

Napredno biološko uklanjanje u obradi otpadne vode

Koraj, Karlo

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:159:642334>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-20**



Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski studij Biotehnologija

Karlo Koraj

7024/BT

Napredno biološko uklanjanje fosfora u obradi otpadne vode

ZAVRŠNI RAD

Predmet: Tehnologija vode

Mentor: prof. dr. sc. Marin Matošić

Zagreb, 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski studij Biotehnologija
Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo
Laboratorij za tehnologiju vode
Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Biotehnologija

Napredno biološko uklanjanje u obradi otpadne vode

Karlo Koraj, 0058205929

Sažetak: Kako bi se uklonile organske tvari te nutrijenti (dušik i fosfor) iz otpadne vode najčešće se koristi biološka obrada aktivnim muljem. Poboľšano biološko uklanjanje fosfora (EBPR) mikrobní je proces za uklanjanje većih količina fosfora iz otpadne vode tako što se omogućí uvjeti za rast mikroorganizama koji nakupljaju fosfor (PAO) u obliku unutarstaničnih polifosfata. Za provođenje metabolizma PAO potrebna je izmjena anaerobnih i aerobnih uvjeta. U anaerobnoj fazi PAO asimiliraju masne kiseline, a u aerobnoj fosfate da bi se na kraju aerobne faze izbacio višak mulja s visokom koncentracijom polifosfata i na taj način se uklonio fosfor iz otpadne vode. Kako bi uklanjanje fosfora bilo što uspješnije potrebno je prilagoditi uvjete (pH, temperatura, izvor ugljika, starost mulja, koncentracija masnih kiselina u otpadnoj vodi i dr.) tijekom procesa koji favoriziraju PAO u odnosu na obíčne heterotrofne bakterije te mikroorganizme koji također anaerobno asimiliraju masne kiseline, ali bez nakupljanja polifosfata. Razvijeno je mnogo konfiguracija EBPR sustava od kojih neki omogućuju uklanjanje samo fosfora iz otpadne vode, a neki istovremeno uklanjanje fosfora i dušika.

Ključne riječi: EBPR, PAO, GAO, Wastewater Treatment

Rad sadrži: 30 stranica, 8 slika, 34 literaturna navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: prof.dr.sc. Marin Matošić

Pomoć pri izradi: mag. ing. Vlado Crnek

Datum obrane: 8.9.2017.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Bachelor thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
University undergraduate study Biotechnology

Department of Food Engineering
Laboratory for Water Technology

Scientific area: Biotechnical Sciences
Scientific field: Biotechnology

Enhanced Biological Phosphorus Removal in Wastewater Treatment

Karlo Koraj, 0058205929

Abstract: Biological treatment with activated sludge is the most used technology to remove organic matter and nutrients (nitrogen and phosphorus) from wastewaters. Enhanced biological phosphorus removal (EBPR) is microbial process for removing larger quantities of phosphorus from wastewaters by setting conditions for growth of microorganisms that accumulate phosphorus (PAO) in the form of intracellular polyphosphates. To activate PAO metabolism, it is necessary to cycle activated sludge between anaerobic and aerobic conditions. In anaerobic phase PAO assimilate fatty acids and in aerobic phase PAO take up phosphorus. At the end of the aerobic phase, sludge excess with high concentration of polyphosphates is removed from the process and that way phosphorus is removed from wastewaters. In order to remove phosphorus successfully, it is necessary to optimize conditions (pH, temperature, sludge age, concentration of fatty acids in wastewater, etc.) during the process that favor PAO over the ordinary heterotrophic bacteria and microorganisms that also assimilate fatty acids, but without the accumulation of polyphosphates. Many EBPR systems have been developed, some of which remove only phosphorus from wastewaters and others are capable of simultaneous nitrogen and phosphorus removal.

Keywords: EBPR, PAO, GAO, obrada otpadne vode

Thesis contains: 30 pages, 8 figures, 34 references

Original in: Croatian

Thesis is in printed and electronic form deposited in the library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: PhD Marin Matošić, Full Professor

Technical support and assistance: Vlado Crnek, mag. ing.

Defence date: 8th September 2017

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Biološka obrada otpadnih voda	3
2.2. Biološko uklanjanje dušika	6
2.2.1. Nitrifikacija	7
2.2.2. Denitrifikacija	8
2.3. Poboljšano biološko uklanjanje fosfora	10
2.3.1. Metabolizam PAO	11
2.3.2. Metabolizam GAO	13
2.3.3. Kompeticija između mikroorganizama u aktivnom mulju	14
2.3.4. Utjecaj kisika i nitrata na EBPR	15
2.3.5. Utjecaj temperature na EBPR	16
2.3.6. Utjecaj kationa na EBPR	16
2.3.7. Utjecaj pH na EBPR	16
2.3.8. Utjecaj supstrata na EBPR	17
2.3.9. Utjecaj SRT-a na EBPR	18
2.3.10. Optimizacija i razvoj konfiguracija EBPR sustava	18
2.4. SBR uređaj	23
3. ZAKLJUČAK	27
4. POPIS LITERATURE	28

1. UVOD

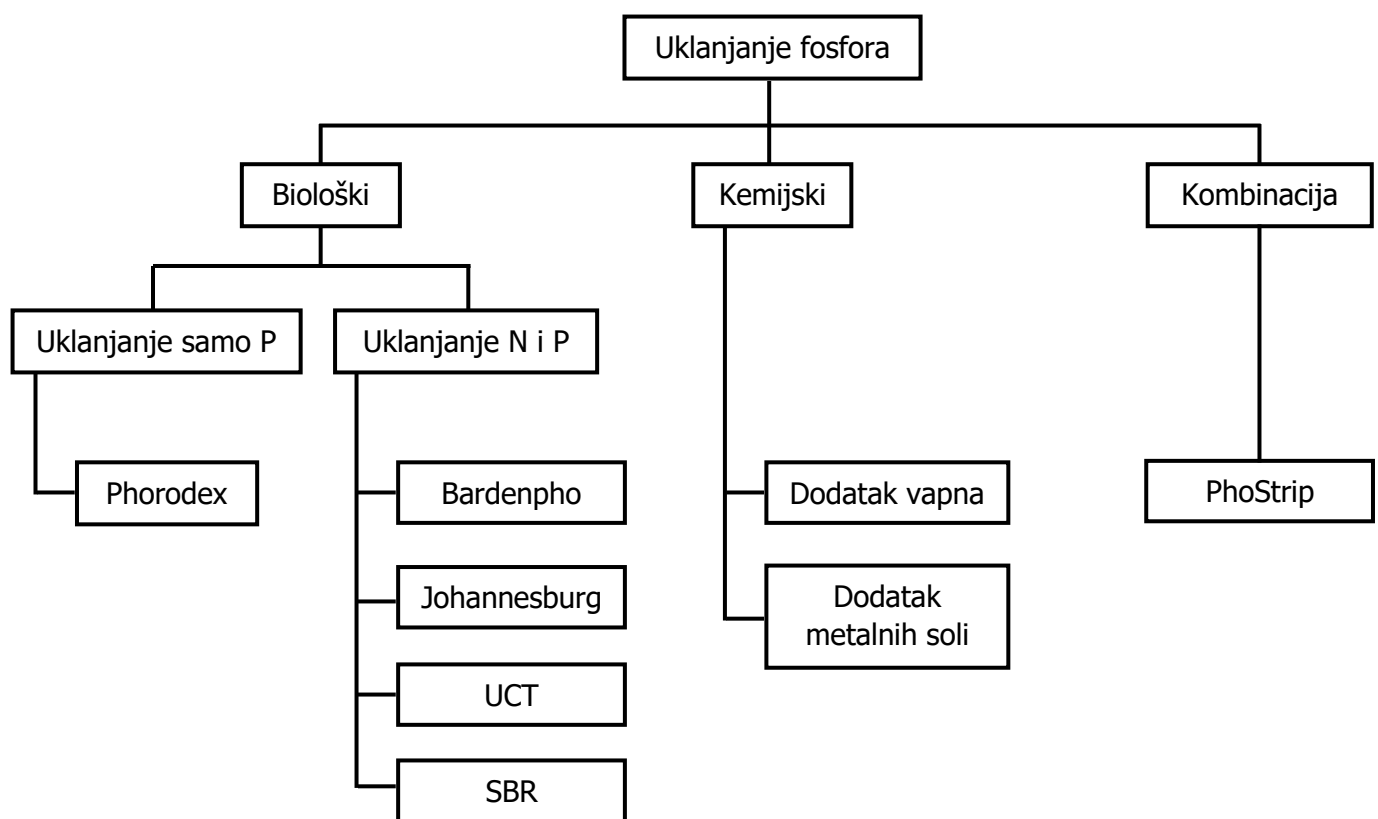
Prisutnost nutrijenata, posebice dušika i fosfora, u otpadnim vodama koje se ispuštaju u okoliš mogu imati negativno djelovanje na prirodne ekosustave. Takve vode mogu dovesti do eutrofikacije u površinskim vodama pri čemu dolazi do rasta algi koje troše sav raspoloživ otopljeni kisik. To može dovesti do pomora riba te promjene u prirodno prisutnoj flori i fauni. Iako se nekad mislilo da na rast algi podjednako utječu fosfor i dušik, Schindler (2006) je otkrio da je fosfor limitirajući faktor i da je njegovo uklanjanje iz otpadne vode ključan postupak u sprječavanju cvjetanja algi. Uklanjanje fosfora iz otpadne vode može se postići na razne načine kao što je prikazano na slici 1.

