december. Najvišja vrednost skupnega dušika na vtoku na pilotno čistilno napravo $103,9 \text{ mg/L}$, je bila dosežena konec oktobra 2008, najnižja, $12,88 \text{ mg/L}$, pa decembra 2008. Razlike v koncentracijah $\text{NO}_3\text{-N}$ in $\text{NH}_4\text{-N}$ na vtoku in iztoku iz pilotne čistilne naprave kažejo na prisotnost procesov odstranitve dušikovih spojin v denitrifikacijski in nitrifikacijski coni.

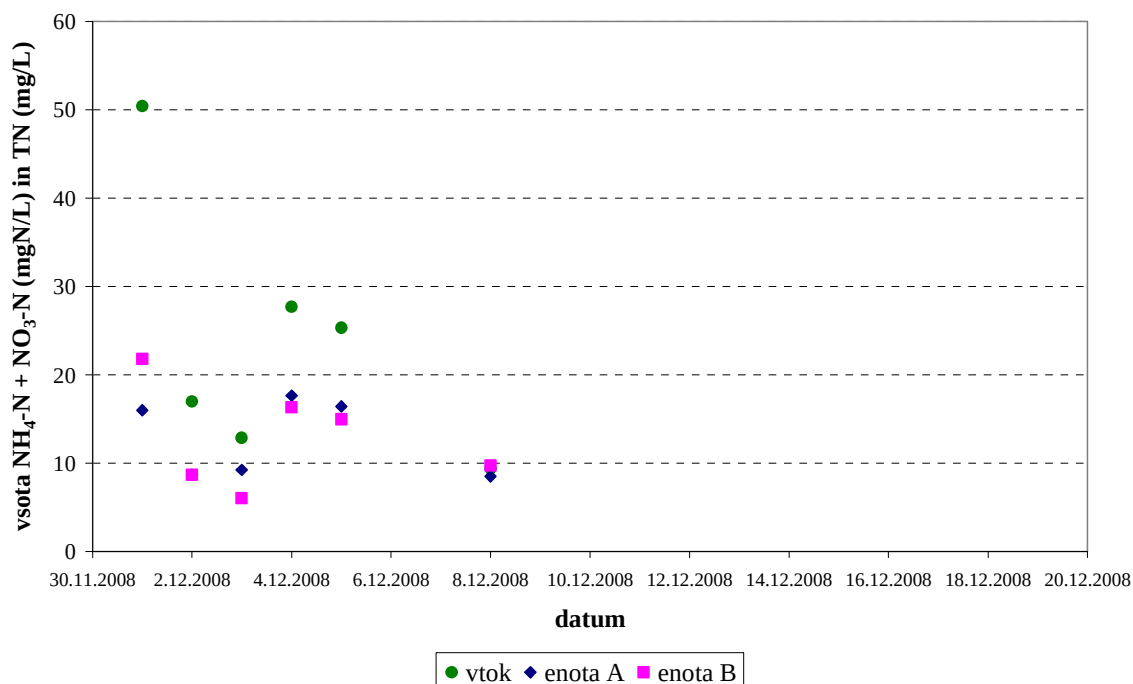


Slika 39: Vsebnost TN na vtoku ter vsebnosti $\text{NH}_4\text{-N}$ in $\text{NO}_3\text{-N}$ na iztoku iz pilotne naprave

Pri optimalnih pogojih bi se večina dušikovih spojin v sistemu čiščenja odpadne vode odstranila pri procesih denitrifikacije in nitrifikacije, razlika v N pa gre na račun pretvorbe v plinasti dušik N_2 in v rast biomase za izgradnjo proteinov. S sliko 39 sem prikazala, da je bila koncentracija vsote amonijevega in nitratnega dušika na iztoku iz pilotne čistilne naprave visoka, izmerili smo vrednosti koncentracije tudi do 60 mg/L. Večina izmerjenih koncentracij vsote dušikovih spojin se giblje med 10 in 30 mg/L.

Na sliki 40 sem prikazala rezultate izmerjenih koncentracij skupnega dušika na vtoku in vsoto koncentracij nitratnega in amonijevega dušika na iztoku iz pilotne čistilne naprave v času zadnjega dela preskusa, ko smo v enoto B dodajali mehansko-kemijsko dezintegrirano aktivno blato. Z rezultati sem prikazala, da je koncentracija N spojin na iztoku odvisna od koncentracije N spojin na vtoku na pilotno čistilno napravo in od dodajanja dezintegriranega aktivnega blata.

Iz primerjave med preskusnima enotama A in B v pilotni napravi je namreč razvidno, da se je ob dodajanju kemijsko dezintegriranega aktivnega blata v denitrifikacijskem reaktorju enote B denitrifikacija potekala učinkoviteje in da se je pretvorilo več nitratnega dušika v elementarni dušik kakor v enoti A brez dodatka dezintegriranega aktivnega blata kot vira C, kar potrjuje del prve hipoteze, v kateri sem predvidela, da bo dodaten vir C v obliki dezintegriranega aktivnega blata izboljšal denitrifikacijo.



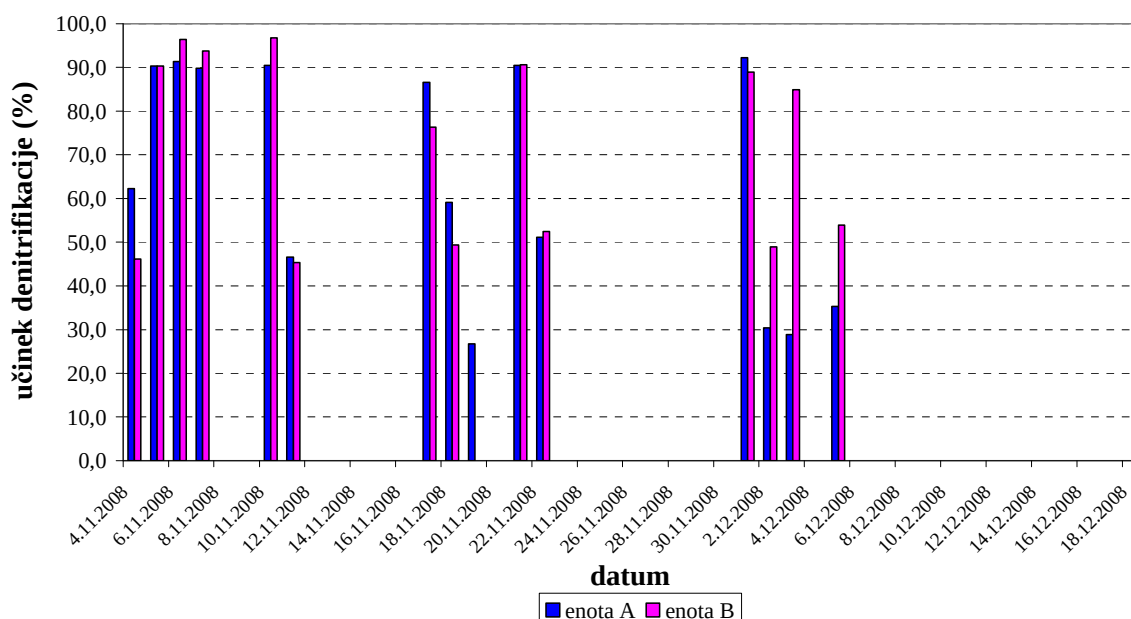
Slika 40: Vsebnost TN na vtoku ter vsebnosti $\text{NH}_4\text{-N}$ in $\text{NO}_3\text{-N}$ na iztoku iz pilotne naprave v času izvajanja preskusa z dodatno kemijsko dezintegracijo

Glede na zahteve zakonodaje preskusi na pilotnem sistemu čiščenja odpadnih vod s pred-denitrifikacijo kažejo, da sistem ne zagotavlja zadovoljivega čiščenja dušikovih spojin, saj dosegajo koncentracije skupnega dušika na iztoku iz pilotne čistilne naprave več kot 10 mg/L, v nekaterih primerih pa tudi več kot 20 mg/L (sliki 39 in 40). Trenutno veljavna zakonodaja za večje čistilne naprave, nad 100.000 PE, določa mejno vrednost amonijevega dušika na iztoku iz čistilne naprave 5 mg/L in mejno vrednost skupnega dušika za sekundarno stopnjo čiščenja 20 mg/L. Za terciarno stopnjo čiščenja mejna vrednost skupnega dušika ne sme presegati 10 mg/L. Vse mejne vrednosti se upoštevajo pri temperaturi, višji od 12 °C. Pri terciarnem čiščenju se ne glede na mejne vrednosti celotnega dušika iz uredbe lahko uporablja mejna vrednost za učinek čiščenja celotnega dušika, ki je za čistilne naprave, večje od 100.000 PE, 80 %. V naših preskusih je bil skupni učinek čiščenja celotnega N v enoti A od 24 do 73 % in v enoti B od 40 do 73 %. V povprečju je bil učinek čiščenja celotnega N v enotah A in B podoben, in sicer 55 % v vsaki enoti.

Glede na rezultate koncentracije nitratnega dušika na iztoku iz pilotne čistilne naprave in učinka čiščenja celotnega N lahko zaključim, da se dušikove spojine niso uspešno odstranile iz sistema in postavitev pilotnih reaktorjev s pred-denitrifikacijo z MMBR postopkom pod danimi pogoji ne zadostuje za učinkovito odstranjevanje dušikovih spojin iz odpadne vode. Iz navedenega sledi, da del prve in četrte hipoteze v preskusih nismo potrdili.

V preskusu sem izračunala tudi učinek denitrifikacije, ki kaže, koliko nitratnega dušika je bilo odstranjenega v procesu. Učinek denitrifikacije je izražen z razliko med vstopno in izstopno koncentracijo $\text{NO}_3\text{-N}$ (mg/L) v pred-denitrifikacijski coni. Večja je razlika med vstopnim in izstopnim nitratom, višji je učinek denitrifikacije. Cilj denitrifikacije je izločanje $\text{NO}_3\text{-N}$ iz sistema čiščenja odpadne vode, tako da bi bil pričakovan optimalen rezultat v primeru, da bi bilo v sistemu čim manj ali pa nič nitratnega dušika.

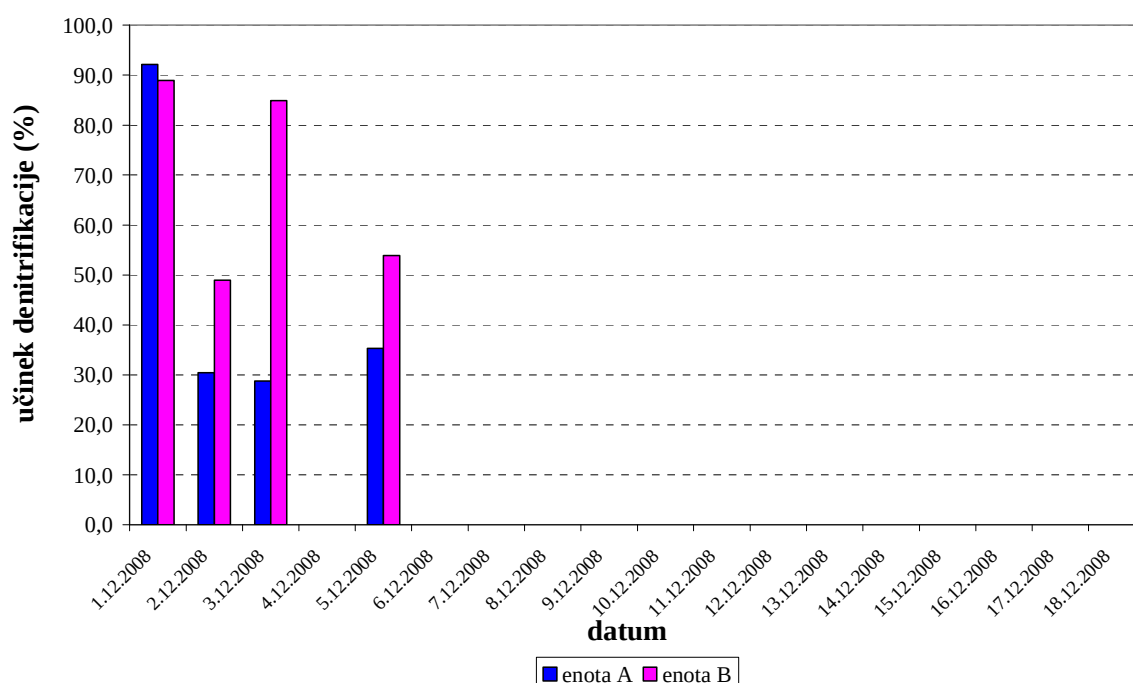
Na sliki 41 sem prikazala učinek denitrifikacije v pilotnem sistemu enot A in B. Dobila sem rezultate, iz katerih ni jasna razlika pri učinkih denitrifikacije med enotama A in B v prvem delu preskusov na začetku novembra 2008, to je v obdobju pred dodajanjem dezintegriranega aktivnega blata v pred-denitrifikacijsko cono enote B, prav tako ne v prvem delu preskusov konec novembra 2008, v času dodajanja le mehansko dezintegriranega aktivnega blata v enoti B. Najverjetnejši vzrok je, da so preživeli mikroorganizmi med 20-urnim doziranjem mehansko dezintegriranega aktivnega blata v pilotno napravo že porabili del organskih spojin, ki so nastale po dezintegraciji odvečnega aktivnega blata, in tako zmanjšali vir C za denitrifikacijo. Zato smo se odločili, da bomo aktivno blato poleg mehanske dezintegracije še dodatno kemijsko obdelali, predvsem z namenom uničenja preživelih mikroorganizmov po mehanski dezintegraciji.



Slika 41: Učinek denitrifikacije

V enoti B DNI 1 je bil z dodanim dezintegriranim aktivnim blatom dosežen učinek denitrifikacije od 28 % do 97 % in v enoti A DNI 1 brez dodanega dezintegriranega blata od 45 % do 92 %. Visoke vrednosti učinka denitrifikacije so bile med preskusom dosežene le izjemoma. Izračunala sem, da je bil povprečen učinek denitrifikacije v enoti A 61 % in v enoti B 68 %.

Učinek denitrifikacije je bil zaradi dodajanja dodatnega vira C iz dezintegriranega blata višji v enoti B kot pri preskusih v enoti A, kjer dezintegriranega aktivnega blata nismo dodajali. Slednje je razvidno na sliki 42, kjer sem prikazala rezultate le zadnjega dela preskusa z dodajanjem mehansko-kemijsko dezintegriranega aktivnega blata v enoti B in na kateri se najboljše vidi razlika v učinku denitrifikacije na pilotni napravi med enotama A in B.



Slika 42: Učinek denitrifikacije v času izvajanja preskusa z dodatno kemijsko dezintegracijo

Na učinek denitrifikacije vpliva tudi velikost povratnega toka. V preglednici 8 je v prvem delu prikazana simulacija vpliva povratnega toka na učinek denitrifikacije (Levstek, 2009), v nadaljevanju razpredelnice pa sem prikazala enako simulacijo glede na razmere na naši pilotni čistilni napravi.

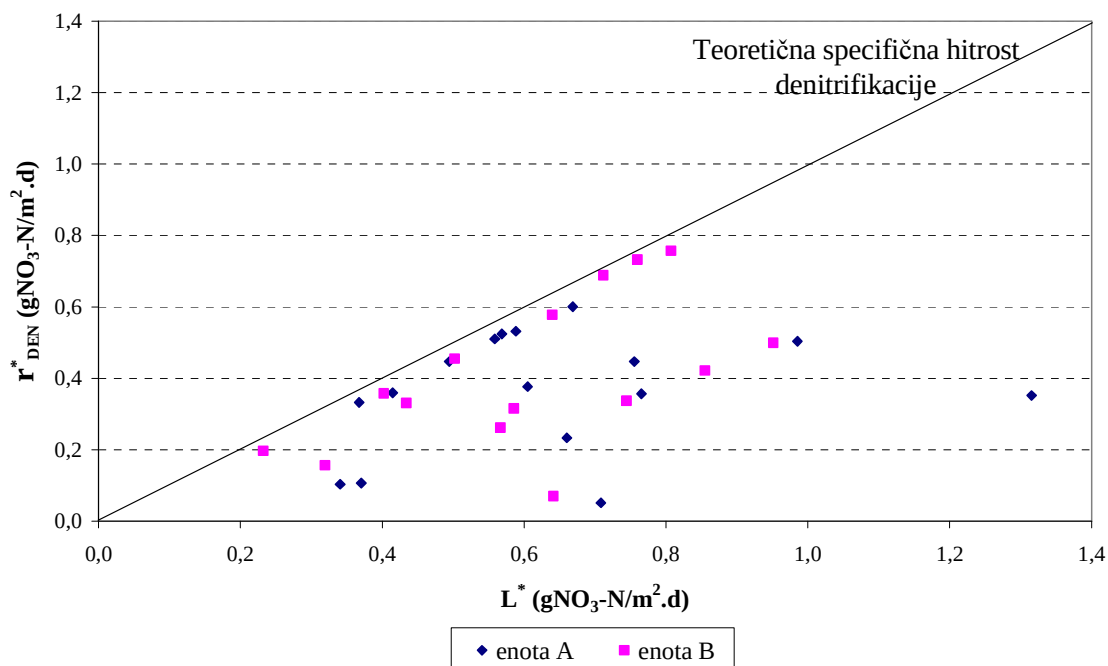
S simulacijo sem prikazala skupni učinek denitrifikacije v odvisnosti od internega povratnega toka in koncentracije nitratnega dušika v DNI, torej učinka same denitrifikacije v

reaktorju DNI. Iz nitrifikacijskega reaktorja se je zaradi 200 % povratnega toka vedno vračalo teoretično 67 % koncentracije nitratnega dušika iz NI v DNI. Tretjina, torej 33 % nitratnega dušika pa se je izločalo z iztokom odpadne vode iz pilotne naprave. Skupni učinek pred-denitrifikacije je bil zaradi povratnega toka vedno manjši od učinka v samem reaktorju DNI. Simulacija tudi pokaže, da večji kot je povratni tok, večji je skupni učinek denitrifikacije. Z večjim povratnim tokom iz NI v DNI se poveša tudi vsebnost nitratnega dušika v DNI, ki ga lahko denitrifikatorji pretvorijo v elementarni N_2 , s tem pa je učinek denitrifikacije večji.