Kemijske metode se temelje na taloženju fosfata kemijskim sredstvima kao što su metalne soli ili vapno. Metalne soli koje se najčešće koriste su željezove soli (FeCl_3 , FeCl_2 i FeSO_4) i aluminijeve soli ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) pri čemu nastaje teško topivi FePO_4 , odnosno AlPO_4 . Osim toga koriste se i kalcijeve soli i to u obliku živog (CaO) ili gašenog vapna ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Kemijske metode mogu se samostalno koristiti za uklanjanje fosfora iz otpadne vode, međutim zbog potrebe za velikim količinama kemikalija to je ekonomski neisplativo. Kako bi se postigle željene vrijednosti fosfora u pročišćenoj vodi, kemijske metode su dobar dodatak nakon biološkog uklanjanja fosfora.

U praksi sve veću primjenu imaju biološki načini uklanjanja fosfora pomoću aktivnog mulja. Posebno uspješan način za biološko uklanjanje fosfora naziva se EBPR (eng. Enhanced Biological Phosphorus Removal). Poboljšano biološko uklanjanje fosfora isplativ je i ekološki prihvatljiv postupak za uklanjanje fosfora u sustavima s aktivnim muljem. Mikroorganizmi odgovorni za EBPR nazivaju se fosfat akumulirajući organizmi ili PAO (eng. Phosphate Accumulating Organisms). U EBPR sustavima aktivni mulj obogaćen s PAO uklanja više fosfora nego što mu je potrebno za normalno odvijanje metabolizma, odnosno za rast i razmnožavanje tako što nakuplja intracelularne polifosfate u granule volutina. Kako bi se omogućio EBPR potrebno je zadovoljiti određene uvjete tijekom procesa obrade otpadne vode zbog specifičnog metabolizma PAO. Potrebna je izmjena anaerobnih i aerobnih uvjeta kako bi PAO mogao provoditi svoj metabolizam i uklanjati fosfor. U anaerobnim uvjetima PAO cijepa veze u unutarstaničnim polifosfatima kako bi osigurao energiju za unošenje organskog ugljika pri čemu nastali ortofosfat izlazi iz stanica u okolinu. Zatim u aerobnim uvjetima unosi puno veće količine fosfata i izbacivanjem viška mulja na kraju aerobne faze uklanja se dio fosfora iz otpadne vode. Postoje različite konfiguracije sustava za poboljšano

biološko uklanjanje fosfora, no svima je zajedničko da imaju anaerobnu zonu nakon koje slijedi aerobna/anoksična. U EBPR sustavima uz uklanjanje fosfora može se postići i djelomično uklanjanje dušika kao što će biti detaljnije objašnjeno u teorijskom dijelu.

Problem koji se može javiti kod EBPR-a je pojava bakterija koje konkuriraju PAO za supstrat u anaerobnim uvjetima i na taj način smanjuju udio PAO u aktivnom mulju, a time i uspješnost uklanjanja fosfora. Te bakterije su poznate pod nazivom glikogen akumulirajući organizmi ili GAO (eng. Glycogen Accumulating Organisms). Važno je optimizirati uvjete u sustavu za obradu vode kako bi aktivni mulj sadržavao što veći udio PAO.

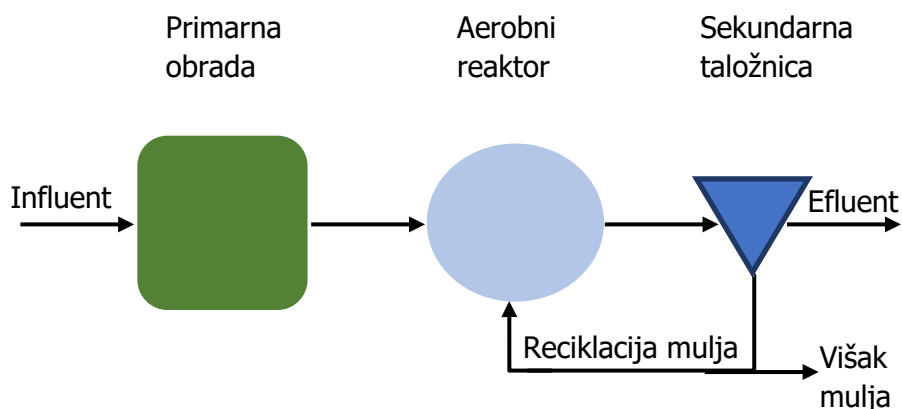


Slika 1. Pregled procesa za uklanjanje fosfora

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Biološka obrada otpadnih voda

Za obradu otpadnih voda ključno je bilo otkriće aktivnog mulja na početku 20. stoljeća. Otkriveno je da aktivni mulj u aeriranim uvjetima uklanja organske tvari iz otpadne vode pri čemu se povećava njegova masa. Aktivni mulj je definiran kao mješovita mikrobnna kultura mikroorganizama koja razgrađuje i koristi otopljene sastojke iz otpadne vode kao hranjivi supstrat. Ista tehnologija je do danas ostala najčešće korištena tehnologija za obradu otpadnih voda na svijetu zbog svoje niske cijene i učinkovitosti. Jednostavan prikaz biološke obrade otpadne vode prikazan je na slici 2.



Slika 2. Jednostavna shema obrade otpadne vode

U klasičnoj obradi, primarna fizikalna obrada uključuje odstranjivanje zrnatih, pahuljastih i drugih čestica veće gustoće koje se talože, kao i čestica manje gustoće koje isplivavaju na površinu. Kao dio sustava primarne obrade može se koristiti pjeskolov u kojem se odstranjuju zrnate čestice (pijesak i šljunak), mastolov u kojem se odstranjuju plivajuće čestice (masti i ulja) te primarna taložnica u kojoj se uklanjaju suspendirane čestice pod nazivom primarni mulj. Rezultat primarne obrade je smanjenje ukupnog organskog onečišćenja za 30-50 % (Glancer-Šoljan i sur., 2001)

Prije primarne obrade može se provesti i prethodna obrada u kojoj se iz otpadne vode uklanjaju grube nečistoće pomoću rešetaka ili sita nakon čega slijedi proces izjednačavanja. Izjednačavanje ili egalizacija otpadne vode omogućuje razrjeđenje toksičnih sastojaka te izjednačavanje pH vrijednosti.

Nakon primarne obrade slijedi sekundarna ili biološka obrada koja obuhvaća biološke postupke u kojima se djelovanjem mikroorganizama razgrađuju otopljeni sastojci u otpadnoj vodi kao što su organski sastojci (izvor ugljika i energije), anorganski sastojci (izvor dušika i fosfora) te ostatak koloidnih čestica zaostalih nakon prethodne i primarne obrade. Za uklanjanje otopljenih sastojaka primjenjuju se biološki aerobni i anaerobni postupci. Organizmi koji troše otopljene sastojke iz otpadne vode kao hranjivog supstrata djeluju kao mješovite mikrobne zajednice u kojima prevladavaju bakterije, kvasci, alge, protozoe i metazoe (Glancer-Šoljan i sur., 2001). Svi mikroorganizmi zajedno sa suspendiranim česticama tvore flokule na temelju različitih naboja pri čemu nastaje aktivni mulj.

U aerobnoj obradi otpadnih voda mikroorganizmi u aktivnom mulju najčešće su obični heterotrofni organizmi ili OHO (eng. Ordinary Heterotrophic Organisms). Oni koriste otopljene organske sastojke kao izvor energije i ugljika te anorganske sastojke kao izvor fosfora i dušika za svoj rast i razmnožavanje. Uklanjanje organskih tvari uključuje anaboličke procese u kojem OHO dobivaju ugljik za rast stanica iz organske tvari prisutne u otpadnoj vodi. Također, uključuje i kataboličke procese u kojima se odvijaju oksidacijsko-redukcijske reakcije pri čemu dolazi do prijenosa elektrona iz organske tvari na kisik čime se dobiva energija potrebna za sintezu stanica. Kisik je potreban za respiraciju kao akceptor elektrona, a aerobni uvjeti se postižu prozračivanjem bioaeracijskog bazena ili reaktora.

Zbog prilično raznolike mješavine biološki razgradivih i nerazgradivih organskih spojeva, KPK se najčešće koristi za procjenu njihove ukupne koncentracije. KPK je ukupna količina kisika koja se potroši na razgradnju organske tvari, a ekvivalentna je koncentraciji. Potreban omjer nutrijenata za provođenje metabolizma OHO iznosi KPK:N:P jednako 100:5:1 (Tchobanoglous i sur., 2003).

Organske tvari mogu se uspješno ukloniti u aerobnoj obradi otpadne vode. Međutim, uklanjanje organskih tvari može se postići i u sustavima s aktivnim muljem koji provode biološko uklanjanje nutrijenata (fosfora i dušika). Na primjer, denitrificirajući mikroorganizmi koriste biološki razgradive organske tvari za potrebe denitrifikacije koristeći nitrat ili nitrit kao akceptor elektrona. Isto tako, kod EBPR biomasa PAO u anaerobnim uvjetima apsorbira

hlapive masne kiseline (VFA – eng. Volatile Fatty Acids) kao što su acetat i propionat iz otpadne vode.

Kako bi se odvojila pročišćena voda od aktivnog mulja najčešće se koristi sekundarna taložnica u kojoj se aktivni mulj taloži u obliku flokula uslijed djelovanja gravitacije. Uspješnost obrade otpadne vode ovisi o procesu flokulacije aktivnog mulja u sekundarnoj taložnici. Potrebno je održavati uvjete tijekom procesa koji onemogućavaju pojavu nitastih bakterija zato što one značajno otežavaju taloženje mulja. Osim sekundarne taložnice, za razdvajanje pročišćene vode od aktivnog mulja mogu se koristiti i membranski sustavi. Dio istaloženog mulja vraća se u bioreaktor, a višak priraslog mulja se odvodi iz procesa. Kao produkti biološke obrade vode su pročišćena voda te višak mulja. Dobivena pročišćena voda se najčešće vraća u površinske vode kao što su jezera, rijeke ili more.

Kako ne bi došlo do eutrofikacije u prirodi, otpadna voda se mora pročistiti do određene razine što je regulirano Pravilnikom o graničnim vrijednostima otpadnih voda. U tablici 1 prikazane su vrijednosti onečišćujućih pokazatelja ispod kojih se mora otpadna voda obraditi u određenom stupnju pročišćavanja. Prema istom Pravilniku drugi stupanj pročišćavanja definiran je kao obrada komunalnih otpadnih voda postupkom koji općenito obuhvaća biološku obradu sa sekundarnim taloženjem, dok je treći stupanj pročišćavanja stroža obrada komunalnih otpadnih voda postupkom kojim se uz drugi stupanj pročišćavanja postižu zahtjevi za fosfor, dušik i druge onečišćujuće tvari (Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, 2016).

Tablica 1. Granične vrijednosti emisija komunalnih otpadnih voda pročišćenih na uređajima (Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, 2016)

STUPANJ PROČIŠĆAVANJA	POKAZATELJI	GRANIČNA VRIJEDNOST	NAJMANJI POSTOTAK SMANJENJA OPTEREĆENJA
Drugi stupanj	Suspendirane tvari	35 mg/L	90
	KPK	125 mg O ₂ /L	75
Treći stupanj	Ukupni fosfor	2 mg P/L (10 000-100 000 ES)	80
		1 mg P/L (veće od 100 000 ES)	
Treći stupanj	Ukupni dušik	15 mg N/L (10 000-100 000 ES)	70
		10 mg N/L (veće od 100 000 ES)	

Obrada i trajno zbrinjavanje viška mulja glavni je problem na uređajima za pročišćavanje otpadne vode. Mulj je potrebno dodatno obraditi i zbrinuti na način koji ne predstavlja opasnost po okoliš. Stabilizacija mulja je proces smanjenja udjela organskih tvari i patogena u aktivnom mulju te općenito smanjenje samog volumena mulja. Mulj se može stabilizirati na razne načine među kojima su najčešći biološka stabilizacija (aerobna ili anaerobna digestija), spaljivanje i kompostiranje. Za provođenje kompostiranja mulj mora biti određenog sastava (bez teških metala i drugih toksičnih tvari) kako bi se dobiveni kompost mogao koristiti u poljoprivredne svrhe. Anaerobna digestija se temelji na pretvorbi organskih spojeva u CO₂ i metan koji čine visokovrijedan produkt – bioplin. Spaljivanjem mulja dolazi do isparavanja vode iz aktivnog mulja te dolazi do oksidacije organskih tvari pa je konačan produkt pepeo. Osim toga, dobiva se i toplinska energija koja se može iskoristiti. Nakon stabilizacije, mulj se može koristiti u poljoprivredne svrhe (kompost) ili se može odlagati na za to prikladna područja.

2.2. Biološko uklanjanje dušika

Potreba za uklanjanjem dušika iz otpadnih voda proizlazi iz njegovog potencijalnog učinka na život u vodi u prijemnim vodama kao slobodnog amonijaka (NH₃), njegovog učinka na dušičnu potrošnju kisika i njegovu ulogu kao nutrijenta u pospješivanju eutrofikacije, naročito u morskim sredinama (Tchobanoglous i sur., 2003). Dušik je u otpadnim vodama najčešće prisutan u svom reduciranom obliku kao amonij (NH₄). Kod koncentracija amonija nižih od 5 g/L, što je gotovo uvijek slučaj kod komunalnih otpadnih voda i većine industrijskih otpadnih voda, preferira se biološko uklanjanje dušika zbog nižih operativnih troškova u usporedbi s fizikalno-kemijskim metodama.

Biološko uklanjanje dušika podijeljeno je na dva mikrobna procesa koja se nazivaju nitrifikacija i denitrifikacija. Nitrifikacija je proces pretvorbe amonija u nitrat preko nitrita u aerobnim uvjetima, a denitrifikacija je prevođenje nitrata do plinovitog dušika u anoksičnim uvjetima.

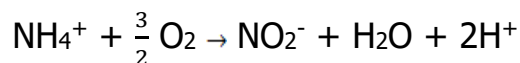
2.2.1. Nitrifikacija

Nitrifikacija je biološki postupak u kojem aerobni autotrofi (najzastupljenije su bakterije), kao mješovita mikrobna zajednica u obliku aktivnog mulja upotrebljavaju otopljene anorganske spojeve i to ugljikov dioksid i amonijak kao izvor ugljika i energije iz otpadne vode. Nitrifikacija je izrazito aeroban proces pa je potrebna snažna aeracija. Oksidacijom amonijaka kao osnovnog sastojka s dušikom u otpadnoj vodi nastaje nitrit i nitrat koji se nakupljaju u vodi. Povećanoj koncentraciji amonijaka u pročišćenoj vodi doprinosi i amonijak nastao hidrolizom složenih organskih sastojaka kao što su proteini ili aminokiseline otopljenih u vodi ili amonijak nastao endogenom respiracijom mikrobne biomase. Nitrifikacija je preduvjet za denitrifikaciju jer bez nje biološko uklanjanje dušika ne bi bilo moguće.

Proces nitrifikacije provodi se u dva oksidacijska koraka (Henze i sur., 2008):

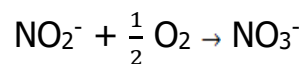
1. Nitritacija

Bakterije koje sudjeluju u procesu nitritacije su amonijak oksidirajuće vrste iz rodova *Nitrosomonas* sp., *Nitrosococcus* sp., *Nitrosolobus* sp. i *Nitrosovibrio* sp. One provode oksidaciju amonijaka u nitrit prema sljedećoj kemijskoj jednačini:



2. Nitratacija

Nitrataciju provode nitrit oksidirajuće vrste kao što su bakterije iz rodova *Nitrobacter* sp., *Nitrococcus* sp., *Nitrospina* sp. i *Nitrosovibrio* sp. Njihova uloga u procesu nitrifikacije je oksidacija nitrita u nitrat prema sljedećoj reakciji:



Potpuna nitrifikacija pomoću Nitroso- i Nitro- bakterija poprima sljedeći oblik:



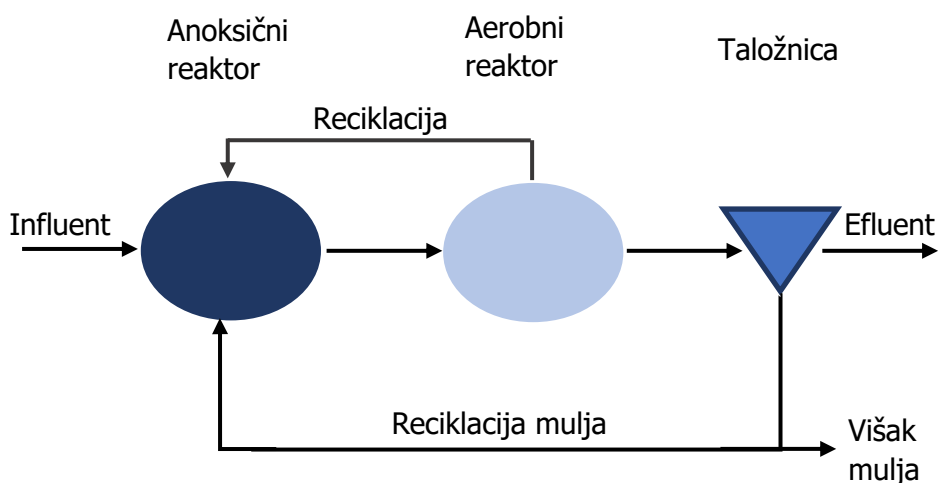
2.2.2. Denitrifikacija

Za uklanjanje nitrita i nitrata iz otpadne vode koristi se dodatni biološki proces koji se naziva denitrifikacija. To je proces u kojem se odvija redukcija nitrata ili nitrita do plinovitog oksida (NO ili N₂O) i zatim do plinovitog dušika koji izlazi iz pročišćene vode u plinovitom obliku u atmosferu.