Preglednica 8: Simulacija učinka pred-denitrifikacije in povratnega toka na skupni učinek pred-denitrifikacije

Dotok na ČN (mg/L)	Izhod iz NI (mg/L)	Rvi (%)	Vtok v DNI (mg/L)	Iztok iz DNI (mg/L)	Teoretični učinek na Rvi (%)	Praktični učinek pred-deni (%)	Skupni učinek pred-deni (%)
0	10	100	5	0	50	100	50
0	10	100	5	1	50	80	40
0	10	100	5	2,5	50	50	20
PILOTNA ČISTILNA NAPRAVA							
0	10	200	6,7	0	67	100	67
0	10	200	6,7	1	67	85	57
0	10	200	6,7	2	67	70	47
0	10	200	6,7	5	67	66	44

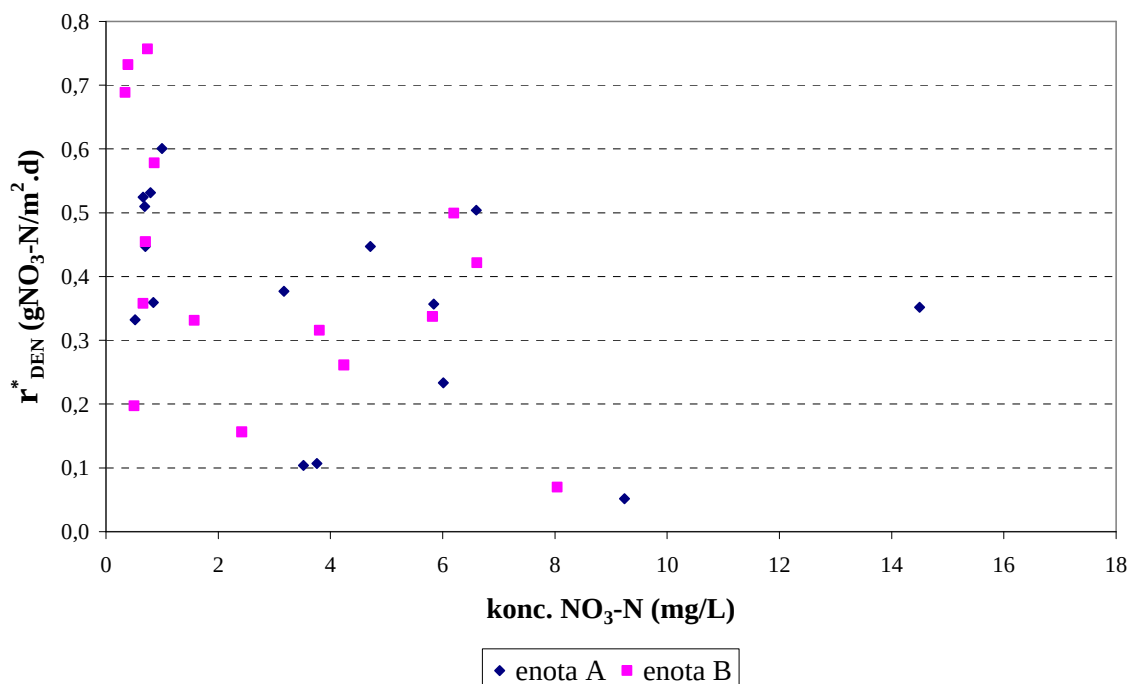
Rezultate denitrifikacije sem prikazala tudi s specifično hitrostjo denitrifikacije r_{DEN}^* ($g\ NO_3-N/m^2.d$), ki je odvisna od koncentracije nitratnega dušika, dostopnih organskih snovi in razmerja sKPK:TN.



Slika 43: Specifična hitrost denitrifikacije r^*_{DEN} v odvisnosti od specifične obremenitve L^* denitrifikacijskega reaktorja z NO₃-N

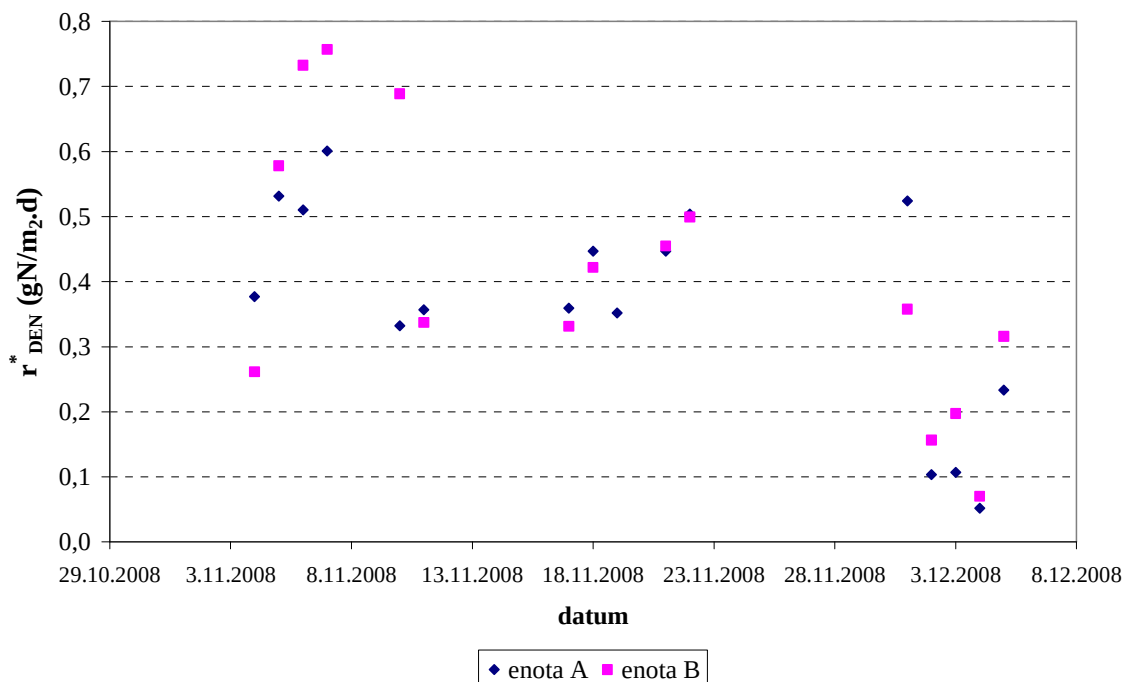
Na sliki 43 sem prikazala rezultate, s katerimi je izražena odvisnost specifične hitrosti odstranitve nitratnega dušika od obremenitve z nitratnim dušikom v pred-denitrifikacijskih reaktorjih. Iz rezultatov je razvidno, da se je z večanjem hitrosti obremenjevanja pred-denitrifikacijskih reaktorjev z nitratnim dušikom povečevala tudi hitrost njegovega odstranjevanja. Nekatere vrednosti so se približale teoretični krivulji 100 % denitrifikacije, ki izraža koncentracijo nitratnega dušika, ki se lahko biološko odstrani z denitrifikacijo. Rezultati bi bili optimalni v primeru, da bi bila obremenitev sistema z nitratnim dušikom enaka odstranitvi nitratnega dušika iz sistema.

Podobno sem prikazala rezultate specifične hitrosti na sliki 44, kjer so prikazane hitrosti v odvisnosti od koncentracije nitratnega dušika. Specifična hitrost se je z višanjem koncentracije nitratnega dušika v večini primerov povečevala. Hitrost je bila večja v enoti B. Iz grafa 44 je razvidno, da je nitratni dušik ostajal v sistemu in denitrifikacija ni potekala optimalno. Na denitrifikacijo zaviralno vpliva prisotnost kisika, ki se v pred-denitrifikacijski reaktor s povratnim tokom prenaša iz nitrifikacijskega reaktorja skupaj z nitratnim dušikom. Gerardi (2002) navaja, da heterotrofni denitrifikacijski mikroorganizmi pri koncentracijah, višjih od 1 mg O₂/L, porabljajo raztopljeni kisik za hidrolizo organskih spojin in ne kisika iz nitrata za denitrifikacijo.



Slika 44: Specifična hitrost denitrifikacije r_{DEN}^* v odvisnosti od koncentracije NO₃-N v denitrifikacijskih reaktorjih

Iz slike 45 je razvidno, da je hitrost denitrifikacije s časom trajanja preskusa padala, ne glede na to, da je bilo v prvem petdnevem sklopu preskusa od 18.11.2008 dalje dodano dezintegrirano aktivno blato, ravno tako je bila hitrost denitrifikacije manjša po drugem štirinajstdnevem dodajanju kemijsko dezintegriranega aktivnega blata, kar sovпада z nižjo koncentracijo topnega sKPK in skupnega dušika TN v tistem obdobju, prikazano na slikah 47 in 39. Kot je pokazala primerjava hitrosti denitrifikacije med sistemoma z dodanim dezintegriranim aktivnim blatom in brez njega, je v sistemu z dodanim blatom denitrifikacija, razen pri eni meritvi, potekala hitreje.



Slika 45: Specifična hitrost denitrifikacije r_{DEN}^*

Pri podaljšanem obratovanju pilotnega sistema predvidevamo, da bi ob višjih koncentracijah topnega sKPK lahko pričakovali večjo hitrost denitrifikacije v sistemu z dodanim dezintegriranim aktivnim blatom.

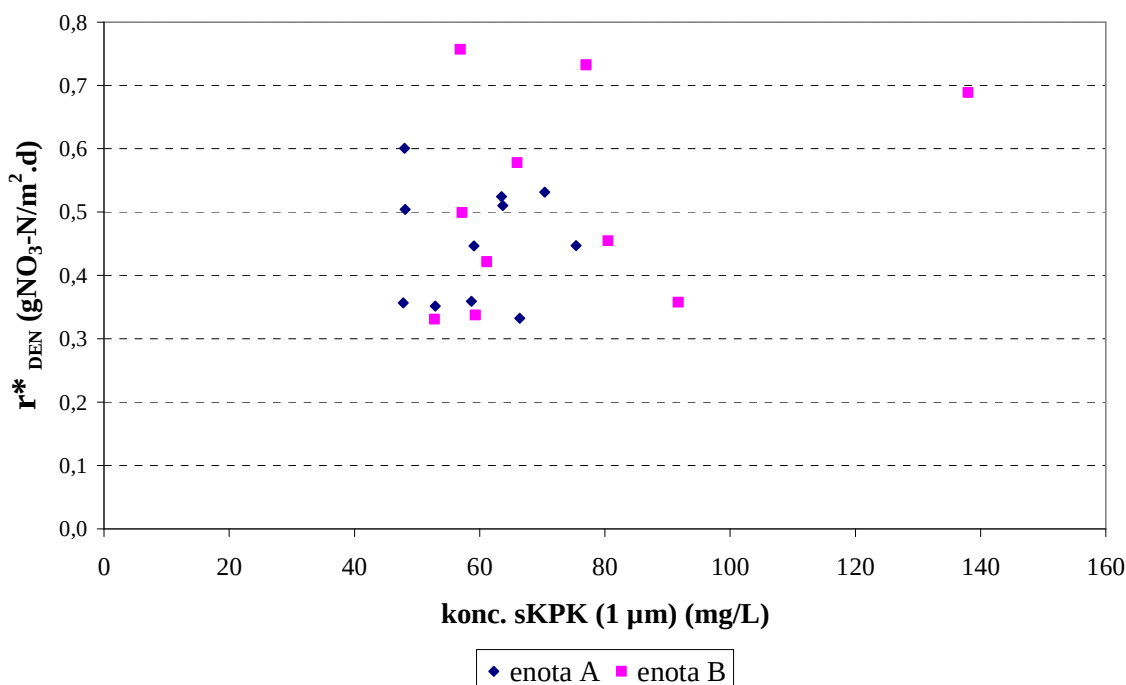
KPK je primeren parameter za hitro oceno vsebnosti organskih snovi. S kemijsko oksidacijo določimo porabo kisika za popolno oksidacijo organskih snovi v odpadni vodi. Pri celotni oksidaciji 1g organskih snovi se porabi 2 g kisika, realno, v praksi pa se za 1g organskih snovi porabi 1,5 g kisika.

Henze s sod. (2008) navaja, da če ni dovolj razpoložljivega KPK, ki je donor elektronov, celovita denitrifikacija ne more biti dosežena. Izračun odstranitve N je odvisen od akceptorja elektronov $\text{NO}_3\text{-N}$ in donorja elektronov KPK z upoštevanjem biološke kinetike denitrifikacije in obratovalnih parametrov (razmerje povratnega toka, velikost anoksičnega reaktorja). Donor elektronov KPK (ali energija) za denitrifikacijo v sistemu čiščenja odpadne vode izvira iz internega ali zunanega vira C.

Lahko razgradljive organske snovi vsebujejo majhne, enostavne raztopljene organske snovi, ki lahko neposredno prehajajo skozi celično steno v organizme, kot so na primer sladkorji in maščobne kisline s kratko verigo. Topni del lahko razgradljivih organskih spojin smo v naših preskusih določili tako, da smo odpadno vodo filtrirali skozi stekleni filter s porami 1 μm .

Topni KPK se določi v filtratu. To je topni del organskih snovi, dostopnih heterotrofnim organizmom.

Težko biorazgradljive organske snovi vsebujejo večje trdne in koloidne organske snovi, prevelike za neposreden vnos v organizme, zato jih je treba razbiti oziroma hidrolizirati. Ponavadi se usedajo in ujamejo v plast mulja, ki obkroža kosme. Hidroliza organskih spojin je počasnejša pri anoksičnih pogojih kot v aerobnih, kjer stopnja hidrolize doseže samo 1/3 (Henze s sod., 2008). Hidroliza lahko razgradljivih organskih snovi poteka 7- do 10 x hitreje kot hidroliza težko razgradljivih organskih snovi. Če je na razpolago več lahko biorazgradljivih snovi v topni obliki, poteka denitrifikacija hitreje, kot pa če je na razpolago več težko razgradljivih snovi.



Slika 46: Specifična hitrost denitrifikacije r^*_{DEN} v odvisnosti od koncentracije sKPK (1 µm) v denitrifikacijskih reaktorjih

Na sliki 46 je razvidno, da so bile v naših preskusih specifične hitrosti denitrifikacije od 0,30 do 0,55 g odstranjenega NO₃-N/m².d pri koncentracijah topnega sKPK med 47 in 84 mg O₂/L. Največjo specifično hitrost denitrifikacije 0,75 g NO₃-N/m².d smo dosegli pri koncentraciji 56,9 mg O₂/L topnega sKPK.

Predvidevamo, da je bil razlog za takšno nihanje predvsem nižja vsebnost topnega KPK na vtoku v reaktor DNI 1.

Iz literature so znani rezultati hitrosti denitrifikacije iz preskusov s tehnologijo MBBR z uporabo nosilcev Kaldnes. Izmerjene so bile naslednje vrednosti: 1,5 g $\text{NO}_3\text{-N}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ (Rusten s sod., 1994), 3,4 g $\text{NO}_3\text{-N}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ (Welander s sod., 1998), 3,5 g $\text{NO}_3\text{-N}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ (Ødegaard, 2006), 0,7 g $\text{NO}_3\text{-N}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ z dodanim virom ogljika realno odpadno vodo (Maurer s sod., 2000), 2,3 g $\text{NO}_3\text{-N}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ z dodanim virom ogljika natrijevim acetatom (Maurer s sod., 2000) in 4,7 g $\text{NO}_3\text{-N}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ z uporabo hidrolizata toplotno obdelanega blata in nosilci KMT (Berlindhaug, 1995).

Velik del rezultatov hitrosti denitrifikacije je v strokovni literaturi izražen v enotah $\text{mg}/\text{g}_{\text{SS}}\cdot\text{h}$ in $\text{mg}/\text{g}_{\text{VSS}}\cdot\text{h}$, zato sem ob znani koncentraciji biomase v denitrifikacijskih reaktorjih enot A in B ter z upoštevanjem razmerja med VSS in TSS 0,8 izrazila rezultate hitrosti denitrifikacije tudi v navedenih enotah. Hitrosti denitrifikacije so bile od 0,2 do 1,9 mg $\text{N}/\text{g}_{\text{SS}}\cdot\text{h}$ oziroma od 0,2 do 2,3 mg $\text{N}/\text{g}_{\text{VSS}}\cdot\text{h}$. Med enotama A in B pa tako rekoč ni bilo razlike.

Berlindhaug (1995) poroča o rezultatih hitrosti denitrifikacije 11,9 mg $\text{N}/\text{g}_{\text{VSS}}\cdot\text{h}$ v sistemu s postavitvijo s pred- in post-denitrifikacijskih reaktorjev z uporabo nosilcev biomase KMT in pri temperaturi 16 °C. Učinek čiščenja celotnega N je bil v preskusih dosežen v deležu do 60 %. V sistemu s suspendirano aktivno biomaso na čistilnih napravah ter z dodanim metanolom kot virom C hitrost denitrifikacije ponavadi ne presega 5 mg $\text{N}/\text{g}_{\text{VSS}}\cdot\text{h}$ pri temperaturi 16 °C. Temperatura odpadne vode je bila pri naših preskusih v povprečju od 18 do 20 °C.

Največjo hitrost denitrifikacije je Müller (2000) dosegel pri 15 mg $\text{NO}_3\text{-N}/\text{g}_{\text{SS}}\cdot\text{h}$, ko je v denitrifikacijski reaktor z že prilagojeno biomaso dodajal vir C iz mehanske obdelave blata s krogličnimi mlini. Pri uporabi biološko dezintegriranega aktivnega blata v denitrifikacijskem reaktorju je izmeril hitrost denitrifikacije 1,9 mg $\text{NO}_3\text{-N}/\text{g}_{\text{SS}}\cdot\text{h}$, pri toplotni dezintegraciji 4,9 mg $\text{NO}_3\text{-N}/\text{g}_{\text{SS}}\cdot\text{h}$ in pri mehanski dezintegraciji s krogličnimi mlini z uporabo neprilagojene biomase 2,2 mg $\text{NO}_3\text{-N}/\text{g}_{\text{SS}}\cdot\text{h}$.

Kunz s sod. (1996) je pri preskusih izmeril hitrost denitrifikacije z uporabo dezintegriranega aktivnega blata od 1,5 do 5,0 mg $\text{NO}_3\text{-N}/\text{g}_{\text{VSS}}\cdot\text{h}$, v odpadni vodi brez dodanega vira C pa 3,1 mg $\text{NO}_3\text{-N}/\text{g}_{\text{VSS}}\cdot\text{h}$.

Kampas s sod. (2009) je v preskusu z dodajanjem dezintegriranega aktivnega blata kot vira C dosegel hitrost denitrifikacije 14,8 mg $\text{NO}_3\text{-N}/\text{g}_{\text{VSS}}\cdot\text{h}$, pri dodajanju acetata 7,0 mg $\text{NO}_3\text{-N}/\text{g}_{\text{VSS}}\cdot\text{h}$ in v kontrolnem preskusu brez dodanega vira C 6,9 mg $\text{NO}_3\text{-N}/\text{g}_{\text{VSS}}\cdot\text{h}$. V drugi literaturi Kampas s sod. (2007) navaja rezultate hitrosti denitrifikacije 13,9 mg $\text{NO}_3\text{-N}/\text{g}_{\text{VSS}}\cdot\text{h}$ pri dodajanju acetata in 15,6 mg $\text{NO}_3\text{-N}/\text{g}_{\text{VSS}}\cdot\text{h}$ pri dodajanju odpadne vode iz pivovarne.

Osnovno gonilo za uspešno biološko odstranitev hraniv je razpoložljivost primernega vira ogljika, večinoma v obliki hlapnih maščobnih kislin (VFA). Z višjo koncentracijo

razpoložljivega vira C, izraženega s topnim delom KPK in VFA, se pričakuje boljša denitrifikacija (Kamps s sod., 2007; *Æsøy* in *Ødegaard*, 1994).

Med našim preskusom smo izmerili sKPK in hlapne maščobne kisline v dezintegriranem aktivnem blatu v različnih vzorcih glede na čas in vrsto dezintegracije. Vrednosti sKPK in VFA sem izmerila v originalnem, neobdelanem aktivnem blatu, v mehansko dezintegriranem aktivnem blatu po 5, 10, 15 in 30 minutah mehanske dezintegracije s homogenizatorjem ter v vzorcih s 15-minutno mehansko dezintegracijo s homogenizatorjem in 15-minutno dezintegracijo z UV. Rezultati so prikazani v preglednicah 9 in 10.

Preglednica 9: Vsebnost topnega KPK (mg O₂/L) pri različnem času obdelave aktivnega blata

VRSTA IN ČAS DEZINTEGRACIJE	Vsebnost sKPK (mg O ₂ /L)			
	06.10.2008	07.10.2008	08.10.2008	09.10.2008
Mehanska dezintegracija/čas mešanja v minutah				
0	60	58	60	73
5	131			227
10	117			232
15	167	345	259	257
30				277
+UZ dezintegracija 15 min		339	425	394

Preglednica 10: Vsebnost hlapnih maščobnih kislin (mg/L) pri različnem času obdelave aktivnega blata

VRSTA IN ČAS DEZINTEGRACIJE	Vsebnost hlapnih maščobnih kislin (mg/L)			
	06.10.2008	07.10.2008	08.10.2008	09.10.2008
Mehanska dezintegracija/čas mešanja v minutah				
0	28	31	31	36
5	26			48
10	31			39
15	32	49	46	49
30				41
+UZ dezintegracija 15 min		53	64	75

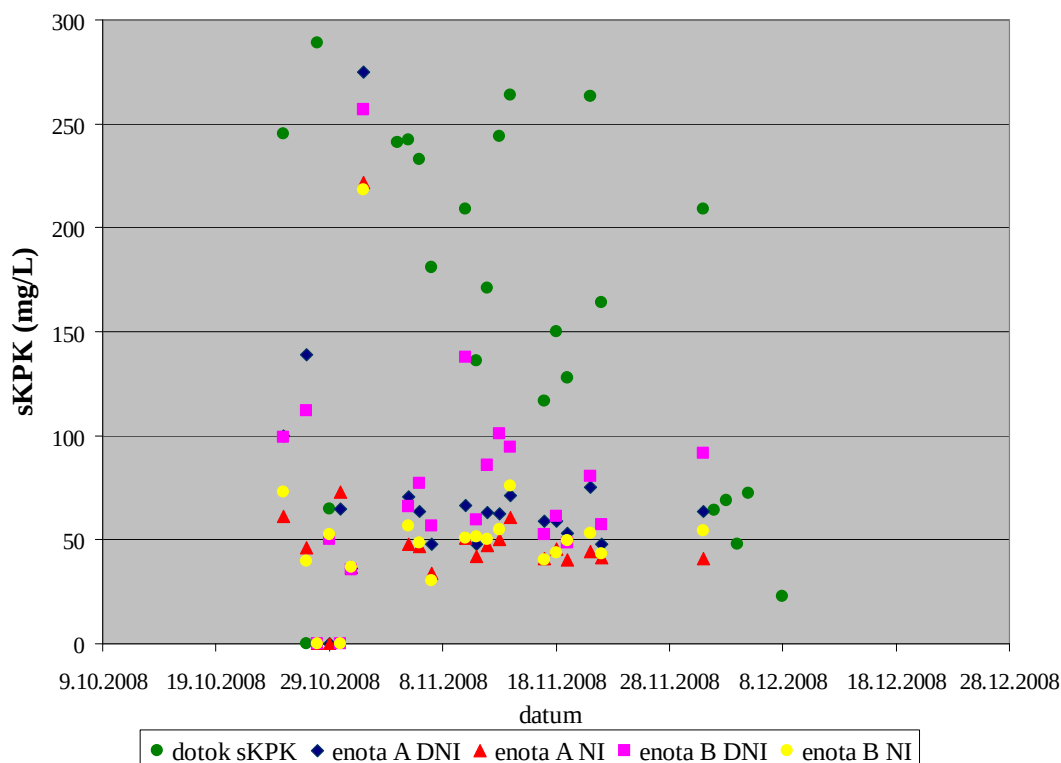
Iz preglednic je razvidno, da sta koncentraciji topnega sKPK in hlapnih maščobnih kislin s časom trajanja in intenzivnostjo dezintegracije ob dodatni obdelavi blata z UZ v vzorcu dezintegriranega aktivnega blata naraščali in da se je z dezintegracijo količina topnih, lahko razgradljivih snovi povečevala. Najvišjo vrednost koncentracije sKPK, 425 mg/L, in najvišjo

vsebnost VFA, 75 mg/L, smo izmerili pri mehanski dezintegraciji s homogenizatorjem in UZ. V tretji hipotezi naloge sem predpostavila, da različen čas in vrsta dezintegracije vplivata na vsebnost razpoložljivega vira C, rezultati pa hipotezo potrjujejo. V drugi hipotezi sem predpostavila smotrnost uporabe dezintegriranega aktivnega blata kot notranjega vira C in njegovo zamenjavo s komercialnimi viri. Glede na rezultate dezintegracije aktivnega blata, lahko drugo hipotezo potrdim, ker aktivno blato lahko predstavlja potencialni vir C.

Kampas s sod. (2007) navaja $20 \times$ povečanje vsebnosti KPK po 15-minutni dezintegraciji s tankoslojnim rezalnikom. Podobne rezultate je navedel tudi Müller (2000), ki je v vzorcih supernatanta različno mehansko dezintegriranega blata izmeril od 5 do $20 \times$ višjo koncentracijo KPK (1000–3000 mg/L) v primerjavi z neobdelanim vzorcem (50–200 mg/L). Chiu s sod. (1997, cit. po Kampas s sod.) je obdelal odvečno aktivno blato z UZ v alkalnem mediju in izmeril $41,5 \times$ višjo vrednost topnega KPK in $28 \times$ višjo vrednost hlapnih maščobnih kislin. O najvišjem, do $50 \times$ povečanju vsebnosti topnega KPK je poročal Wang s sod. (1999, cit. po Kampas s sod), ko so vzorec 100 ml odvečnega aktivnega blata 40 minut dezintegrirali z UZ pri 400 W.

V naših raziskavah je prišlo do največjega povišanja sKPK v vzorcu dezintegriranega aktivnega blata po 15-minutni dezintegraciji s homogenizatorjem in 15-minutni UZ dezintegraciji, in sicer se je vsebnost sKPK povišala za $7 \times$ v primerjavi z vzorcem neobdelanega aktivnega blata. V istem vzorcu se je vsebnost VFA povečala do $2 \times$ v primerjavi z vzorcem aktivnega blata, ki ni bil dezintegriran.

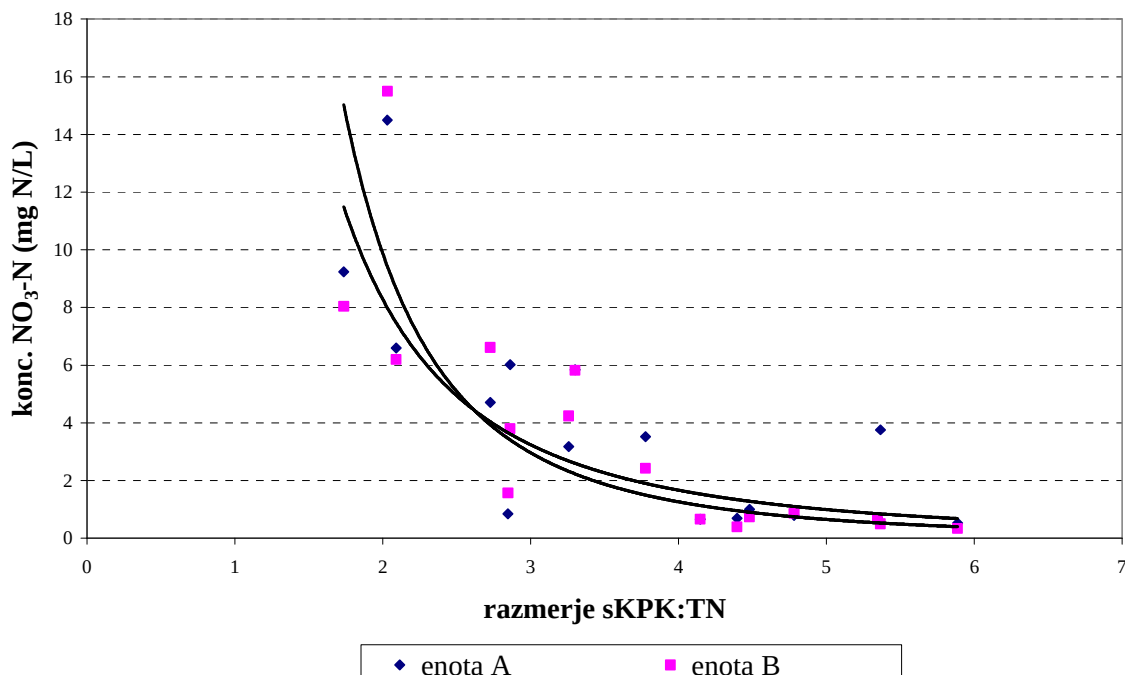
Obremenjenost odpadnih voda z organskimi spojinami je v našem preskusu nihala dnevno in sezonsko. Iz slike 47 je razviden trend upadanja obremenjenosti odpadne vode s topnim sKPK med preskusom, vsekakor pa smo poleg vtoka, v primerjavi z ostalimi reaktorji, najvišje vrednosti sKPK izmerili v denitrifikacijskem reaktorju enote B. Na sliki 47 sem prikazala gibanje mase topnih organskih spojin, izraženih sKPK, na vtoku v pilotno napravo in v posameznih reaktorjih med trajanjem preskusov.



Slika 47: Gibanje mase topnih organskih spojin izraženih s sKPK na vtoku v pilotno napravo in v posameznih reaktorjih

Poleg zadostne količine organskih snovi, dostopnih za denitrifikacijo, Ødegaard s sod. (1994) navaja, da je za optimalno denitrifikacijo potrebno razmerje sKPK:TN (denitrifikacijski potencial), višje od vrednosti 4.

Na sliki 48 sem prikazala rezultate poteka denitrifikacije, izražene s koncentracijo nitratnega dušika v odvisnosti od razmerja sKPK:TN. Iz rezultatov sem izračunala, da se je koncentracija nitratnega dušika z višanjem razmerja med vsebnostjo topnega sKPK in vsebnostjo skupnega dušika manjšala, kar pomeni, da se je vedno več nitratnega dušika pretvorilo v N_2 . Vrednost padanja koncentracije se je ustalila pri vrednosti razmerja sKPK:TN štiri, pri čemer je v pred-denitrifikacijski coni še vedno ostajalo približno 1 mg NO_3-N/L .



Slika 48: Odvisnost koncentracije $\text{NO}_3\text{-N}$ v pred-denitrifikacijski coni od razmerja sPKK (1 μm) : TN na vtoku pilotne čistilne naprave

Henze s sod. (2008) je navedel, da če razmerje sPKK:TN narašča do vrednosti 5, se denitrifikacija pojavlja blizu denitrifikacijskega potenciala, in kolikor časa je anoksični reaktor obremenjen blizu potenciala, minimalna koncentracija nitratnega dušika ostaja. Boljša denitrifikacija ni možna, ker je kinetika denitrifikacije omejena in biomasa deluje, kolikor dobro lahko. Če je razmerje sPKK:TN manjše kot 5, denitrifikacija poteka nižje od potenciala.

Ostali literaturni viri navajajo tudi drugačno vrednost razmerja med topnim KPK in celotnim dušikom, in sicer v razponu od 4 do 15. Ødegaard s sod. (1994) navaja razmerje sPKK:TN=4, Hou in Dong (2008) razmerje 5, Æsøy (1993) 4,5, Berlindhaug (1995) 8,1 in Gerardi (2002) razmerje C/N v obliki topnega BPK/ $\text{NO}_3\text{-N}$ = 3 : 1,21.

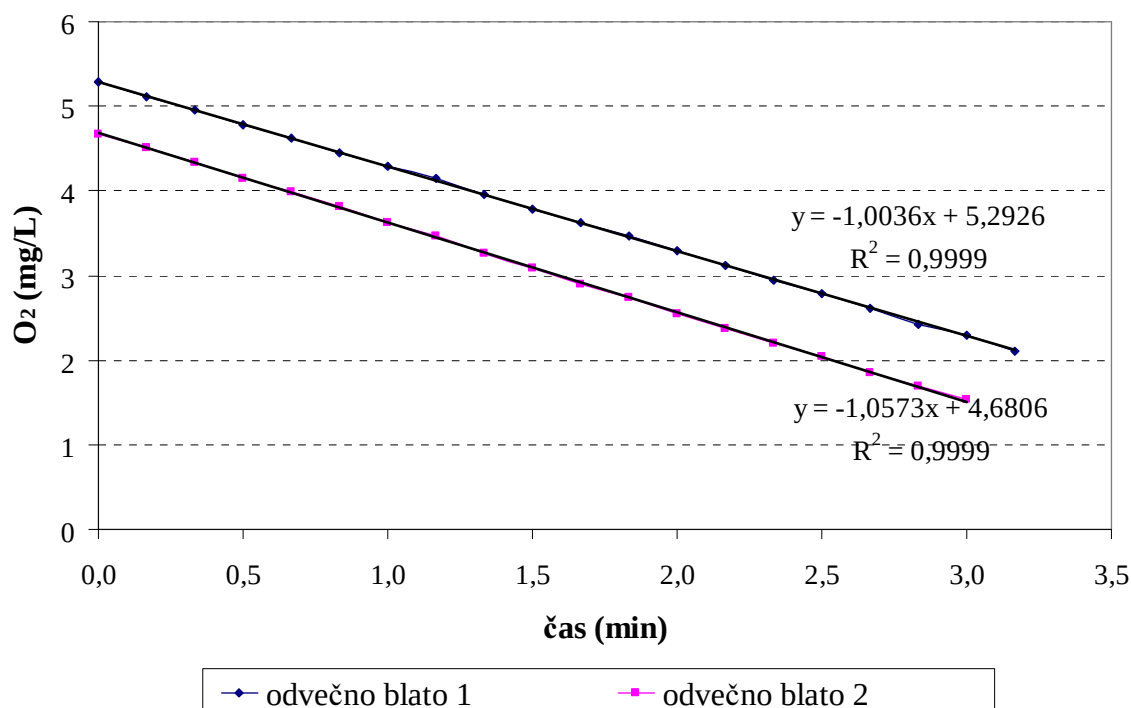
4.3 REZULTATI MERITEV ENDOGENE RESPIRACIJE

Endogena respiracija je hitrost porabe kisika za lastno dihanje organizmov brez dodajanja substrata.

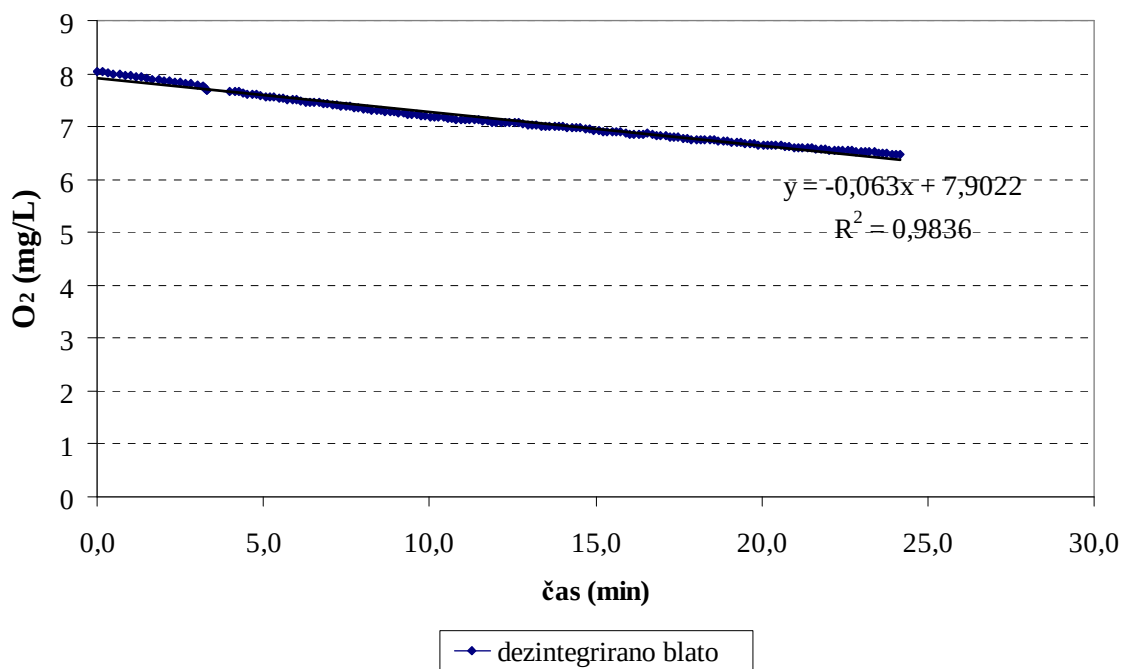
Naš preskus je bil izveden po metodi opisani v poglavju 3.7.4. V vzorcih dezintegriranega in neobdelanega aktivnega blata smo merili porabo kisika v časovni enoti. Substrata nismo dodajali. Organizmi so brez dodanega substrata odmirali, potekala je avtoliza celic odmrlih organizmov, za njihovo razgradnjo se je porabljal kisik. Iz naklona premice na slikah 49 in 50 smo izračunali specifično hitrost odmiranja biomase.