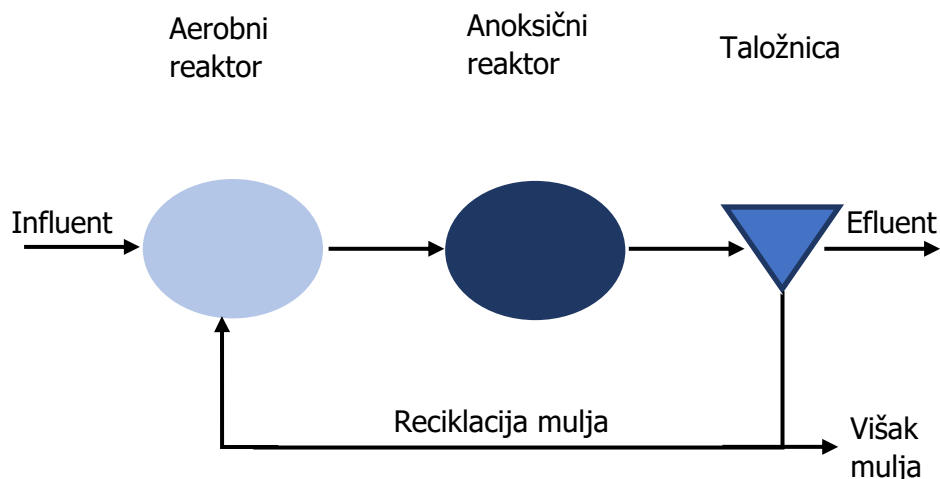
Redukcija nitrata do plinovitog dušika odvija se u nekoliko koraka prema sljedećoj kemijskoj jednažbi:



Denitrifikaciju provode fakultativno anaerobni ili anaerobni organizmi. Proces denitrifikacije provodi se u anoksičnim uvjetima u kojima u vodi nema otopljenog kisika ili je kisik prisutan u vrlo niskim koncentracijama, a prisutni su nitriti i nitrati. U tom procesu nitrat je oksidirajući sastojak za čije je prevođenje u plinoviti dušik potreban donor elektrona. Kao donor elektrona mogu poslužiti razni organski sastojci u otpadnoj vodi. Prema tome, istovremeno s redukcijom nitrata i nitrita odvija se i oksidacija organskih sastojaka čime se otpadnoj vodi snižava KPK-vrijednost.



a) Shema nitrifikacije s pre-denitrifikacijom



b) Shema nitrifikacije s post-denitrifikacijom

Slika 3. Osnovne sheme procesa za uklanjanje dušika

Na slici 3 prikazani su načini na koji se može ukloniti dušik iz otpadne vode. Nitrifikacija se uvijek provodi u aerobnom reaktoru zato što je za proces oksidacije amonijaka u nitrat potreban kisik. Kako bi uklanjanje dušika iz otpadne vode bilo potpuno, potrebno je provesti i proces denitrifikacije. Za denitrifikaciju su potrebni uvjeti bez otopljenog kisika, ali uz prisutstvo nitrata i nitrita, odnosno potrebni su anoksični uvjeti. Sustavi mogu biti izvedeni tako da se denitrifikacija provodi prije ili nakon nitrifikacije. U sustavu koji provodi naknadnu denitrifikaciju potrebno je dodavati vanjski izvor ugljika u anoksični reaktor kako bi se mogla provoditi redukcija nitrata što povećava troškove uklanjanja dušika iz otpadne vode. Zbog toga veću primjenu imaju sustavi s pre-denitrifikacijom u kojem se koriste organski sastojci iz otpadne vode kao izvor ugljika za redukciju nitrata. U ovom sustavu dolazi do povrata dijela sadržaja, koji ne sadrži amonijak, ali sadrži nitrata i nitrite, iz aerobnog reaktora u anoksični. U anoksičnom reaktoru se nitrati i nitriti reduciraju do plinovitog dušika koji odlazi u atmosferu.

2.3. Poboljšano biološko uklanjanje fosfora

Poboljšano biološko uklanjanje fosfora mikrobnim je procesom za uklanjanje većih količina fosfora iz otpadne vode tako što PAO nakuplja fosfate u obliku polifosfata u granule vnutina unutar stanica. Na taj način se uklanja znatno više fosfora nego što se uklanja s potpuno aerobnim muljem kojem fosfor služi samo za rast biomase. Pošto ovaj proces ima visoku učinkovitost uklanjanja P, manju proizvodnju mulja, niže operativne troškove te potencijalni povrat fosfora široko je rasprostranjen u sustavima za obradu otpadne vode. Izbacivanje aktivnog mulja obogaćenog s PAO iz bioreaktora dovodi do uklanjanja fosfora iz otpadne vode. PAO ima potencijalnu sposobnost vezanja 0,38 mgP/mgVSS, dok s druge strane OHO imaju sposobnost vezanja samo 0,03 mgP/mgVSS (Wentzel i sur., 2008). Međutim, u praksi se koncentracija fosfora u mulju obogaćenom s PAO kreće između 0,06 i 0,15 mgP/mgVSS. To je zato što u sustavima EBPR biomasa PAO koegzistira s OHO i GAO pa količina uklonjenog fosfora ovisi o samom udjelu PAO u aktivnom mulju. U EBPR-u se favorizira PAO s obzirom na OHO na način da mulj kruži između aerobne i anaerobne/anoksične faze (Barnard, 1975). Cilj dizajniranja postrojenja za EBPR je povećati koncentraciju PAO u mulju s obzirom na OHO i GAO i na taj način će sam EBPR biti efikasniji i ukloniti će se više fosfora. Na odnos PAO i OHO u aktivnom mulju velikim dijelom utječe i sastav otpadne vode, odnosno sastav biorazgradivog KPK kojeg može koristiti svaka vrsta mikroorganizama. Što više KPK potroši biomasa PAO to će više PAO narasti pa će efikasnost EBPR-a biti veća. U dobro postavljenim postrojenjima PAO može činiti oko 40% aktivne biomase (Wentzel i sur., 2008). Postoji više izvedbi EBPR procesa od kojih neki služe samo za uklanjanje KPK i P iz otpadne vode. Međutim, postoje razvijeni procesi i za istovremeno uklanjanje KPK, N i P o čemu će više riječi biti u nastavku.

Polifosfate mogu nakupljati razne vrste bakterija, no većina tih bakterija stvara rezerve fosfora u relativno malim količinama. Samo mali broj bakterija ima sposobnost korištenja energije spremljene u polifosfatima kako bi u anaerobnim uvjetima unosile VFA i skladištile ih u obliku PHA. Takva vrsta bakterija je poznata pod nazivom polifosfat akumulirajući organizmi ili fosfat akumulirajući organizmi (PAO). Iako još uvijek nije izoliran fosfat akumulirajući organizam, molekularnim tehnikama otkriveno je da *Candidatus Accumulibacter phosphatis* iz roda *Rhodocyclus* pokazuje metabolizam PAO (Bond i sur., 1999). Također, otkriveno je da postoje 2 osnovna soja *Accumulibacter* poznata kao PAO I i PAO II među kojima postoje određene razlike.