Dezintegrirano aktivno blato je odmiralo počasneje, kar kaže na to, da je večina organizmov odmrli že med mehansko, ultrazvočno ali kemijsko dezintegracijo. Pri neobdelanem aktivnem blatu, v katerem je bilo prisotnih več mikroorganizmov, je bila hitrost porabe kisika večja.

Iz rezultatov je razvidno, da je bila hitrost porabe kisika (OUR) pri odvečnem aktivnem blatu **1 mg O₂/L.min**, pri dezintegriranem pa **0,06 mgO₂/L.min**.



Slika 49: Hitrost porabe kisika v dveh vzorcih neobdelanega aktivnega blata

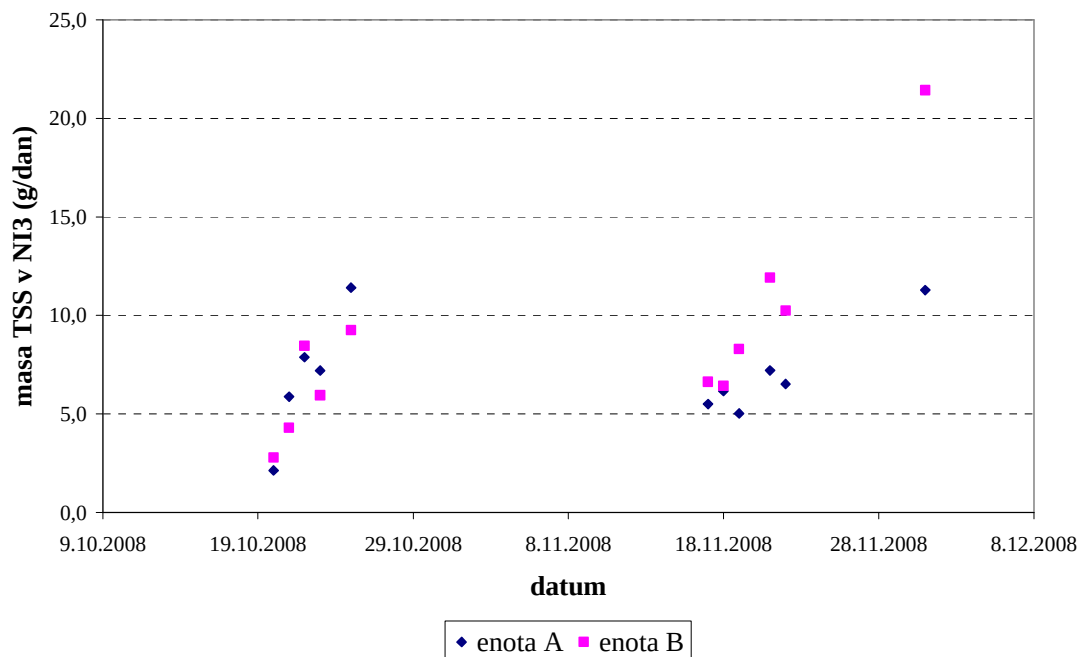


Slika 50: Hitrost porabe kisika v dezintegriranem aktivnem blatu

4.4 REZULTATI VSEBNOSTI SUSPENDIRANIH SNOVI

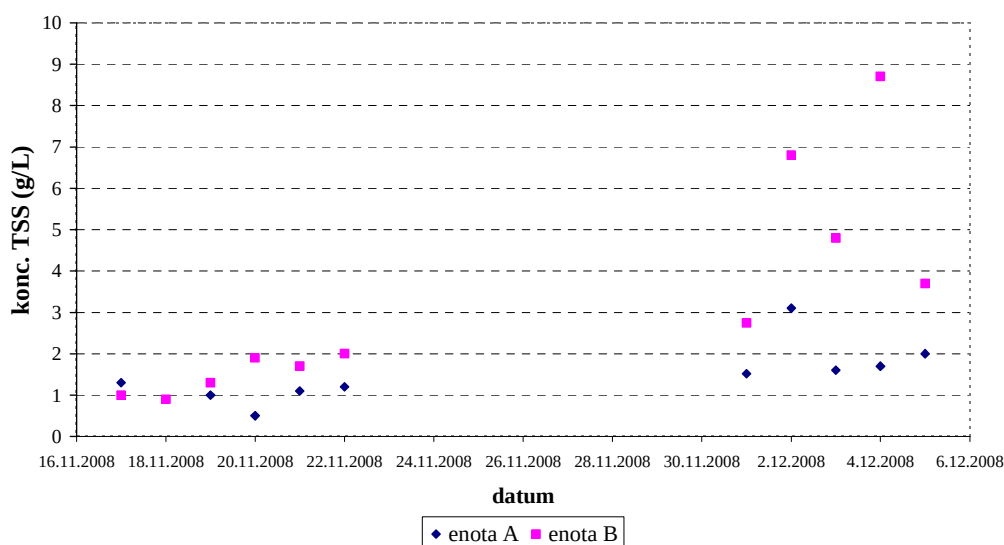
Suspendirane snovi so količina trdnih snovi v odpadni vodi. Na slikah od 51 do 53 sem prikazala gibanje mase celotnih suspendiranih snovi v zadnjem nitrifikacijskem reaktorju, koncentracijo odvečnega blata v usedalniku pilotne naprave in koncentracijo celotnih suspendiranih snovi v iztoku iz usedalnika. Iz vseh v nadaljevanju prikazanih slik je razvidno, da so se z dezintegracijo vsebnosti suspendiranih snovi v sistemu pilotnih reaktorjev povečevale. Vzroka za to sta vnos trdnih delcev z dezintegriranim blatom v sistem pilotne naprave in sam prirast biomase med preskusom čiščenja odpadne vode na pilotni čistilni napravi.

Na sliki 51 sem prikazala rezultate gibanja mase TSS v zadnjem nitrifikacijskem reaktorju NI 3 v enotah A in B pilotne naprave. Ugotovila sem trend naraščanja celotnih suspendiranih snovi v zadnjem nitrifikacijskem reaktorju, predvsem v sklopu dodajanja dezintegriranega aktivnega blata v drugi preskusni seriji od 25.11.2008 dalje. Del suspendiranih snovi se je z notranjim povratnim tokom iz zadnjega nitrifikacijskega reaktorja vračal nazaj, v enoti B smo kontinuirano dodajali dezintegrirano aktivno blato, ki se je v sistemu akumuliralo, vse to pa je prispevalo k višjim vrednostim suspendiranih snovi v odpadni vodi pilotne naprave B. Tudi na pogled je bil vzorec B bolj moten od vzorca A.



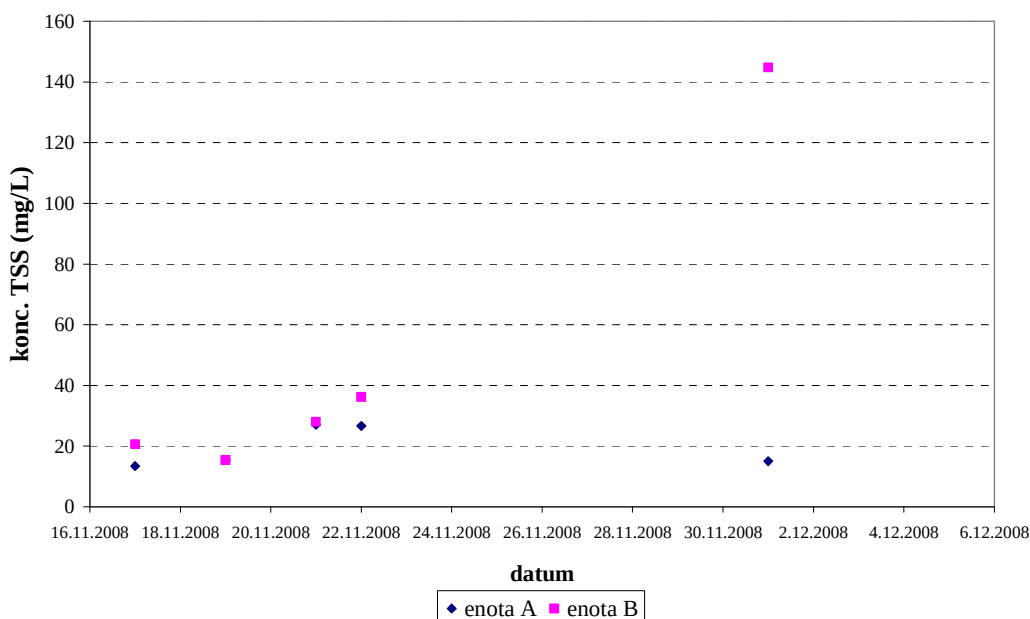
Slika 51: Gibanje mase TSS v zadnjem nitrifikacijskem reaktorju NI 3 enot A in B pilotne naprave

Iz slike 52 je razvidno, da je bilo blato v usedalniku z dezintegracijo vedno bolj gosto. Koncentracija TSS v pilotni napravi A je v celoti odvisna od koncentracije suspendiranih snovi v odpadni vodi in rasti biomase med procesom, medtem ko je koncentracija celotnih suspendiranih snovi v pilotni napravi B odvisna od koncentracije suspendiranih snovi v odpadni vodi, rasti biomase in vnosa suspendiranih snovi z dezintegriranim aktivnim blatom.



Slika 52: Koncentracija celotnih suspendiranih snovi v usedalnikih enot A in B pilotne naprave

Pri preskusih se je pokazala tudi problematika usedanja blata iz MBBR sistema, kar prikazuje slika 53 s koncentracijo TSS na iztoku iz usedalnika, torej blata, ki bi ušlo iz sistema. Med preskusom smo tudi na pogled ugotovili, da se blato ne useda dobro. *Æsøy* (1993) navaja, da bi bil pri MBBR sistemu bolj učinkovit sistem flotacije kot usedanja. Biomasa, ki se trga z nosilcev, namreč ni tako gosta in težka, da bi se usedala, kot se dogaja pri suspendiranem aktivnem blatu, kjer kosmi rastejo, postajajo težji in se tudi lažje posedajo, seveda pri optimalnem delovanju sistema z aktivno biomaso.



Slika 53: Koncentracija celotnih suspendiranih snovi na iztoku iz usedalnikov enot A in B pilotne naprave

4.5 REZULTATI MIKROSKOPSKEGA PREGLEDA VZORCEV NEOBDELANEGA IN DEZINTEGRIRANEGA AKTIVNEGA BLATA

Pri dezintegraciji glede na porabo energije in učinek na razbitje celične stene mikroorganizmov razlikujemo nizko- in visokoenergijsko dezintegracijo. Medtem ko razbitje kosmov lahko dosežemo z relativno majhnim vložkom energije, razbitje mikroorganizmov zahteva visoko specifično energijo. Vez med organizmi v kosmu je šibkejša v primerjavi z energijo, potrebno za razbitje celične stene. Celično razgradnjo (visokoenergijska dezintegracija) povzročimo z naraščanjem intenzitete energije, s tem pa pritiska na celice. Odpornost organizmov oziroma njihovih celičnih sten je odvisna tudi od same vrste organizma. Večji organizmi se lahko razgradijo z manjšo strižno silo, medtem ko je za

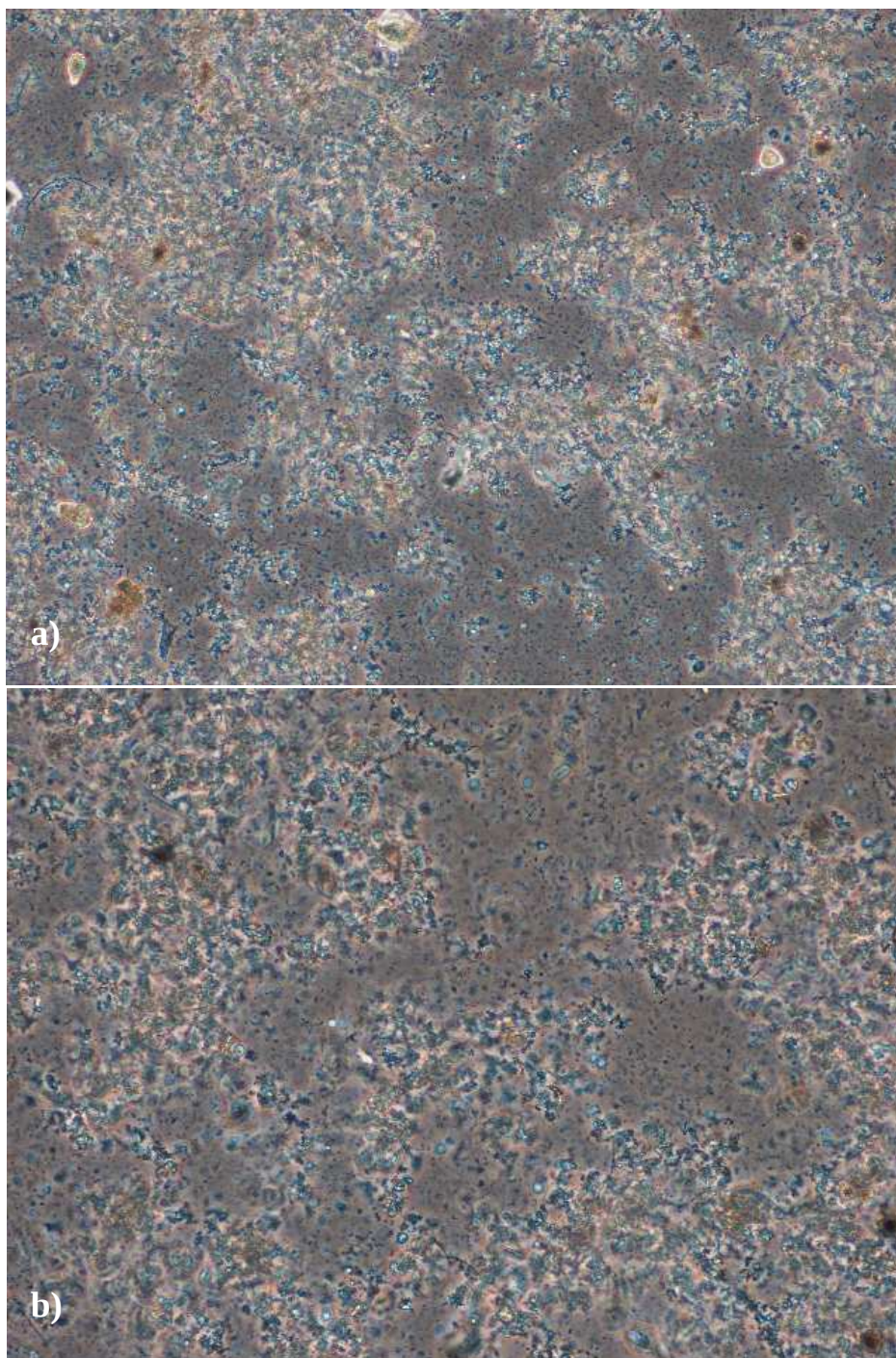
razkroj bakterij potrebne več energije. Poleg intenzitete dezintegracije vpliva na stopnjo celičnega razbitja tudi čas trajanja dezintegracije.

Dezintegracija povzroči zmanjšanje velikosti delcev z istočasno sprostitvijo organskih snovi, beljakovin in ogljikovih hidratov (Lehne s sod., 2001). Razbitje kosmov povzroči sprostitvev polimernih snovi, ki povezujejo kosme. Rezultati so pokazali, da se med kratkotrajno mehansko dezintegracijo, pri manj kot 10 minutah, sprostijo večje polimerne molekule, ki so značilne za izvencelične strukture. Pri daljšem času dezintegracije, pri več kot 10 minutah, se v medij sprostijo samo ekstracelularni materiali in tudi manjše molekule. Po razpadu celic je ta material lahko ekstra- ali intracelularni. Pri toplotni ekstrakciji se sprostijo manjše molekule že brez razbitja polimernih snovi. Pri tem je treba upoštevati, da razbitje polimerov na splošno ne povzroča povečanja vsebnosti raztopljenih organskih snovi. Model tvorbe kosmov je sestavljen iz primarnih delcev velikosti 2,5 μm , mikro kosmov velikosti 13 μm in poroznih kosmov velikosti 100 μm . Porazdelitev delcev po dezintegraciji pokaže, da ne pride samo do razbitja poroznih kosmov, razbijejo se tudi še nekateri mikrokosmi z istočasno sprostitvijo polimernih snovi, ki mikrokosme povezujejo med seboj enega z drugim (Jorand s sod., 1995, cit. po Kampas s sod., 2007).

Podobni rezultati so bili pridobljeni pri mehanski dezintegraciji z rezalnikom, kjer se sorazmerno z intenziteto in časom trajanja sprva razbijejo kosmi, nato zmanjša velikost delcev, sledi sprostitvev ekstracelularnih snovi in pri daljšem času dezintegracije celično izlitje nekaterih organskih snovi. Kampas s sod. (2007) je meril velikost delcev odvečnem biološkem blatu in prišel do povprečne vrednosti 65,5 μm . Po 15 minutah mehanske dezintegracije blata z rezalnikom je bila povprečna velikost delcev blata 9,3 μm .