2.3.1. Metabolizam PAO

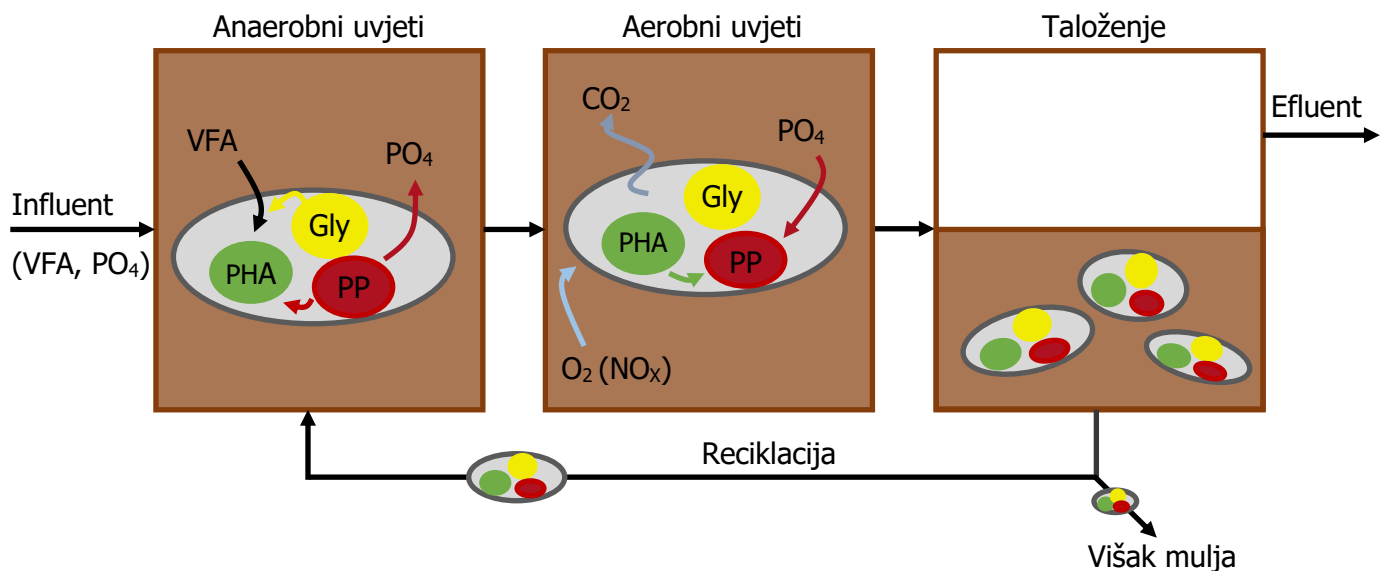
U anaerobnoj fazi, za razliku od mnogih drugih mikroorganizama, PAO ima sposobnost korištenja lako razgradive organske tvari kao što su masne kiseline poput acetata (HAc) i propionata (HPr) te njihovog intracelularnog nakupljanja u obliku poli- β -hidroksialkanoata koji se skraćeno nazivaju PHA (Wentzel i sur., 1985). Ovisno o tipu izvora ugljika i njegovom stupnju reduckije, mogu se javiti različiti oblici PHA kao što su poli- β -hidroksibutirat (PHB), poli- β -hidroksivalerat (PHV), poli- β -hidroksi-2-metilvalerat (PH2MV) i poli- β -hidroksi-2-metilbutirat (PH2MB). Ovakav specifičan metabolizam im daje kompetitivnu prednost ispred organizama koji nemaju sposobnost nakupljanja organske materije u anaerobnoj fazi. Za nakupljanje masnih kiselina u obliku poli- β -hidroksialkanoata potrebna je energija i redukcijski potencijal za što se koriste dva unutarstanična polimera koji sudjeluju u metabolizmu PAO, a to su polifosfat i glikogen. Energija se najvećim dijelom dobiva cijepanjem veza u polifosfatima pri čemu nastaje ADP iz AMP-a. Zatim enzim fosfokinaza prevodi dvije molekule ADP-a u jednu molekulu AMP i jednu molekulu ATP. Kad se ATP potroši dolazi do ispuštanja ortofosfata iz stanice. Za dobivanje redukcijskog potencijala i dodatne energije predloženi su različiti metabolički putevi kao što je glikoliza intracelularnog glikogena (Smolders i sur., 1994) i Krebsov ciklus (Wentzel i sur., 1985.) te njihova kombinacija. Na taj način anaerobna apsorpcija masnih kiselina od strane PAO dovodi do nakupljanja PHA, a istovremeno dolazi i do hidrolize polifosfata i glikogena.

Kasnije, u aerobnoj ili anoksičnoj fazi PAO koristi anaerobno pohranjen PHA kao izvor ugljika i energije za održavanje stanica, njihov rast te sintezu glikogena i polifosfata. Zbog takvog metabolizma, PAO u anaerobnim uvjetima ima prednost pred ostalim mikrobnim populacijama kao što su OHO koji u aerobnim uvjetima brže prigrabe organske tvari za rast od PAO. U aerobnim uvjetima fosfor je unesen iz otpadne vode u stanice PAO i sintetiziran u polifosfate koji se pohranjuje u granulama volutina. Shematski prikaz metabolizma PAO prikazan je na slici 4. Već je spomenuto da anaerobnom hidrolizom polifosfata dolazi do ispuštanja ortofosfata (PO_4) u tekući dio suspenzije što dovodi do povećanja koncentracije fosfora u anaerobnoj fazi. Kada PAO dođe u aerobnu fazu koristi pohranjeni PHA u anaerobnoj fazi kao izvor energije i ugljika pri čemu koristi kisik kao akceptor elektrona u staničnom disanju. Dobivena energija u ovom procesu koristi se za apsorpciju veće količine PO_4 od količine ispuštene u anaerobnoj fazi. PHA se koristi u aerobnoj fazi i za obnovu unutarstanične zalihe glikogena, rast biomase te zadovoljavanje energetske potrebe PAO za aerobni metabolizam (Smolders i sur., 1994). Zbog rasta biomase PAO te nakupljanja fosfora unutar stanica, aerobni unos fosfora u stanicu je veći od anaerobnog ispuštanja fosfora što

dovodi do uklanjanja fosfora iz otpadne vode. Uklanjanje fosfora iz otpadne vode postiže se izdvajanjem aktivnog mulja na kraju aerobne faze kad mulj sadrži visoku koncentraciju fosfora, odnosno polifosfata.

Metabolizam PAO dovodi do dva osnovna preduvjeta kako bi EBPR bio moguć. To su:

1. Zona s anaerobnim uvjetima nakon koje slijedi zona s aerobnim (anoksičnim) uvjetima
2. Postojanje VFA u anaerobnom reaktoru (VFA može biti u influentu ili ga se može proizvesti u nekom anaerobnom fermentoru (npr. pri anaerobnoj digestiji mulja))



Slika 4. Shematski prikaz metabolizma PAO u uređaju za obradu otpadnih voda

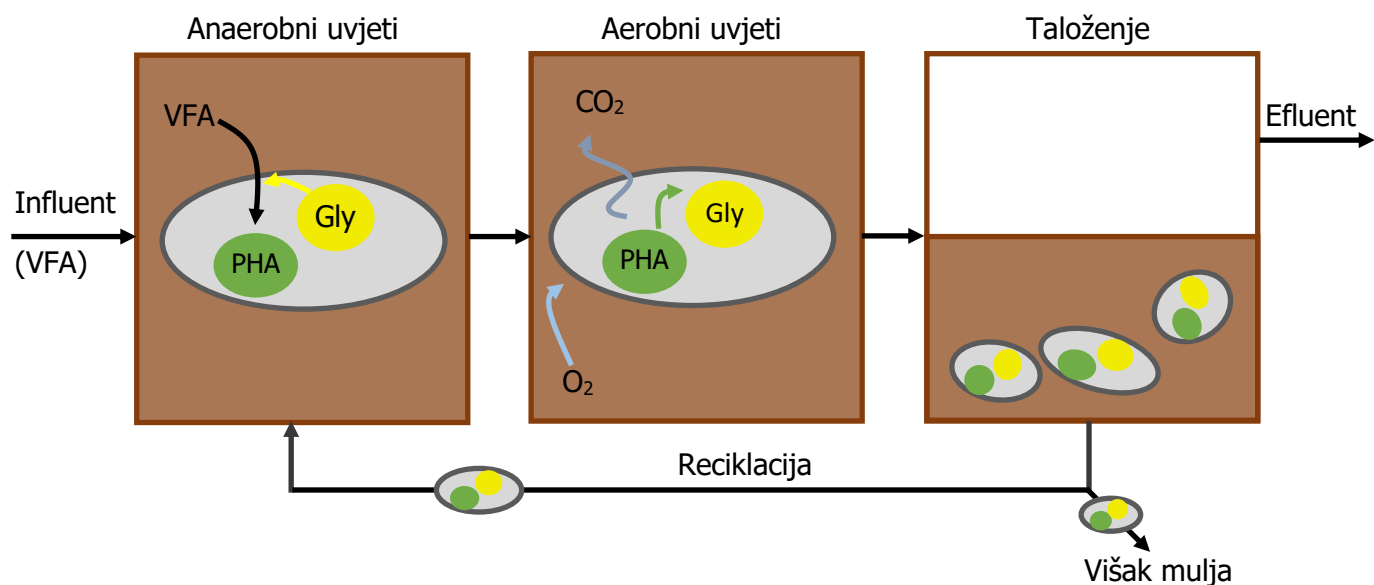
Kao posebna vrsta PAO mogu se smatrati denitrificirajući fosfat akumulirajući organizmi ili DPAO (eng. Denitrifying Phosphate Accumulating Organisms). DPAO se razlikuje od običnih PAO po tome što, uz kisik, mogu koristiti i nitrate i nitrite kao elektron akceptore. Ta sposobnost im omogućuje da provode denitrifikaciju u anoksičnim uvjetima, odnosno omogućuje istovremeno uklanjanje i dušika i fosfora iz otpadne vode. Iako imaju slabiju sposobnost uklanjanja fosfora iz otpadne vode, ekonomski su isplativi za provođenje EBPR procesa zato što zahtijevaju manje aeracije i manje ugljika kao izvora energije.