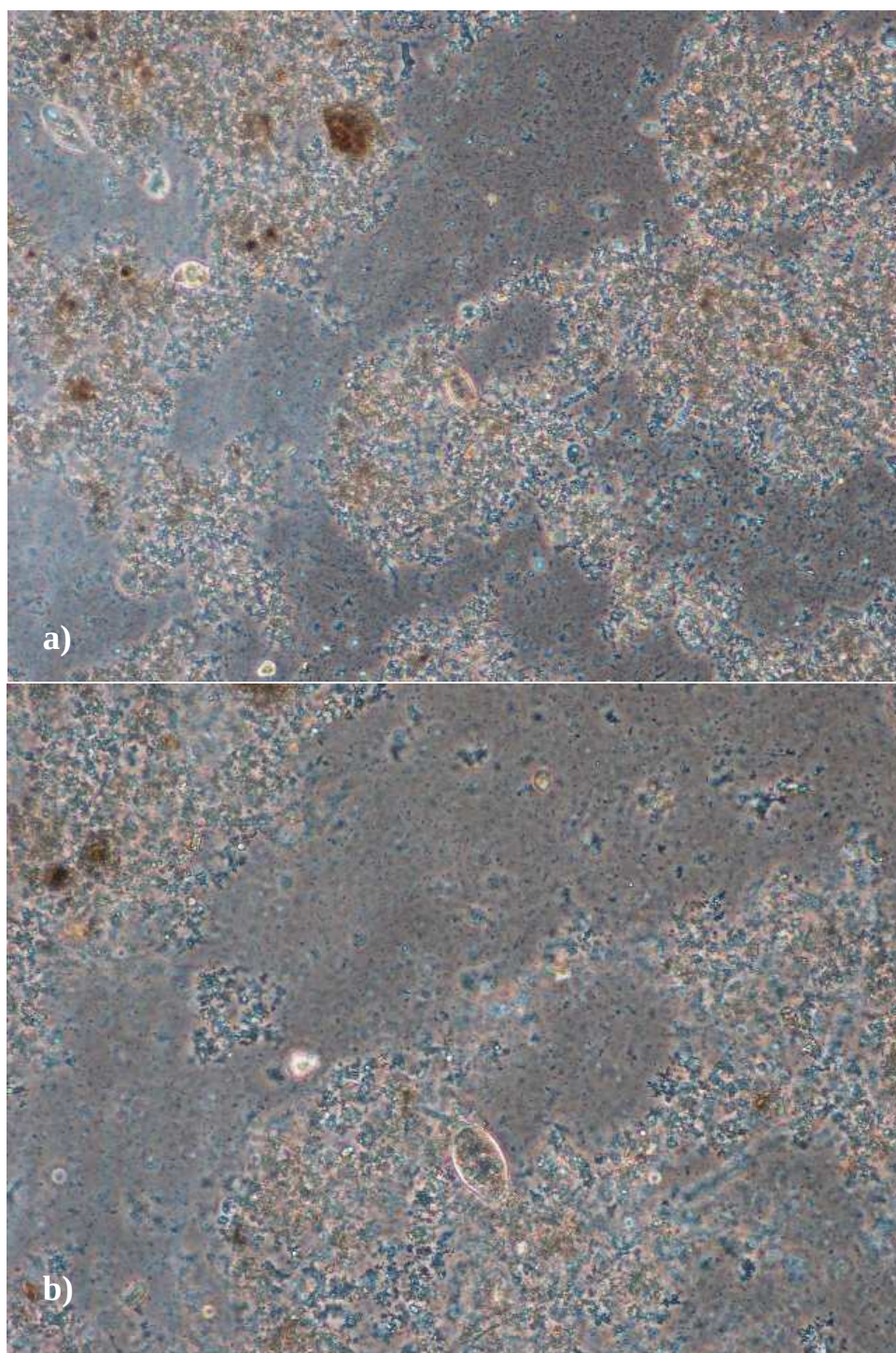
V nalogi velikosti delcev odvečnega in dezintegriranega aktivnega blata nisem merila, sem pa podala vizualno oceno, ki sem jo pridobila z opazovanjem posameznih vzorcev blata glede na različne vrste in čas trajanja dezintegracije. Pri vizualni oceni sem upoštevala predvsem poškodovanost celic ter tvorbo in velikost kosmov aktivnega blata. Rezultate opazovanja pod mikroskopom pri 100 $\times$ in 200 $\times$ povečavi sem opisala pri vsaki fotografiji posebej. Način vzorčenja za mikroskopsko opazovanje je opisan v poglavju 3.8. Opazovala sem naslednje vzorce:

Vzorec A	dezintegracija s homogenizatorjem 5 minut
Vzorec B	dezintegracija s homogenizatorjem 10 minut
Vzorec C1	dezintegracija s homogenizatorjem 15 minut
Vzorec C2	dezintegracija s homogenizatorjem 15 minut in UZ kopel 15 minut
Vzorec D	dezintegracija s homogenizatorjem 30 minut
Vzorec K	kemijska dezintegracija aktivnega blata z žveplovo kislino
Vzorec S	vzorec blata, ki ni bil dezintegriran (originalno blato)



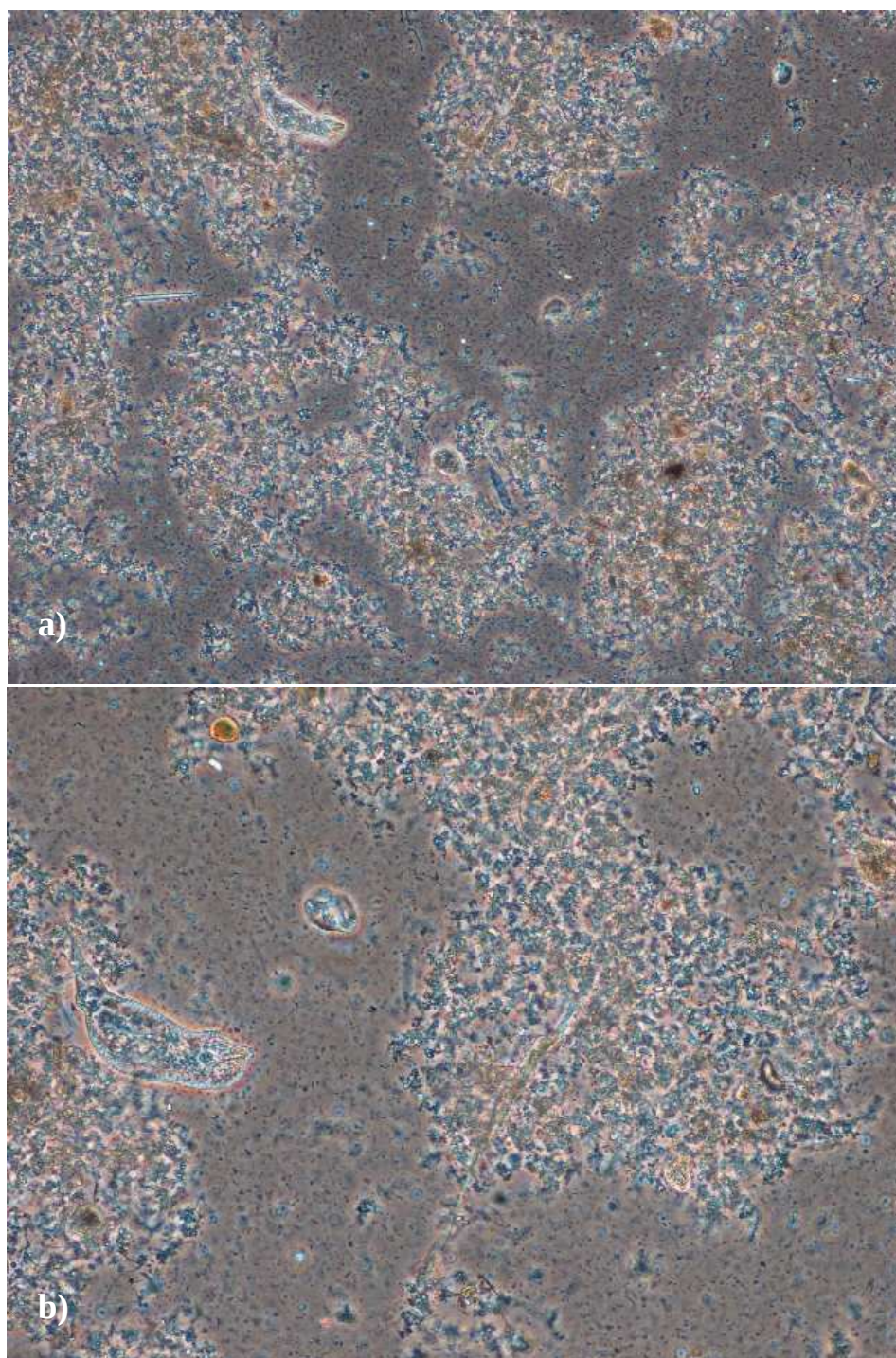
Slika 54: Vzorec (A) aktivnega blata, dezintegriranega 5 minut s homogenizatorjem, a) 100 × in b) 200 × povečava

Iz zgornjih slik sem lahko razbrala, da so kosmi aktivnega blata delno razbiti. Med mikroskopiranjem sem opazila viden tok delcev med kosmi. Posamezne celice so bile vidne.



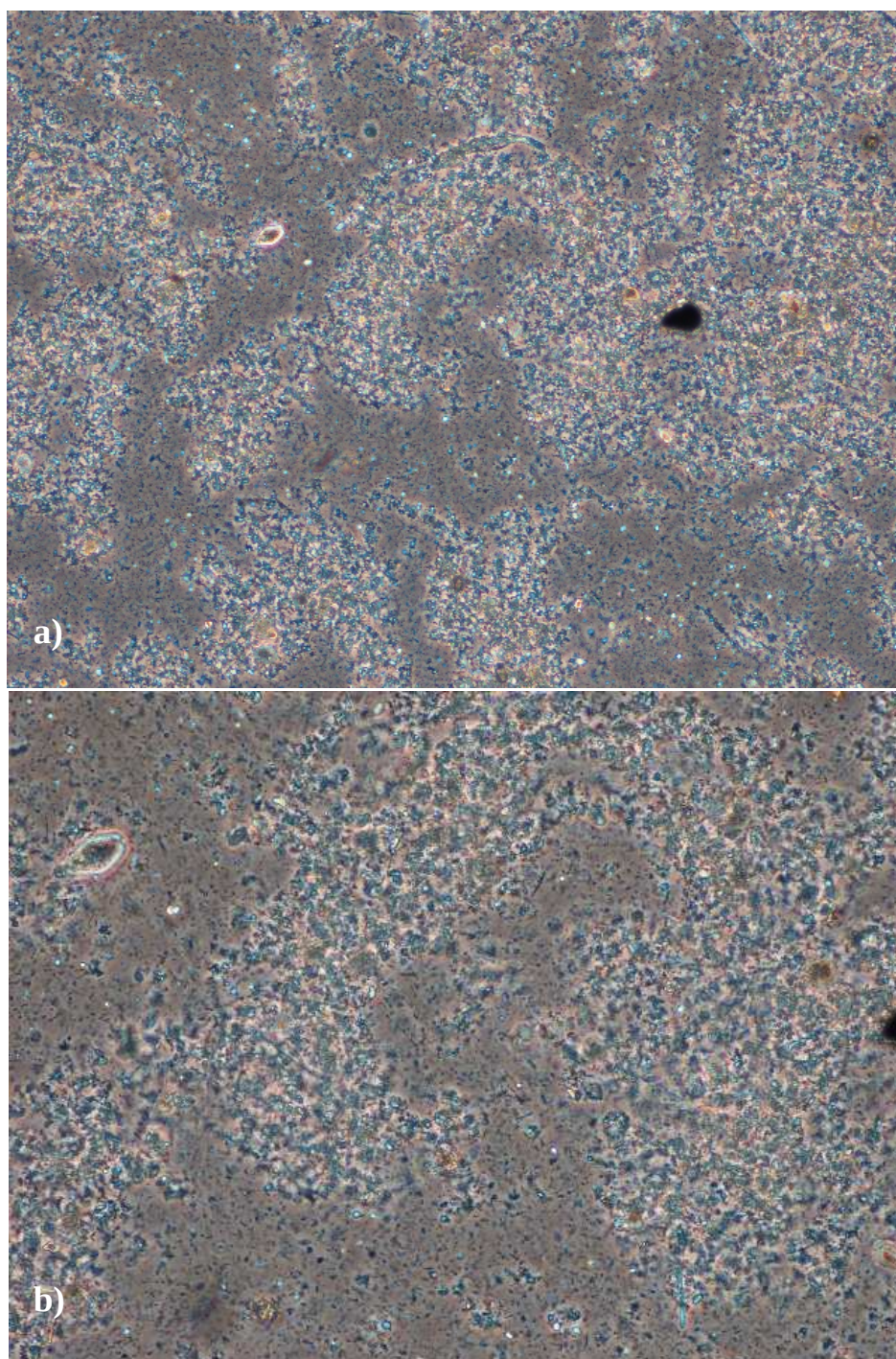
Slika 55: Vzorec (B) aktivnega blata, dezintegriranega 10 minut s homogenizatorjem, a) 100 × in b) 200 × povečava

Kosmi so bili delno razbiti, pri mikroskopiranju sem opazila tok delcev med kosmi. Posamezne celice so bile vidne.



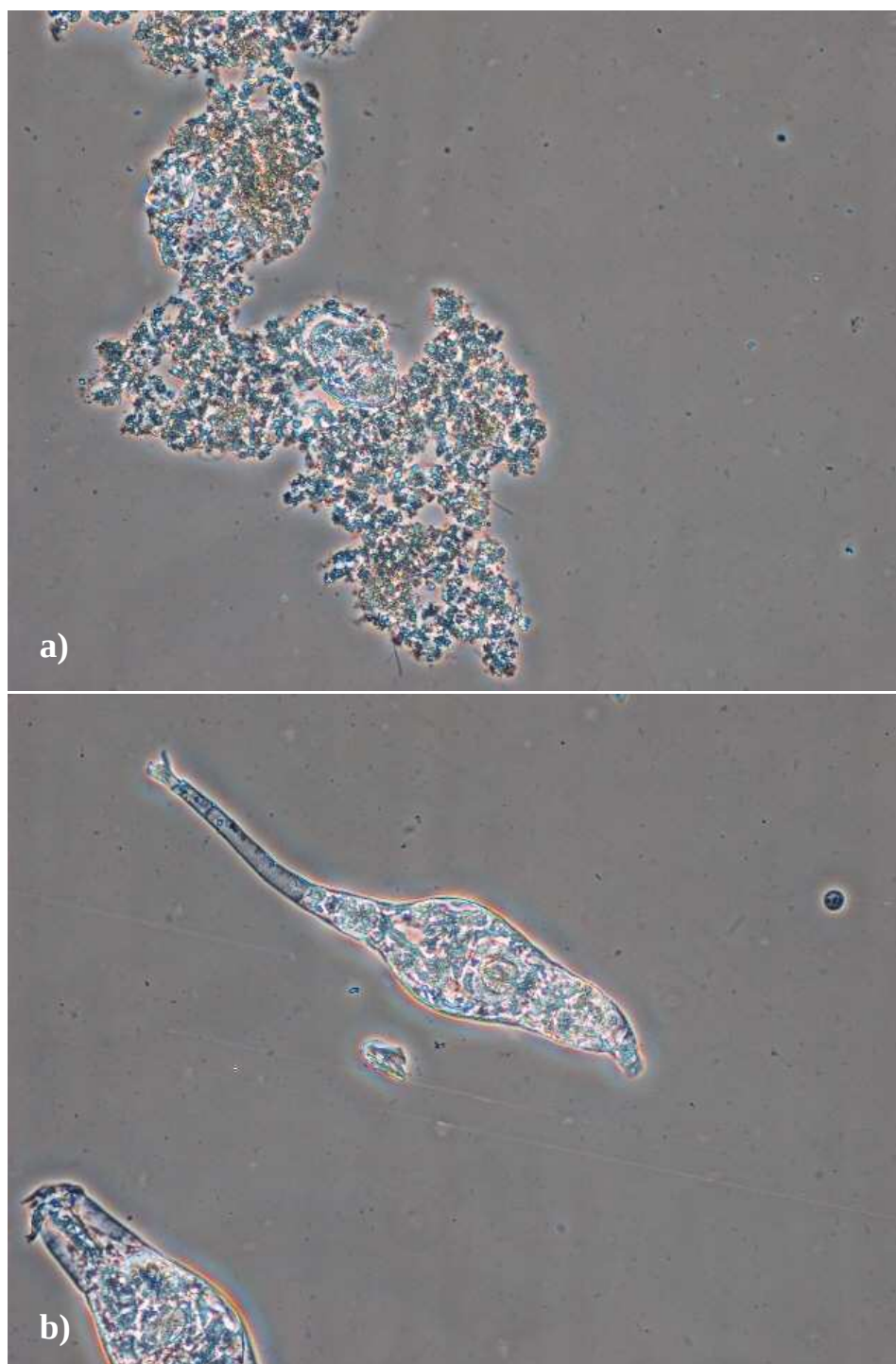
Slika 56: Vzorec (C1) aktivnega blata, dezintegriranega 15 minut s homogenizatorjem, a) 100 $\times$ in b) 200 $\times$ povečava

Kosmi so bili delno razbiti, med mikroskopiranjem sem opazila tok delcev med njimi. Posamezne celice so bile vidne. Opazila sem deformacije večjih organizmov (kotačnikov).