2.3.2. Metabolizam GAO

PAO ima veliku kompetitivnu prednost ispred OHO kada mulj kruži kroz aerobnu i anaerobnu fazu. Međutim, GAO ili glikogen akumulirajući organizmi imaju sposobnost rasta i razmnožavanja u takvim uvjetima. Glikogen akumulirajući organizmi imaju prividno sličan metabolizam kao i PAO samo što polifosfati nisu uključeni u njihov metabolizam zbog čega ne doprinose uklanjanju fosfora (Mino i sur., 1998). GAO se oslanjaju isključivo na svoj unutarstanično pohranjen glikogen kao izvor energije i redukcijskog potencijala koji omogućuju nakupljanje masnih kiselina kao PHA bez ikakvog doprinosa polifosfata. Njihova prisutnost povezuje se sa smanjenom učinkovitosti sustava EBPR zato što GAO ne pridonosi uklanjanju fosfora iz otpadne vode već se nadmeću s PAO za hranjivi supstrat u anaerobnim uvjetima.

U anaerobnoj fazi, kao i PAO, GAO nakuplja masne kiseline i prevodi ih u PHA. Međutim, energija potrebna za taj proces, za razliku od PAO, dobivena je razgradnjom glikogena. Zbog toga GAO troši puno više glikogena od PAO. Za dobivanje redukcijskog potencijala najvećim dijelom služi glikoliza intracelularno pohranjenog glikogena, ali djelomično doprinosi i Krebsov ciklus (Zeng i sur., 2003). Jedna od posljedica korištenja glikogena za dobivanje energije je i veća proizvodnja reducensa. U aerobnim uvjetima, GAO koristi pohranjeni PHA kao izvor ugljika i energije slično kao i PAO za održavanje, rast i sintezu glikogena. Međutim, razlika je u tome da nema sinteze intracelularnog polifosfata.

GAO bakterije, isto kao i PAO, još uvijek nisu uspješno izolirane, no poznato je da *Candidatus Competibacter phosphatis* i *Defluviicoccus vanus* imaju metabolizam GAO. Također, poznato je da neki podsojevi PAO mogu u određenim uvjetima pokazivati metabolizam GAO.



Slika 5. Shematski prikaz metabolizma GAO u uređaju za obradu otpadnih voda

2.3.3. Kompeticija između mikroorganizama u aktivnom mulju

Učinkovitost EBPR ovisi o udjelu, odnosno nadmoćnosti PAO u aktivnom mulju. Mnoga istraživanja prikazuju uvjete koji PAO daju određenu kompetitivnu prednost ispred OHO i GAO i na taj način poboljšavaju učinkovitost EBPR.

Kompeticija između PAO i OHO

Zbog specifičnog metabolizma PAO, važno je da mulj bude izložen striktno anaerobnim uvjetima u otpadnoj vodi koja sadrži otopljene VFA nakon čega treba slijediti aerobna faza. U anaerobnim uvjetima OHO ne može koristiti VFA zato što nema vanjskog akceptora elektrona, kisika ili nitrata. S druge strane, PAO može unositi VFA i pohraniti ih u obliku PHA. Sustav EBPR ima puno manju učinkovitost, odnosno puno slabije uklanja fosfor ako se u anaerobnom reaktoru nalaze nitrati ili kisik koji omogućuju OHO da troše VFA u Krebsovom ciklusu s krajnjim akceptorom elektrona u obliku kisika (obična oksidacija organskih tvari) ili nitrata (oksidaciju uz denitrifikaciju) i tako se namnože umjesto PAO u aktivnom mulju (Barnard, 1976).

Kompeticija između PAO i GAO

Uspješnost EBPR procesa ovisi o mnogo faktora među kojima je najbitnija mikrobiološka kompeticija između PAO i GAO. Oehmen i sur. (2007) pokazali su da su temperatura, pH i izvor ugljika najvažniji faktori koji utječu na kompeticiju između PAO i GAO. Osim toga, poznato je da na kompeticiju utječe još i SRT, omjer fosfora i organskog ugljika u influentu, prisutnost slobodne nitritne kiseline i drugo. Važno je poznavati kako koji faktor utječe na kompeticiju kako bi se u postrojenjima za obradu vode mogao spriječiti rast GAO i na taj način poboljšati učinkovitost samog EBPR procesa.

Pijuan i sur. (2010) su pokazali da prisutnost slobodne nitritne (dušikaste) kiseline može negativno utjecati na metabolizam PAO što dovodi do smanjenja učinkovitosti EBPR. Osim toga, GAO je manje osjetljiv na slobodnu nitritnu kiselinu zbog čega veća koncentracija te kiseline povećava udio GAO u aktivnom mulju.

Kako ostali spomenuti faktori utječu na kompeticiju između PAO i GAO biti će objašnjeno u nastavku rada.

2.3.4. Utjecaj kisika i nitrata na EBPR

Reciklacija aktivnog mulja iz aerobnog reaktora u anaerobni reaktor dovodi do moguće pojave nitrata i kisika u anaerobnom reaktoru što ima za posljedicu smanjenje efikasnosti EBPR-a. To je zato što kisik i/ili nitrat mogu poslužiti kao akceptor elektrona u metabolizmu OHO. Na taj način se dio KPK troši na rast i razmnožavanje biomase OHO. Osim toga dio OHO koji ima metabolizam sposoban za fermentaciju više nema potrebu provoditi konverziju fermentabilnog KPK u VFA, pa je samim time i manje VFA u otpadnoj vodi. To za posljedicu ima slabije uklanjanje fosfora. Zbog toga je bitno spriječiti reciklaciju kisika i nitrata u anaerobni reaktor. Jedan od načina kako se može smanjiti koncentracija kisika u anaerobnom reaktoru je slabija aeracija pred kraj aerobne faze ili postavljanje dodatnog reaktora u kojem bi se kisik potrošio, a nitrati denitrificirali prije povratka u anaerobni reaktor. Osim toga, otkriveno je da visoke koncentracije otopljenog kisika u aerobnoj fazi (4,5-5 mg/L) pogoršavaju uklanjanje fosfora, dok niske koncentracije otopljenog kisika (2,5-3 mg/L) dovode do povećanja udjela PAO u aktivnom mulju (Brđanović i sur., 1998).

2.3.5. Utjecaj temperature na EBPR

Temperatura je važan faktor koji utječe na kompeticiju između PAO i GAO. U sustavima EBPR, smanjenjem temperature usporava se metabolizam PAO (ispuštanje i unos fosfora, unos VFA, rast biomase i dr.) kao i kod većine drugih mikroorganizama. Međutim, sustav EBPR može uspješno djelovati čak i pri niskim temperaturama (5 °C) ako se SRT dovoljno produži zbog usporavanja bioloških reakcija, a samim time i razmnožavanja stanica. U nekim istraživanjima niske temperature su poboljšale učinkovitost EBPR uslijed povećanja udjela PAO naspram GAO u aktivnom mulju. Panswad i sur. (2003) otkrili su da povećanjem temperature od 20 do 35 °C dolazi do povećanja ispuštanja fosfora u anaerobnoj fazi, ali i smanjenog unosa P u aerobnoj fazi, odnosno dolazi do povećanje frakcije GAO u aktivnom mulju i smanjenja frakcije PAO. Iz toga se može zaključiti da temperature niže od 20 °C pospješuju rast PAO, dok više temperature pogoduju rastu. Međutim, stabilni EBPR sustavi mogu raditi i pri temperaturama višim od 25 °C. Na to veliku ulogu imaju sastav otpadne vode te radni i okolišni uvjeti. Prilagodba EBPR kultura na takve posebne uvjete može dovesti do razvoja i obogaćivanja aktivnog mulja s PAO kulturama koje mogu provoditi stabilno uklanjanje fosfora pri višim temperaturama.

2.3.6. Utjecaj kationa na EBPR

Važnu ulogu na stabilnost EBPR-a ima sastav i koncentracija kationa u influentu. Svaka otpuštena molekula ortofosfata (PO_4^{3-}) ima 3 negativna naboja i kao takva nije sposobna proći kroz membranu stanice. Kako bi se transport omogućio ortofosfat mora biti vezan s pozitivno nabijenim ionima kao što su magnezij (Mg^{2+}) i kalij (K^+). Jednom kad se ortofosfat veže s pozitivnim ionima i postane neutralan može biti transportiran kroz membranu. Istraživanja su pokazala da su magnezij i kalij ključni ioni za ovaj transport.