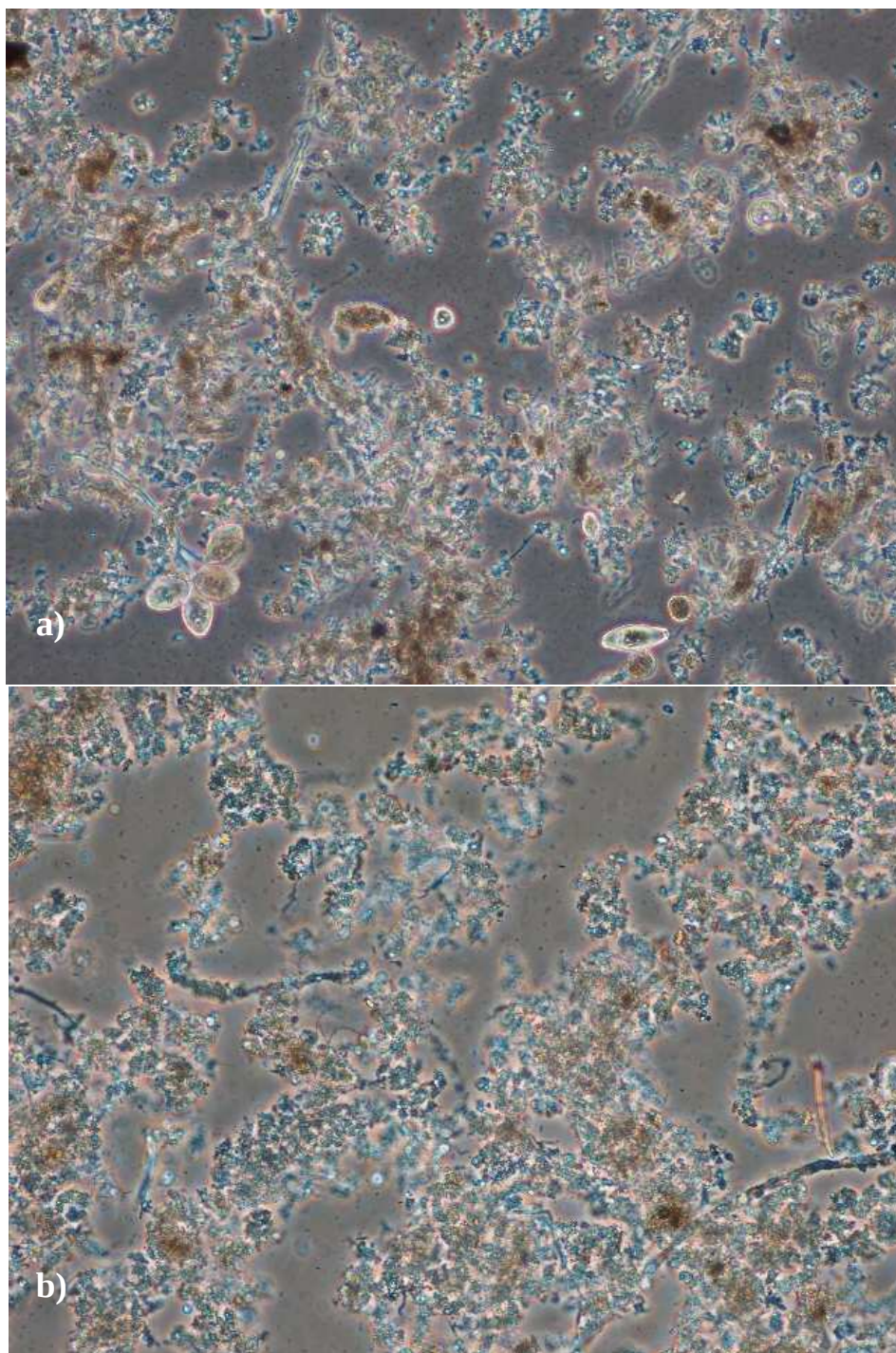
Slika 57: Vzorec (D) aktivnega blata, dezintegriranega 30 minut s homogenizatorjem, a) 100 × in b) 200 × povečava

Med mikroskopiranjem sem ugotovila, da so kosmi zelo razbiti, posamezne celice pa redko vidne.



Slika 58: Vzorec (K) aktivnega blata, dezintegriranega s homogenizatorjem 15 minut, z UZ 15 minut in obdelanega z žveplovo (VI) kislino, a) in b) 200 × povečava

Opazila sem »spužvaste« kosme in delno popokane celice, celice zunaj kosma niso bile vidne. Na sliki b) sem opazila delno deformirano telo kotačnika, vendar še s celično vsebino.



Slika 59: Vzorec (S) originalnega aktivnega blata, a) 100 × in b) 200 × povečava

Kosmi so formirani, veliki, prisotna je spremljajoča združba *Vorticella sp.*, *Opercularia sp.* in *Euplotes sp.* Opazila sem nepoškodovane celice.

Iz rezultatov mikroskopiranja neobdelanega in različno dezintegriranega aktivnega blata je razvidno, da na razbitje celic vplivata čas in intenziteta dezintegracije. S povečevanjem teh parametrov so se kosmi blata bolj raztrgali, celične stene so se poškodovale in izlila se je medcelična tekočina, ki je vir C za denitrifikacijo. Najboljši oziroma pod mikroskopom tudi najbolj viden rezultat deformacije celic med danimi preskusi, je bil opažen v vzorcu, pri katerem smo uporabili kombinacijo mehanske, ultrazvočne in kemijske dezintegracije, prikazanem na sliki 58.

To ugotovitev potrjujejo tudi rezultati fizikalno-kemijskih analiz parametrov sKPK in VFA, prikazani v preglednicah 8 in 9, ter rezultati endogenega dihanja, prikazani v poglavju 4.3. Pri primerjavi rezultatov sem ugotovila, da je prišlo po 5 minutah dezintegracije aktivnega blata s homogenizatorjem do povišanja sKPK od 2,2 do $3,1 \times$, po 15 minutah dezintegracije s homogenizatorjem od 2,8 do $6 \times$ in po 15 minutah UZ dezintegracije z že 15 minut dezintegriranim blatom s homogenizatorjem od 5,4 do $7,1 \times$ povišane vrednosti sKPK. Iz navedenega izhaja, da se je več celic poškodovalo, njihova celična vsebina pa je prispevala k povišanju vsebnosti sKPK in VFA. Pri primerjavi koncentracij VFA med vzorcem aktivnega blata, ki ga nismo dezintegrirali, in vzorcem aktivnega blata, ki smo ga dezintegrirali 15 minut s homogenizatorjem, sem ugotovila od 1,2 do $1,6 \times$ povišanje vsebnosti VFA v vzorcu dezintegriranega blata. Po še dodatni 15-minutni UZ dezintegraciji aktivnega blata sem ugotovila od 1,7 do $2,1 \times$ povišanje vsebnosti VFA v primerjavi z vzorcem aktivnega blata, ki ni bilo dezintegrirano. Tudi rezultati endogenega dihanja mikroorganizmov v vzorcu neobdelanega in dezintegriranega blata so pokazali, da je bilo v vzorcu neobdelanega aktivnega blata več živih mikroorganizmov, ki porabljajo za dihanje kisik, kot pa v vzorcu dezintegriranega aktivnega blata, kar kaže na to, da je dezintegracija povzročila razbitje celic, s tem pa posledično izlitje celične tekočine, ki je lahko dostopna kot vir C za heterotrofne mikroorganizme pri denitrifikaciji.

5 SKLEPI

Z namenom ugotoviti uporabnost dezintegriranega aktivnega blata kot zadostnega vira C za učinkovito denitrifikacijo sem izvedla preskus čiščenja odpadne vode na pilotni čistilni napravi. Glavni rezultati procesov biološkega odstranjevanja dušikovih spojin iz odpadne vode so naslednji: največja specifična hitrost nitrifikacije je bila $1,4 \text{ g N/m}^2 \cdot \text{d}$, skupni učinek čiščenja celotnega dušika je bil v enoti A in enoti B do 73 %, v povprečju je bil skupni učinek čiščenja celotnega dušika v vsaki enoti posebej 55 %. Učinek denitrifikacije v DNI 1 je bil dosežen v enoti A do 92 % in v enoti B do 97 %, povprečni učinek denitrifikacije v enoti A je bil 61 % in v enoti B 68 %. Največja specifična hitrost denitrifikacije je bila $0,75 \text{ gN/m}^2 \cdot \text{d}$.

Sklepi naloge so naslednji:

- V odpadni vodi je premalo vira C za učinkovito odstranitev N. Iz raziskav monitoringov odpadne vode, ki priteka na CČN DK, smo ugotovili, da 40 % časa primanjkuje lahko razgradljivega substrata, ki bi bil lahko vir C za denitrifikacijo. Obremenjenost odpadne vode se spreminja dnevno in sezonsko. Iz rezultatov meritev je razvidno, da je polovica organskih snovi v odpadni vodi v trdni obliki, kot težko razgradljiva komponenta.
- Na razbitje kosmov in celic vplivajo čas in intenziteta ter vrsta dezintegracije. S povečevanjem teh parametrov se kosmi aktivnega blata bolj raztrgajo, celične membrane se poškodujejo in izlije se medcelična tekočina, ki je vir C za denitrifikacijo. Najboljši oziroma pod mikroskopom najbolj viden rezultat deformacije celic med danimi preskusi je bila kombinacija mehanske, ultrazvočne in kemijske dezintegracije.
- Mehanska dezintegracija s homogenizatorjem in UZ je poškodovala manj celic, kot če obdelamo aktivno blato še s kemijsko dezintegracijo z dodajanjem kisline do določene pH vrednosti. Med dovajanjem mehansko dezintegriranega aktivnega blata v pilotno napravo enote B se je pokazalo, da so verjetno še preživel mikroorganizmi v aktivnem blatu med doziranjem že porabljali vir C iz poškodovanih celic in ga je v nadaljevanju primanjkovalo v reaktorju DNI. Zato je treba spremljati uspešnost posameznih vrst dezintegracije in njene učinkovitosti.
- Z vnosom dezintegriranega aktivnega blata vnašamo tudi trdne delce, ki se ob prisotnosti kisika razgradijo v nitrifikacijski coni in lahko zavirajo proces nitrifikacije. V preskusih smo kot o enem od možnih vzrokov znižanja koncentracije kisika v nitrifikacijskih reaktorjih sklepali na prisotnost teh trdnih snovi. V tej fazi raziskav nismo opazili inhibitorne vpliva na zmanjšan proces nitrifikacije.
- Hitrosti nitrifikacije in denitrifikacije v preskusih so primerljive z literaturnimi viri, kar pomeni, da je pilotna čistilna naprava delovala pod pravimi pogoji.

- Z vnosom dezintegriranega aktivnega blata so se akumulirale suspendirane snovi v reaktorjih in usedalniku, na iztoku iz usedalnika se je koncentracija TSS z vnosom dezintegriranega aktivnega blata zvišala.
- Z MBBR sistemom čiščenja je biomasa, ki se trga z nosilcev, lažja in manj gosta v primerjavi s kosmi v suspendiranem aktivnem blatu, zato bi bil učinkovitejši sistem za odstranitev odvečnega blata namesto usedanja flotacija.
- Z dodajanjem dezintegriranega blata v pred-denitrifikacijo se kaže boljši učinek čiščenja, vendar se sistem v tej fazi raziskav ni izkazal za dovolj učinkovitega za doseg zakonsko predpisanih vrednosti, zato je treba razmišljati tudi o preskusih z dodatno post-denitrifikacijo.

6 POVZETEK

Biološko odstranjevanje dušika je dvostopenjski proces z nitrifikacijo v aerobnem okolju, ki ji sledi denitrifikacija v anoksičnem okolju. Pri denitrifikaciji je nujno potreben zunanji vir lahko razgradljivega ogljika. Analiza parametrov vtoka na referenčno komunalno čistilno napravo CČN DK s sekundarno stopnjo in zmogljivostjo čiščenja 200.000 PE, ki ne zagotavlja ustreznih koncentracij skupnega dušika na iztoku, je pokazala, da kar 40 % časa primanjkuje lahko razgradljivega substrata za proces denitrifikacije, zato smo pričakovali, da odstranitev nitratnega dušika brez dodatnega vira ogljika ne bo zadostovala.

Odvečno aktivno blato, ki nastaja pri sekundarnem biološkem čiščenju in za ČN predstavlja odpadke, vsebuje od 70 do 80 % organskih snovi ter 7 % dušika. Ker je odvečno blato sestavljeno iz celic mikroorganizmov, nežive organske snovi ter anorganskega dela in ker se celice mikroorganizmov pod anaerobnimi pogoji slabo hidrolizirajo, stopnjo povečamo z ustreznim razbitjem celic – dezintegracijo, ki je lahko mehanska, kemijska, biološka ali kombinacija teh. Rezultat dezintegracije odvečnega blata je, da se celice poškodujejo v takšni meri, da postane celična vsebina, bogata z organskim virom ogljika, dostopna mikroorganizmom za proces denitrifikacije. Tako dezintegrirano aktivno blato nadomesti komercialne vire C, kot so metanol, etanol, glikol ali acetat.

Cilj magistrske naloge je bil preučiti možnost uporabe vira ogljika iz dezintegriranega aktivnega blata v pilotni čistilni napravi, ki smo jo sestavili iz dveh enot, A in B, vsake s po tremi reaktorji. Reaktorje smo namestili v zaporedju: denitrifikacijski reaktor DNI 1 volumna 10,4 litra (anoksični pogoji), nitrifikacijska reaktorja NI 2 in NI 3, vsak volumna 6,7 litra (oba z aerobnimi pogoji). Zaradi namestitve reaktorja DNI pred ostalima dvema, sistem postavitve imenujemo pred-denitrifikacija. V vseh treh reaktorjih pilotne laboratorijske naprave smo uporabili sistem čiščenja odpadne vode s pritrjeno plavajočo biomaso ali MBBR. Biomasa je bila pritrjena na nosilnih elementih Kaldnes K1, ki smo jih odvzeli iz industrijske pilotne naprave CČN DK in z njimi reaktorje pilotne naprave napolnili do polovice volumna.

Odpadno vodo smo po mehanski stopnji čiščenja CČN DK sprva postopoma, čez dan, zbirali v večjo posodo, nato pa s sistemi črpalk konstantno odvajali po cevkah v pred-denitrifikacijski reaktor v enoti A, enako v enoti B. Iztok iz pilotne čistilne naprave smo lovili v usedalniku. Blato, ki se je nabralo v usedalniku pilotne naprave B, smo dezintegrirali in nato 20 ur prečrpavali s pretokom 0,12 L/h v DNI 1 enote B. Z enakim pretokom smo v kontrolno pilotno napravo enote A, reaktor DNI 1, dovajali vodovodno vodo.

Dotok odpadne vode iz CČN DK na pilotno laboratorijsko napravo smo speljali dne 20.10.2008. Prvi sklop preskusov s petdnevno doziranje s homogenizatorjem in UZ dezintegriranega blata v pilotno napravo enote B, v DNI 1, smo pričeli izvajati od 18. do 22.11.2008. Drugi sklop preskusov s štirinajstdnevnim dodajanjem dezintegriranega blata z

dodatno kemijsko dezintegracijo z žveplovo (VI) kislino smo izvajali od 25.11. do 08.12.2008.

Iz rezultatov analiz procesov nitrifikacije in denitrifikacije smo dobili največjo specifično hitrost nitrifikacije $1,4 \text{ g N/m}^2 \cdot \text{d}$ in največjo specifično hitrost denitrifikacije $0,75 \text{ g N/m}^2 \cdot \text{d}$ pri temperaturi 20°C . V DNI 1 enote B je bil z dodanim dezintegriranim aktivnim blatom dosežen učinek denitrifikacije do 97 % in v DNI 1 enote A brez dodanega dezintegriranega aktivnega blata do 92 %, povprečni učinek denitrifikacije v enoti A je bil 61 %, v enoti B pa 68 %. Skupni učinek čiščenja celotnega dušika je bil v enoti A in enoti B do 73 %, v povprečju je bil skupni učinek čiščenja celotnega dušika v vsaki enoti posebej 55 %.

Iz koncentracij ostanka nitratnega dušika v reaktorjih DNI 1 enot A in B vidimo, da sistem ni učinkoval optimalno. Vrednosti koncentracij nitratnega dušika so bile na iztoku iz denitrifikacijskih reaktorjev enote A od 0,4 do $14,5 \text{ mg NO}_3\text{-N/L}$, v enoti B pa od 0,3 do $20,5 \text{ mg NO}_3\text{-N/L}$. Tako se je del nitratnega dušika ponovno vračal v nitrifikacijska reaktorja. Najverjetnejši vzrok za neoptimalno delovanje je prisotnost kisika v pred-denitrifikacijskih reaktorjih DNI 1, ki se je lahko s povratnim tokom iz prezračene cone nitrifikacijskih reaktorjev vračal nazaj v DNI 1, prav tako je možen vzrok premalo dostopnih raztopljenih organskih snovi. Koncentracijo raztopljenih organskih snovi, pridobljeno z dezintegracijo aktivnega blata, obenem pa tudi učinek dezintegracije aktivnega blata glede na intenziteto, vrsto in čas trajanja smo prikazali z vsebnostjo sKPK in VFA. Iz rezultatov smo ugotovili, da sta se koncentraciji topnega KPK in VFA s časom trajanja in intenzivnostjo dezintegracije ob dodatni obdelavi blata z UZ v vzorcu dezintegriranega aktivnega blata povečevali, prav tako se je z dezintegracijo povečevala količina topnih, lahko razgradljivih snovi. Razlike med različno dezintegriranim in neobdelanim aktivnim blatom smo opazovali tudi pod mikroskopom in podali opisno oceno vzorcev, in sicer, da se z daljšim časom dezintegracije in večjo intenziteto dezintegracije, tako kot pri naših preskusih s homogenizatorjem, UZ in kislino, kosmi aktivnega blata bolj raztrgajo, celične membrane se poškodujejo in izlije se medcelična tekočina, ki je za heterotrofne organizme lahko vir C za denitrifikacijo.

Z dodajanjem dezintegriranega aktivnega blata po postopku pred-denitrifikacije se kaže boljše čiščenje N v odpadni vodi, vendar se to ni izkazalo kot dovolj učinkovito za doseg zakonsko predpisanih vrednosti, zato je treba razmišljati tudi o nadgradnji sistema za učinkovitejše čiščenje N iz odpadne vode.

7 SUMMARY

Biological nitrogen removal is a two-stage process including nitrification in aerobic environment which is followed by denitrification in anoxic environment. During the denitrification an external source of easily decomposable carbon is needed. Parameter analysis of reference waste water treatment plant (WWTP) Domžale-Kamnik influent with secondary stage and treating efficiency 200.000 PE, which does not assure suitable concentration of total nitrogen at the effluent, showed that easily decomposable substrate for denitrification is missing 40 % of the time. Therefore we expected that removal of nitrate without additional source of carbon will not suffice.

Excess sludge, which comes from secondary biological treatment, contains 70 to 80 % of organic compounds and 7 % of nitrogen. Activated excess sludge is composed of microorganism cells, dead organic and inorganic material; also hydrolysis is inadequate in microorganism cells under anaerobic conditions. Therefore the stage needs to be expanded with suitable cell-disruption, the disintegration, which can be mechanical, chemical, biological or a combination of these. The result of disintegration of activated sludge is cell-disruption in which cell content, a rich source of organic carbon, becomes accessible to heterotrophic microorganisms for denitrification. This disintegrated activated sludge can be a substitution for commercial sources of carbon, such as methanol, ethanol, glycol or acetate.

The purpose of Master's degree research project was to study feasibility of using a carbon source from disintegrated activated sludge in pilot plant, which consisted of two units, A and B, each having three reactors. They were installed in a particular sequence: denitrification reactor DNI 1 with volume 10,4 liters (anoxic conditions) and nitrification reactors NI 2 and NI 3, each 6,7 liters in volume (both having aerobic conditions). Because DNI reactor was installed before other two reactors, the setting is called pre-denitrification. In all three reactors of pilot plant a moving-bed biofilm reactor (MBBR) technology was used. The biomass was fixed on Kaldnes K1 carriers, which were taken from an industrial pilot plant WWTP Domžale-Kamnik. The pilot reactors were filled to half a volume with them.

Waste water was collected after mechanical treatment during the day and supplied to pre-denitrification reactors in units A and B. The effluent from pilot plant was collected in a clarifier. Sludge from pilot plant B clarifier was disintegrated and supplied to DNI 1 of unit B for 20 hours with a stream of 0,12 L/h. Drinking water was supplied with equal stream to DNI 1 of unit A.

We started supplying waste water from CCN DK to pilot plant on 20.10.2008. First part of tests consisted of adding the mechanically disintegrated sludge for five days into the DNI 1 of pilot plant B. Test was completed from 18. to 22.11.2008. Second part of tests, which run for fourteen days, consisted of adding the mechanically disintegrated sludge with additional chemical disintegration by sulfur (VI) acid, which we realized from 25.11. to 8.12.2008.

The analysis of nitrification and denitrification results showed that the highest specific velocity of nitrification was $1,4 \text{ g N/m}^2\cdot\text{d}$ and of denitrification $0,75 \text{ g N/m}^2\cdot\text{d}$ at temperature 20°C . By adding the disintegrated activated sludge in the DNI 1 of unit B, the denitrification efficiency was up to 97 % and in DNI 1 of unit A without adding the disintegrated sludge, it was up to 92 %. The average denitrification efficiency in unit A was 61 % and 68 % in unit B. The overall nitrogen removal efficiency in unit A and B was up to 73 % and in each unit separately it was 55 % on average.

It is evident from the concentrations of remaining nitrate in reactors DNI 1 of units A and B that the system was not operating optimally. Nitrate concentration was 0,4 to $14,5 \text{ mg NO}_3\text{-N/L}$ at the effluent of denitrification reactors of unit A and 0,3 to $20,5 \text{ mg NO}_3\text{-N/L}$ in unit B. This indicates that part of the nitrate was returning into nitrification reactors. The most probable cause for suboptimal performance is presence of oxygen in pre-denitrification reactors DNI 1. It was able to return because of recirculation from nitrification reactors. Another probable cause is that not enough dissolved organic compounds were available. The concentration of dissolved organic compounds was represented with concentration of sKPK and VFA. The results showed that the concentrations of dissolvable sKPK and VFA were increasing with regard to duration period, type and intensity of disintegration. We also observed the difference between differently disintegrated and raw activated sludge under the microscope and evaluated the samples. The evaluation indicated that by longer period and more intensive disintegration as in our experiments with homogenizator, ultrasound and acid, the flocks of active sludge are broken up, cell-disruption occurs and intracellular content is released and can be used by heterotrophic organisms for denitrification.

By adding disintegrated activated sludge in pre-denitrification reactor an improved nitrogen removal method in waste water treatment is indicated, but the process was still not efficient enough to achieve concentration according to legal regulations. Consequently, the idea of upgrading the system for more efficient nitrogen removal from waste water needs to be thought over.

8 VIRI

- ATV. 2001. Methods and Areas of Application of Mechanical Sewage Sludge Desintegration. Working group 3.1.6.
- Ahn K.-H., Yeom I.-T., Park K.-Y., Maeng S.-K., Lee Y., Song K.-G., Hwang J.-H. 2002. Reduction of sludge by ozone treatment and production of carbon source for denitrification. *Wat. Sci. Tech.*, 46, 11-12: 121-125.
- Æsøy A.K. 1993. Denitrification in biofilms with biologically hydrolysed sludge as carbon source. Doktorska disertacija, Univerza v Trondhaimu, Fakulteta za civilno inženirstvo, Norveška: 245 str.
- Æsøy A.K, Ødegaard H. 1994. Nitrogen removal efficiency and capacity in biofilms with biologically hydrolysed sludge as a carbon source. *Wat. Sci. Tech.*, 30, 6: 63-71.
- Æsøy A., Ødegaard H., Haegh M., Rislø F., Bentzen G. 1998. Upgrading wastewater treatment plants by using of biofilm carriers, oxygen addition and pre-treatment in the sewer network. *Wat. Sci. Tech.*, 37 (9), 159-166
- Barlindhaug J. 1995. Thermal hydrolysis of sludge and the use of hydrolysate as carbon source for denitrification. University of Trondheim: 261 str.
- Barlindhaug J., Ødegaard H. 1996. Thermal hydrolysis for the production of carbon source for denitrification. *Wat. Sci. Tech.*, 34, 1-2: 371-378.
- Barlindhaug J., Ødegaard H. 1996. Thermal hydrolysis for the production of carbon source for denitrification. *Wat. Sci. Tech.*, 33, 12: 99-108.
- Böhler M., Siegrist H. 2004. Partial ozonation of activated sludge to reduce excess sludge, improve denitrification and control scumming and bulking. *Wat. Sci. Tech.*, 49, 10: 41-49.
- Böhler M., Siegrist H. 2006. Potential of activated sludge disintegration. *Wat. Sci. Tech.*, 53, 12: 207-216.
- Brinch P.P., Rindel K., Kalb K. 1994. Upgrading to nutrient removal by means of internal carbon from sludge hydrolysis. *Wat. Sci. Tech.*, 29, 12: 31-40.
- Burica O. 2004. Optimizacija bioprocesa čiščenja odpadne vode z imobilizirano biokulturo. Doktorska disertacija, Univerza v Ljubljani, Biotehnična fakulteta.

- Camacho P., Geaugey V., Ginestet P., Paul E. 2002. Feasibility study of mechanically disintegrated sludge and recycle in the activated-sludge process. *Wat. Sci.Tech.*, 46, 10: 97-104.
- Christensson M., Lie E., Welander T. 1994. A comparison between ethanol and methanol as carbon sources for denitrification. *Wat. Sci. Tech.*, 30, 6: 83-90.
- Dohányos M., Zábranská J., Kutil J., Jeníček P. 2004. Improvement of anaerobic digestion of sludge. *Wat. Sci. Tech.*, 49, 10: 89-96.
- Germain E., Bancroft L., Dawson A., Hinrich C., Fricker L., Pearce P. 2006. Evaluation of hybride processes for nitrification by comparing MBBR/AS and IFAS configurations. Kongres »Biofilm Systems 2006«, Amsterdam RAI, 24-27. september 2006.
- Gerardi M. H. 2002. Nitrification in denitrification in the activated sludge proces. John. Wiley & Sons, Inc., New York: 193 str.
- Grady C. P. L., Daigger G. T., Lim H. C. 1999. *Biological Waste water Treatment*, 2. izdaja, Marcel Dekker, USA.
- Hem L.J., Rusten B., Ødegaard H. 1994. Nitrification in a moving bed biofilm reactor. *Wat. Res.*, 28, 6: 1425-1433.
- Henze M., Harremoës P., Jansen J.C., Arvin E. 1995. *Wastewater treatment. Biological and chemical processes*. Springer Verlag, Berlin, Nemčija: 373 str.
- Henze M., van Loosdrecht M. C. M., Ekama G. A., Brdjanovic D. 2008: *Wastewater treatment. Principles, Modelling and Design*. IWA Publishing: 511 str.
- Hou H. J. in Dong X. D. 2008. Influence of influent COD and COD/TN on denitrification. IWA World Water Congress 2008, Vienna 7.–12. 9. 2008, Proceeding CD.
- Kampas P., Parsons S.A., Pearce P., Ledoux S., Vale P., Churchley J., Cartmell E. 2007. Mechanical sludge disintegration for the production of carbon source for biological nutrient removal. Elsevier Ltd.
- Kampas P., Parsons S.A., Pearce P., Ledoux S., Vale P., Cartmell E., Soares A. 2008. An internal carbon source for improving biological nutrient removal. Elsevier Ltd. *Bioresource Technology*, 100, 149-154.
- Kunz P.M., Theunert B., Wagner S. 1996. Erkenntnisse und Erfahrungen aus praktischen Anwendugen der Klärschlamm-Desintegration. *Korrespondenz Abwasser*. 7, 43: 1289-1298.

- Kopp J., Müller J., Dichtl N., Schwedes J. 1997. Anaerobic digestion and dewatering characteristics of mechanically disintegrated excess sludge. *Wat. Sci. Tech.*, 36, 11: 120-136.
- Lehne G. Müller A., Schwedes J. 2001. Mechanical disintegration of sewage sludge. *Wat. Sci. Tech.*, 43, 1: 19-26.
- Levstek M. 2009. Modeliranje odstranjevanja ogljikovih in dušikovih spojin z imobilizirano biokulturo. Doktorska disertacija, FKKT, Ljubljana: 128 str.
- Levstek M. 2002. Modeliranje dinamičnega delovanja pilotne biološke čistilne naprave za odstranjevanje ogljikovih in dušikovih spojin. Magistrsko delo, FKKT, Ljubljana: 157 str.
- Maurer M., Fux C., Graff M., Siegrist H. 2000. Moving-bed biological treatment (MBBT) of municipal wastewater: denitrification. 1st World water congress of IWA, 3.-7. July, 2000, Paris, France, Book 4, pp. 109-116.
- Müller J. 2000. Disintegration as a key-step in sewage sludge treatment. *Wat. Sci. Tech.*, 41, 8: 123-130.
- Müller J.A. 2000. Pretreatment processes for the recycling and reuse of sewage sludge. *Wat. Sci. Tech.*, 42, 9: 167-174.
- Nyberg U., Andersson B., Aspegren H. 1996. Long-term experiences with external carbon sources for nitrogen removal. *Wat. Sci. Tech.*, 33, 12: 109-116.
- Ødegaard H., Aesøy A.K. 1994. Denitrification in biofilms with biologically hydrolysed sludge as carbon source. *Wat. Sci. Tech.*, 29, 10-11: 93-100.
- Ødegaard H., Rusten B., Westrum T. 1994. A new moving bed biofilm reactor – application and results. *Wat. Sci. Tech.* 29 (10-11), 157-165
- Ødegaard H. 2004. Sludge enotamization technologies – an overview. *Wat. Sci. Tech.*, 49, 10: 31-40.
- Ødegaard H. 2006. Innovations in wastewater treatment: the moving bed biofilm proces. *Wat. Sci. Tech.*, 53,9: 17-33.
- Pastorelli G., Canziani R., Pedrazzi L., Rozzi A. 1999. Phosphorus and nitrogen removal in moving-bed sequencing batch biofilm reactors. *Wat. Sci. Tech.*, 40, 4-5: 169-179.

- Plattes M., Fiorelli D., Gille S., Girard C., Henry E., Minette F., O'Nagy O., Schosseler P. M. 2006. Modelling and dynamic simulation of pilot scale moving bed bioreactor for the treatment of municipal wastewater – model concept and use of respirometry for estimation of kinetic parameters. Kongres »Biofilm Systems 2006«, Amsterdam RAI.
- Rauch W., Vanhooren H., Vanrolleghem P. A. 1999. A simplified mixed-cultured biofilm model. *Wat. Sci. Tech.* 33 (9), 2148–2162.
- Roš M. 2001. Biološko čiščenje odpadne vode. Založba GV: 243 str.
- Rusten B., Siljudalen J.G., Nordeidet B. 1994. Upgrading to nitrogen removal with the KMT moving bed biofilm process. *Wat. Sci. Tech.* 29 (12), 185-195
- Rusten B., Hem J. L., Ødegaard H. 1995. Nitrification of municipal wastewater in moving-bed biofilm reactors. *Wat. Env. Res.*, 67 (1), 75–86.
- Spanjers H., Vanrolleghem P. 1995. Respirometry as a tool for rapid characterization of wastewater and activated sludge. *Wat. Sci. Tech.*, 31, 2:105-114.
- Spanjers H. 1998. Respirometry in Control of Activated Sludge Processes. IAWQ. British Library Cataloguing in Publication. 48 str.
- Stražar M. 2003. Vrednotenje zaviranja razgradnje odpadne vode z respirometrijo. Doktorska disertacija, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta.
- Stražar M., Cerar P., Levstek M., 2009. Poročilo o delu Centralne čistilne naprave Domžale-Kamnik d.o.o. v letu 2008. Domžale, JP Centralna čistilna naprava Domžale-Kamnik d.o.o.: 82 str.
- Swinarski M., Malkinia J., Czerwionka K., Chrzanowska. 2009. Industrial wastewater as an external carbon source for optimization of nitrogen removal at the »Wscho« WWTP in Gdansk (Poland). IWA Publishing. *Wat. Sci. Tech.*, 59.1: 57- 64.
- Tchobanoglous G., Burton F., Stensel H. D. 2004: Wastewater Engineering – Treatment and Reuse, McGrawHill, Metcalf & Eddy Inc., ZDA.
- Uredba o emisiji snovi pri odvajanju odpadne vode iz komunalnih čistilnih naprav Ur. l. RS št. 45/07 in št. 63/09.
- Welander U., Henrysson T., Welander T. 1998. Biological nitrogen removal from municipal landfill leachate in a pilot scale suspended carrier biofilm process. *Wat. Res.*, Vol. 32, No. 5, pp. 1564-1570.

Yamaguchi T., Yao Y., Kihara Y. 2006. Biological sludge solubilisation for reduction of excess sludge production in wastewater treatment process. *Wat. Sci. Tech.*, 54, 5: 51-58.

Yasui H., Nakamura K., Sakuma S., Iwasaki M., Sakai Y. 1996. A full-scale operation of a novel activated sludge process without excess sludge production. *Wat. Sci. Tech.*, 34, 3-4: 395-404.

Zábranská J., Dohányos M., Jeníček P., Kutil J. 2006. Disintegration of excess activated sludge – evaluation and experience of full-scale applications. *Wat. Sci. Tech.*, 53, 12: 229-236.

Statistični podatki o čistilnih napravah v uvodu:

http://kazalci.arso.gov.si/?data=indicator&ind_id=186 (23.05.2010)

Prikaz nastanka biofilma v petih fazah.

www.nature.com/.../v2/n2/fig_tab/nrd1008_F1.html (19. marec 2010)

Slika nosilnega elementa Kaldnes.

www.veoliawaterst.com/kaldnes/en/carriers.htm (19. marec 2010)

Slika z biofilmom obraščenega nosilnega elementa Kaldnes.

<http://advantage-environment.com/byggnader/microbiology-in-focus-for-water-treatment/>
(19. marec 2010)

ZAHVALA

Pri pisanju zahvale me prav skrbi, da ne bi koga pozabila, zato se že na začetku zahvaljujem vsem, ki ste mi stali ob strani, me vzpodbujali in kakor koli razumeli ter oprostili, če kdaj ni bilo časa za druženje in klepet. Obljubim, da bomo nadoknadili.

Posebej se zahvaljujem vodstvu Centralne čistilne naprave Domžale-Kamnik, dr. Olgi Burici in dr. Marjetki Stražar, ki sta izvedbo magistrske naloge v njihovem laboratoriju omogočili.

Posebno zahvalo namenjam dr. Metki Levstek, ki mi je pri magistrski nalogi idejno, strokovno in tehnično najbolj pomagala.

Velika zahvala gre prof. dr. Mihaelu J. Tomanu za mentorstvo, strokovne pripombe in vzpodbudo.

Iskrena hvala tudi obema članoma komisije prof. dr. Romani Marinšek Logar in prof. dr. Milenku Rošu za strokovne pripombe in hiter pregled magistrske naloge.

Na koncu pa gre zahvala seveda mojim trem fantom, brez katerih mi ne bi uspelo, če ne bi bili tako pridni in potrpežljivi kot so.