2.3.7. Utjecaj pH na EBPR

Vrijednost pH utječe na aerobni i anaerobni metabolizam PAO i GAO na različite načine. Smolders i sur. (1994) otkrili su da mulj obogaćen s PAO pri višim pH vrijednostima u anaerobnim uvjetima ispušta veće količine fosfora. Taj fenomen se može objasniti na sljedeći

način: pod pretpostavkom da je unutarstanični pH konstantan, dolazi do povećanja pH gradijenta, a time i električnog potencijala uz membranu pri višem okolišnom pH. Zbog toga je potrebno više energije za transport VFA kroz membranu. Ta dodatna potrebna energija dobivena je povećanom hidrolizom polifosfata. Međutim, unos VFA, razgradnja glikogena i nakupljanje PHA konstantna je u pH rasponu od 6,5 do 8 (Filipe i sur., 2001) što ukazuje da potreba za većim količinama energije ne utječe negativno na sposobnost metaboliziranja VFA. U aerobnim uvjetima unos fosfora, korištenje PHA i rast biomase nije moguć kod niskih pH vrijednosti (<6,5) što znači da bi više vrijednosti pH (7-7,5) bile pogodnije za PAO (Filipe i sur., 2001). S druge strane, zapaženo je da GAO u anaerobnim uvjetima unosi manje količine VFA što je pH viši, a osim toga koristi i veće količine glikogena. Dakle, više pH vrijednosti rezultiraju većom potrebom energije za unos VFA kod PAO i GAO, no to ima negativan učinak samo na unos VFA kod GAO. To se može objasniti time što PAO ima polifosfat koji služi kao dodatni izvor energije. Filipe i sur. (2001) otkrili su i da je pH od 7,25 u anaerobnim uvjetima kritična točka, odnosno kod pH nižeg od 7,25 GAO mogu brže unositi VFA od PAO, dok je kod pH višeg od 7,25 obrnuto. Očito je da pH ima velik utjecaj na kompeticiju između PAO i GAO te da povećanje pH može značajno poboljšati uklanjanje fosfora iz otpadnih voda u EBPR sustavima uslijed obogaćivanja mulja sa fosfat akumulirajućim organizmima.

2.3.8. Utjecaj supstrata na EBPR

Važan faktor na kompeticiju PAO i GAO je odnos organskog ugljika i fosfora u otpadnoj vodi koji se može prikazati kao KPK/P. Istraživanja pokazuju da visok omjer KPK/P (>50 mgKPK/mgP) u otpadnoj vodi preferira rast GAO u odnosu na PAO, dok s druge strane nizak omjer KPK i P (10-20 mgKPK/mgP) preferira rast PAO. Bitno je napomenuti da neovisno o omjeru KPK i P u otpadnoj vodi mora biti dovoljno hlapivih masnih kiselina (VFA) kako bi se postiglo dobro uklanjanje fosfora.

Sam izvor ugljika, bilo to da su masne kiseline ili neki drugi izvori ugljika (ugljikohidrati, AK...), utječe na kompeticiju između PAO i GAO. Najvažniji je utjecaj masnih kiselina i to acetata i propionata kojih i ima najviše u otpadnoj vodi. Osim toga mogu biti prisutni i butirati, valerati i ostale VFA, ali u zanemarivim količinama. PAO u anaerobnoj fazi može jednakom učinkovitosti i sličnim kinetičkim parametrima koristiti HAC i HPr, dok GAO pri standardnim uvjetima (20 °C i 7 pH) može skladištiti HAC jednakom učinkovitosti kao i PAO,

dok HPr skladišti u zanemarivim količinama. GAO može unositi HPr jednakom brzinom kao i PAO, dok HAc unosi i prevodi u PHA 50% sporije od PAO (Oehmen i sur., 2006). Osim toga, ovisno o VFA u anaerobnim uvjetima nastaju različiti poli- β -hidroksialkanoati kao što je već spomenuto. To je važno zato što aerobni metabolizam PAO i GAO ovisi o vrstama i količinama PHA skladištenim u anaerobnim uvjetima. Lopez-Vazquez i sur. (2009) primijetili su da PAO može uspješno koristiti mješavinu acetata i propionata, dok GAO preferira samo jedan izvor VFA.

2.3.9. Utjecaj SRT-a na EBPR

SRT (eng. Sludge Retention Time) je prosječno vrijeme koje aktivni mulj provede u sustavu, a računa se kao omjer između ukupne mase mulja u uređaju i mase viška mulja koja se dnevno izvadi iz uređaja. Općenito uzevši, za dobro uklanjanje fosfora SRT bi trebao biti kratak (nekoliko dana) jer se fosfor uklanja izvlačenjem mulja bogatog fosforom iz uređaja. Viši SRT omogućava da neke stanice odumru u uređaju i otpuste nakupljeni fosfor u vodu čime se smanjuje učinkovitost uklanjanja fosfora. Ipak, ne može se ići ispod neke granice SRT zato što se mora omogućiti da se provedu sve kemijske reakcije i rast biomase u uređaju. Osim toga, ako se u uređaju provodi i biološko uklanjanje dušika, SRT mora biti dovoljno velik da se omogući spororastućim nitrifikantima da narastu i održe se u mulju. Zbog toga se najčešće upotrebljava SRT od oko 10 dana.

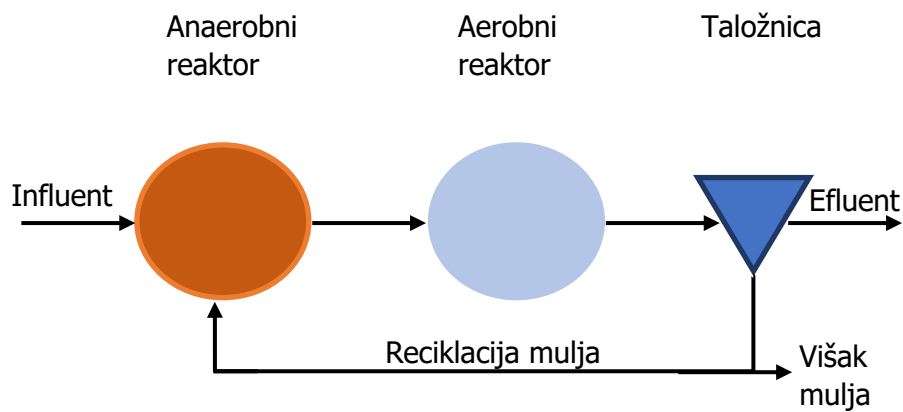
SRT je veličina koja može imati značajan utjecaj na kompeticiju između PAO i GAO. Kod viših vrijednosti SRT-a GAO se može uspješno boriti s PAO što dovodi do smanjenja uklanjanja fosfora u EBPR sustavima. S druge strane, kod nižih SRT vrijednosti otkriveno je da PAO ima povećani udio u aktivnom mulju, a samim time je i EBPR proces uspješniji (Rodrigo i sur., 1999).

2.3.10. Optimizacija i razvoj konfiguracija EBPR sustava

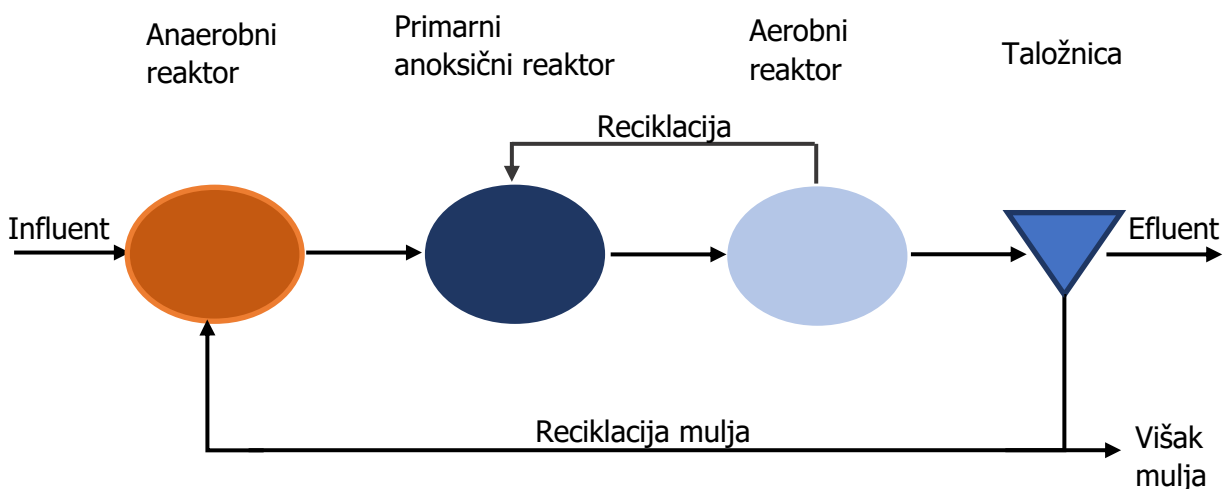
Poboljšano uklanjanje fosfora pomoću aktivnog mulja otkriveno je sredinom 20. stoljeća nakon čega je krenuo razvoj EPBR sustava. Tijekom godina sastavljene su mnoge konfiguracije koje pokazuju dobro uklanjanje fosfora iz otpadne vode. Neke od konfiguracija prikazane su na slici 6.