PRILOGE

Priloga A: Fizikalno-kemijski parametri, izmerjeni na vtoku na pilotno čistilno napravo

dan	datum	zaporedni dan dodatka dezint. blata	TSS	TN	sTN (1µm)	NH ₄ - N	KPK	sKPK (1µm)	BPK ₅	sBPK ₅ (1µm)	razmerje
			mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	sKPK/TN
čet	23.10.2008					46,7					
pet	24.10.2008					41,3	1041	829			
sob	25.10.2008					45,6	406	245			
pon	27.10.2008					57					
tor	28.10.2008		141,20	72,8		58,4	93	289			
sre	29.10.2008		152,00	104		55,7	257	65			
čet	30.10.2008		85,00	77,4		55,1	1040	479			
tor	4.11.2008			74		64,1	437	241			3,26
sre	5.11.2008			50,6		31,4	365	242			4,78
čet	6.11.2008			53		40,3	359	233			4,40
pet	7.11.2008			40,4		34,4	239	181			4,48
pon	10.11.2008			35,5		27	323	209			5,89
tor	11.11.2008			41,2		31,2	259	136			3,30
sre	12.11.2008			53	40,40	36	309	171			
čet	13.11.2008			54,6	45,50	41,6	396	244			
pet	14.11.2008			71,6	58,20	56,4	424	264			
pon	17.11.2008		59,2	41,1	27,3	23,4	265	117	140	56	2,85
tor	18.11.2008	1	95,6	55	40,6	37,8	292	150	175	68	2,73
sre	19.11.2008	2	76	63	55,2	53,2	242	128			2,03
čet	20.11.2008	3									
pet	21.11.2008	4	104,3	49,2	42,4	35	419	263			5,35
sob	22.11.2008	5	83,8	78,4	69,2	68,4	311	164			2,09
pon	1.12.2008	7	77,2	50,4	42,8	36	340	209			4,15
tor	2.12.2008	8		17	12,3	10,2	167	64,2			3,78
sre	3.12.2008	9		12,9		9,2	125	69,1			5,36
čet	4.12.2008	10		27,7	22,9	14	85,4	48,1			1,74
pet	5.12.2008	11		25,3		18,1	132	72,5			2,86
pon	8.12.2008	14		9,4	9	5,8	43,2	22,6			2,40

Legenda (velja za vse priloge):



Mehansko dezintegrirano blato s homogenizatorjem in UZ

Mehansko dezintegrirano blato s homogenizatorjem in UZ ter kemična dezintegracija z žveplovo kislino

Priloga B: Fizikalno-kemijski in tehnološki parametri, izmerjeni v reaktorju DNI 1 enote A

dan	datum	zaporedni dan dodatka dezint. blata	obrati	pretok VODE	Rvi	NH ₄ -N	NO ₃ -N	sKPK (1µm)
			rpm	L/h	L/h	mg/L	mg/L	mg/L
pon	20.10.2008		50	3	5,9			
tor	21.10.2008		70	4,3	7			
sre	22.10.2008		70	4,2	7			
čet	23.10.2008		60	3,5	5,9	0,74		
pet	24.10.2008		60	3,5	5,9	9,5		
sob	25.10.2008		60	3,5		45,6	0,641	100
pon	27.10.2008		60	3,32	6,08		13,2	139
tor	28.10.2008		60	3,62	7,31			
sre	29.10.2008		55	3,51	6,6			
čet	30.10.2008		60	3,58	7,41		12,1	64,8
pet	31.10.2008		55	3,41	6,48		14,5	36
sob	1.11.2008		55	3,44	6,63		0,4	275
tor	4.11.2008		55	3,4	4,2	41,5	3,17	
sre	5.11.2008		55	3,4	4,4	14,1	0,79	70,4
čet	6.11.2008		55	3,37	4,37	16,7	0,69	63,7
pet	7.11.2008		55	3,37	4,37	38,9	1	48
pon	10.11.2008		55	3,37	4,35	11,2	0,52	66,4
tor	11.11.2008		55	3,32	4,41	18	5,84	47,8
sre	12.11.2008		55	3,35	3,92	24,4	0,79	63,3
čet	13.11.2008		55	3,33	4,28	25	1,68	62,2
pet	14.11.2008		55	3,26	4,31	28,1	0,93	71
pon	17.11.2008		55	3,3	4,4	10,4	0,846	58,7
tor	18.11.2008	1	55	3,3	4,4	16,6	4,71	59,1
sre	19.11.2008	2	55	3,3	4,3	25,4	14,5	52,9
čet	20.11.2008	3						
pet	21.11.2008	4	55	3,5	4,3	15,4	0,7	75,4
sob	22.11.2008	5	55	3,4	4,3	37,6	6,6	48,1
pon	1.12.2008	7	55	3,3	4,12	16	0,66	63,5
tor	2.12.2008	8	55	3,3	4,13		3,52	
sre	3.12.2008	9	55	3,3	4,2	4,3	3,76	
čet	4.12.2008	10	55	3,3	4,2	7,2	9,24	
pet	5.12.2008	11	55	3,3	4,2	9,4	6,01	
pon	8.12.2008	14	55	3,3	4,2	2,21	4,74	

Priloga C: Meritve in izračuni parametrov za reaktor NI 3 in usedalnik v enoti A

dan	datum	zaporedni dan dodatka dezint. blata	enota A NI 3					enota A usedalnik Vblata = 2,4 L			
			TSS	NH ₄ -N (NI3)	NO ₃ -N (NI3)	sKPK (NI3)	Skupaj NH ₄ +NO ₃	MLSS	TSS spodnji del	produkcija blata	produkcija blata
			mgTSS/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	g/L	mg/L	g/dan	mg/KPK elim.d
pon	20.10.2008		29,5							2,1	
tor	21.10.2008		56,9							5,9	
sre	22.10.2008		78,1							7,9	
čet	23.10.2008		85,7	0,74						7,2	
pet	24.10.2008			9,5							
sob	25.10.2008		135,8	12,9	7,85	61,4	20,75			11,4	33,1
pon	27.10.2008		73	15,1	24,5	46,2	39,6				
čet	30.10.2008		61,2		20,4	72,8					
pet	31.10.2008		22,8	37,4	21,9	37	59,3				
sob	1.11.2008		98,4	37,1	6,94	222	44,04				
tor	4.11.2008			23,2	14,8		38				
sre	5.11.2008			0,81	14,1	47,9	14,91				
čet	6.11.2008			0,61	13,7	46,7	14,31				
pet	7.11.2008			13,8	17	33,6	30,8				
pon	10.11.2008			0,5	9,29	50,8	9,79				
tor	11.11.2008			0,96	18,8	41,8	19,76				
sre	12.11.2008			2,6	17,1	47,2	19,7				
čet	13.11.2008			11,4	13,2	50,1	24,6				
pet	14.11.2008			2,95	19,6	60,6	22,55				
pon	17.11.2008		69,4	0,3	10,7	40,7	11	1,3	13,4	5,5	24,5
tor	18.11.2008	1	77,8	0,86	19,8	45,6	20,66			6,2	25,0
sre	19.11.2008	2	63,4	2,23	34,6	40,1	36,83	1	15,4	5,0	24,9
čet	20.11.2008	3						0,5			
pet	21.11.2008	4	85,8	0,8	12,9	44,6	13,7	1,1	27	7,2	19,3
sob	22.11.2008	5	79,8	13,6	23,8	41,3	37,4	1,2	26,6	6,5	24,1
tor	25.11.2008	1									
pon	1.12.2008	7	142,4	1,2	14,8	40,8	16	1,52	15	11,3	37,7
tor	2.12.2008	8			8,7		8,7	3,1			
sre	3.12.2008	9		0,2	9,04		9,24	1,6			
čet	4.12.2008	10		0,24	17,4		17,64	1,7			
pet	5.12.2008	11		0,23	16,2		16,43	2			
pon	8.12.2008	14		0,032	8,47		8,502				

Priloga D: Fizikalno-kemijski in tehnološki parametri, izmerjeni v reaktorju DNI 1 enote B

dan	datum	zaporedni dan dodatka dezint. blata	obrati	pretok vode	Rvi	NH ₄ -N	NO ₃ -N	sKPK (1µm)
			rpm	L/h	L/h	mg/L	mg/L	mg/L
pon	20.10.2008		50	3	5,8			
tor	21.10.2008		70	4,3	8,1			
sre	22.10.2008		70	4,3	8,4			
čet	23.10.2008		60	3,6	6,8	0,74		
pet	24.10.2008		60	3,6	6,3	9,5		
sob	25.10.2008		60	3,6		45,6	0,71	99
pon	27.10.2008		60	3,57	6,41		20,5	112
tor	28.10.2008		60	3,92	7,37			
sre	29.10.2008		60	3,96	7,36		21	50,4
čet	30.10.2008		55	3,56	6,9			
pet	31.10.2008		55	3,49	6,77		14,9	35,8
sob	1.11.2008		55	3,49	6,8		0,43	257
tor	4.11.2008		55	3,4	4,4	42,0	4,24	
sre	5.11.2008		55	3,4	4,4	14,1	0,86	66
čet	6.11.2008		55	3,38	4,23	19,5	0,39	77
pet	7.11.2008		55	3,38	4	24,3	0,74	56,9
pon	10.11.2008		55	3,36	3,94	24,8	0,34	138
tor	11.11.2008		55	3,37	4,21	16,4	5,82	59,3
sre	12.11.2008		55	3,38	4,2	23,4	0,85	85,7
čet	13.11.2008		50	3,35	0,87	33,8	0,3	101
pet	14.11.2008		55	3,32	4,24	30	0,81	94,6
pon	17.11.2008		55	3,1	4	10,4	1,57	52,8
tor	18.11.2008	1	55	3,1	4	16,8	6,61	61,1
sre	19.11.2008	2	55	4,1	3,1	23,5	15,5	48,7
čet	20.11.2008	3						
pet	21.11.2008	4	55	3,1	4,2	14,7	0,7	80,5
sob	22.11.2008	5	55	3,6	4,3	38,2	6,2	57,2
pon	1.12.2008	7	55	3,4	3,9	24,3	0,66	91,7
tor	2.12.2008	8	55	3,4	3,9		2,42	
sre	3.12.2008	9	55	3,4	4,2	5,5	0,5	
čet	4.12.2008	10	55	3,4	4,3	7,7	8,04	
pet	5.12.2008	11	55	3,4	4,3	10,2	3,8	
pon	8.12.2008	14	55	3,4	4,3	2,14	5	

Priloga E: Meritve in izračuni parametrov za reaktor NI 3 in usedalnik v enoti B

dan	datum	zaporedni dan dodatka dezint. blata	mini B NI3					usedalnik V blata = 2,4 L			
			TSS (usedalnik)	NH ₄ -N	NO ₃ -N	sKPK (1 um)	sum NH ₄ +NO ₃	MLSS	TSS spodnji del	Produkcija blata	produkcija blata
			mgTSS/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	g/L	mg/L	g/dan	mgTSS/KPK elim.d
pon	20.10.2008		38,8							2,8	
tor	21.10.2008		41,7							4,3	
sre	22.10.2008		81,9							8,5	
čet	23.10.2008		68,8	0,6						5,9	
pet	24.10.2008			4,6							
sob	25.10.2008		107	10,4	10,3	73	20,7			9,2	27,8
pon	27.10.2008		100,6	7,9		39,7					
sre	29.10.2008		47,4	10,3		52,3					
pet	31.10.2008		54,2	36,4	22,5	36,8	58,9				
sob	1.11.2008		114,6	36,3	7,31	218	43,61				
tor	4.11.2008			24,9	13,8		38,7				
sre	5.11.2008			0,81	15,6	56,6	16,41				
čet	6.11.2008			0,75	19,3	48,7	20,05				
pet	7.11.2008			15,7	21,7	30,1	37,4				
pon	10.11.2008			1,45	19,4	50,7	20,85				
tor	11.11.2008			0,8	19	51,3	19,8				
sre	12.11.2008			1,48	17,7	50,1	19,18				
čet	13.11.2008			6,61	19,3	55,1	25,91				
pet	14.11.2008			10,5	15,1	75,7	25,6				
pon	17.11.2008		89	0,2	11,6	40,4	11,8	1	20,6	6,6	29,5
tor	18.11.2008	1	86,4	0,6	23	43,8	23,6	0,9		6,4	25,9
sre	19.11.2008	2	84,2	1,06	36,3	49,9	37,36	1,3	15,4	8,3	43,1
čet	20.11.2008	3						1,9			
pet	21.11.2008	4	160,2	0,6	12,8	53,1	13,4	1,7	28	11,9	32,6
sob	22.11.2008	5	118,6	13,8	23,8	43,1	37,6	2	36,2	10,2	38,2
pon	1.12.2008	7	262,6	10,8	11	54,3	21,8	2,74	144,8	21,4	75,0
tor	2.12.2008	8			8,7		8,7	6,8			
sre	3.12.2008	9		0,21	5,83		6,04	4,8			
čet	4.12.2008	10		0,32	16		16,32	8,7			
pet	5.12.2008	11		0,37	14,6		14,97	3,7			
pon	8.12.2008	14		0,07	9,68		9,75				

Priloga F: Vrednosti izračunov nitrifikacije v reaktorjih NI 2 in NI 3 enote A

dan	datum	zaporedni dan dodatka dezint. blata	HRT obe NI z Rvi	obremenitev NI		hitrost nitrifikacije	
			h	mgN/L.h	gN/m ² .d	mgN/L.h	gN/m ² .d
tor	4.11.2008		1,76	23,5		10,4	
sre	5.11.2008		1,72	8,2	0,8	7,8	0,7
čet	6.11.2008		1,73	9,6	0,9	9,3	0,9
pet	7.11.2008		1,73	22,5	2,2	14,5	1,4
sob	8.11.2008						
ned	9.11.2008						
pon	10.11.2008		1,74	6,5	0,6	6,2	0,6
tor	11.11.2008		1,73	10,4	1,0	9,8	0,9
pon	17.11.2008		1,74	6,0	0,6	5,8	0,6
tor	18.11.2008	1	1,74	9,5	0,9	9,0	0,9
sre	19.11.2008	2	1,76	14,4	1,4	13,1	1,3
pet	21.11.2008	4	1,72	9,0	0,9	8,5	0,8
sob	22.11.2008	5	1,74	21,6	2,1	13,8	1,3
pon	1.12.2008	7	1,81	8,9	0,9	8,2	0,8
tor	2.12.2008	8	1,80				
sre	3.12.2008	9	1,79	2,4	0,2	2,3	0,2
čet	4.12.2008	10	1,79	4,0	0,4	3,9	0,4
pet	5.12.2008	11	1,79	5,3	0,5	5,1	0,5
pon	8.12.2008	14	1,79	1,2	0,1	1,2	0,1

Priloga G: Vrednosti izračunov denitrifikacije v reaktorju DNI 1 enote A

dan	datum	zaporedni dan dodatka dezint. blata	HRT DNI z Rvi	NO ₃ vstop v DNI	obremenitev DNI		hitrost denitrifikacije		učinek denitrifikacije
			h	mg/L	mgN/L.h	gN/m ² .d	mgN/L.h	gN/m ² .d	%
tor	4.11.2008		1,3	8,4	6,3	0,6	3,9	0,4	62,3
sre	5.11.2008		1,3	8,2	6,1	0,6	5,5	0,5	90,3
čet	6.11.2008		1,4	8,0	5,8	0,6	5,3	0,5	91,3
pet	7.11.2008		1,0	9,8	7,0	0,7	6,3	0,6	89,8
pon	10.11.2008		1,4	5,5	3,8	0,4	3,5	0,3	90,5
tor	11.11.2008		1,4	10,9	8,0	0,8	3,7	0,4	46,6
pon	17.11.2008		1,5	6,3	4,3	0,4	3,7	0,4	86,6
tor	18.11.2008	1	1,5	11,5	7,9	0,8	4,7	0,4	59,1
sre	19.11.2008	2	1,4	19,8	13,7	1,3	3,7	0,4	26,7
pet	21.11.2008	4	1,4	7,3	5,1	0,5	4,7	0,4	90,5
sob	22.11.2008	5	1,3	13,5	10,3	1,0	5,3	0,5	51,2
pon	1.12.2008	7	1,4	8,4	5,9	0,6	5,5	0,5	92,2
tor	2.12.2008	8	1,4	5,1	3,6	0,3	1,1	0,1	30,4
sre	3.12.2008	9	1,4	5,3	3,9	0,4	1,1	0,1	28,8
čet	4.12.2008	10	1,4	10,0	7,4	0,7	0,5	0,1	7,3
pet	5.12.2008	11	1,4	9,3	6,9	0,7	2,4	0,2	35,3
pon	8.12.2008	14	1,4	5,0	3,7	0,4	0,2	0,02	4,5

Priloga H: Vrednosti izračunov nitrifikacije v reaktorjih NI 2 in NI 3 enote B

dan	datum	zaporedni dan dodatka dezint. blata	HRT obe NI	obremenitev NI		hitrost nitrifikacije	
			h	mgN/L.h	gN/m ² .d	mgN/L.h	gN/m ² .d
tor	4.11.2008		1,76	23,8		9,7	
sre	5.11.2008		1,72	8,2	0,8	7,8	0,7
čet	6.11.2008		1,73	11,3	1,1	10,8	1,0
pet	7.11.2008		1,73	14,0	1,3	5,0	
pon	10.11.2008		1,74	14,3	1,4	13,4	1,3
tor	11.11.2008		1,72	9,5	0,9	9,1	0,9
pon	17.11.2008		1,79	5,8	0,6	5,7	0,5
tor	18.11.2008	1	1,79	9,4	0,9	9,1	0,9
sre	19.11.2008	2	1,60	14,7	1,4	14,1	1,4
čet	20.11.2008	3					
pet	21.11.2008	4	1,81	8,1	0,8	7,8	0,7
sob	22.11.2008	5	1,70	22,5	2,2	14,4	1,4
pon	1.12.2008	7	1,78	13,6	1,3	7,6	0,7
tor	2.12.2008	8	1,78				
sre	3.12.2008	9	1,76	3,1	0,3	3,0	0,3
čet	4.12.2008	10	1,76	4,4	0,4	4,2	0,4
pet	5.12.2008	11	1,76	5,8	0,6	5,6	0,5
pon	8.12.2008	14	1,76	1,2	0,1	1,2	0,1

Priloga I: Vrednosti izračunov denitrifikacije v reaktorju DNI 1 enote A

dan	datum	zaporedni dan dodatka dezint. blata	HRT DNI z Rvi	NO ₃ vstop v DNI	obremenitev DNI		hitrost denitrifikacije		učinek DNI
			h	mg/L	mgN/L.h	gN/m ² .d	mgN/L.h	gN/m ² .d	%
tor	4.11.2008		1,3	7,9	5,9	0,6	2,7	0,3	46,1
sre	5.11.2008		1,3	8,9	6,7	0,6	6,0	0,6	90,3
čet	6.11.2008		1,4	10,8	7,9	0,8	7,6	0,7	96,4
pet	7.11.2008		1,4	11,9	8,4	0,8	7,9	0,8	93,8
pon	10.11.2008		1,4	10,6	7,4	0,7	7,2	0,7!	96,8
tor	11.11.2008		1,4	10,6	7,8	0,7	3,5	0,3	45,3
pon	17.11.2008		1,5	6,6	4,5	0,4	3,4	0,3	76,3
tor	18.11.2008	1	1,5	13,0	8,9	0,9	4,4	0,4	49,3
sre	19.11.2008	2	1,4	15,7	10,9	1,0	0,2		
pet	21.11.2008	4	1,4	7,4	5,2	0,5	4,7	0,5	90,6
sob	22.11.2008	5	1,3	13,0	9,9	1,0	5,2	0,5	52,5
pon	1.12.2008	7	1,4	6,0	4,2	0,4	3,7	0,4	88,9
tor	2.12.2008	8	1,4	4,7	3,3	0,3	1,6	0,2	49,0
sre	3.12.2008	9	1,4	3,3	2,4	0,2	2,1	0,2	84,9
čet	4.12.2008	10	1,4	9,0	6,7	0,6	0,7	0,1	10,9
pet	5.12.2008	11	1,4	8,2	6,1	0,6	3,3	0,3	53,9
pon	8.12.2008	14	1,4	5,5	4,1	0,4	0,4	0,04	9,0