Principi optimizacije EBPR sustava i uklanjanja P iz otpadne vode mogu se podijeliti u 6 osnovnih kategorija (Wentzel i sur., 2008):

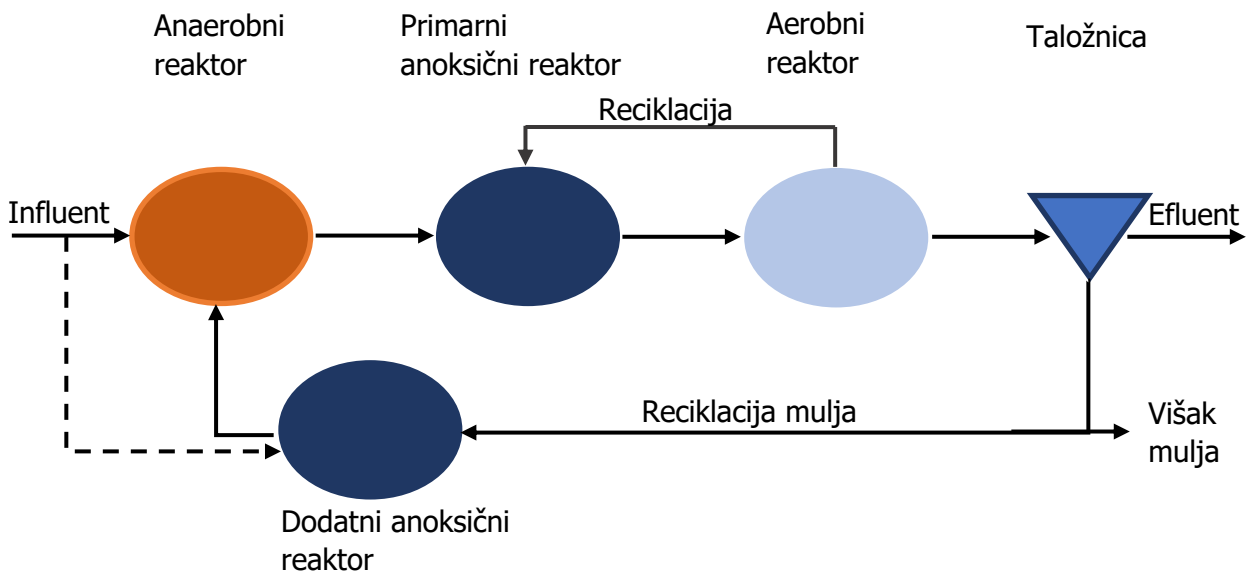
1. Prisutnost kisika u anaerobnom i anoksičnom reaktoru mora biti minimalizirana
2. Prisutnost nitrata i nitrita u anaerobnom reaktoru mora biti što manja kako bi se izbjegao proces denitrifikacije
3. U anaerobnom reaktoru PAO treba unijeti što više VFA u stanice
4. Iz efluenta treba uspješno ukloniti sav mulj koji sadrži čestice s fosforom
5. U efluentu treba biti što manje otopljenih spojeva s fosforom
6. Unos fosfora u stanice kako bi se povećala biomasa mora biti maksimalizirana što se može postići smanjenjem SRT-a



a) Phorodex



b) 3-stupanjski modificirani Bardenpho



c) Johannesburg (JHB)

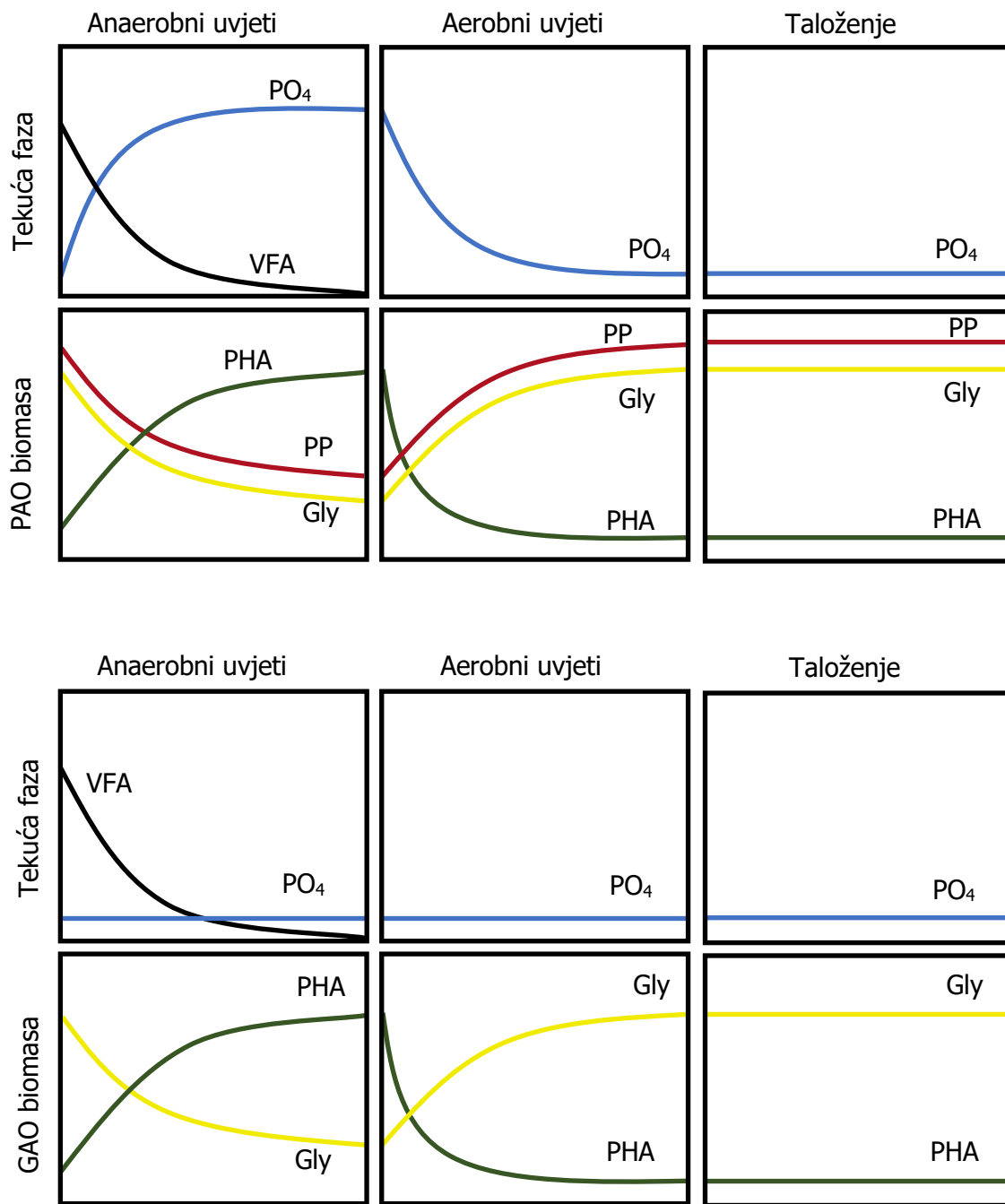
Slika 6. Konfiguracije EBPR sustava (preuzeto od Wentzel i sur. (2008))

Phorodex sustav za uklanjanje fosfora specifičan je po tome što nema anoksičnog reaktora u kojem bi se odvijala denitrifikacija pa u takvom sustavu ne dolazi do uklanjanja dušika iz otpadne vode. Konfiguracija Phorodex sustava sastoji se samo od dva reaktora od kojih je prvi anaerobni reaktor u koji ulazi influent i reciklirani aktivni mulj nakon čega slijedi aerobni reaktor. U anaerobnom reaktoru događaju se dvije bitne stvari: (i) dolazi do konverzije fermentabilnog KPK do VFA pomoću heterotrofnih mikroorganizama i (ii) PAO unosi VFA i pohranjuje ga u obliku PHA kada OHO nije sposoban za to. Na taj način se PAO u aerobnim uvjetima ne mora boriti za supstrat s OHO. Cijelo postrojenje je dizajnirano i kontrolirano tako da se spriječi nitrifikacija, najčešće nametanjem kratkog SRT pri kojem se nitrifikanti ne mogu namnožiti u mulju. Cilj je da u aktivnom mulju prevladava biomasa PAO koja će u anaerobnim uvjetima unositi VFA i ispustiti nešto fosfora, dok će u aerobnim uvjetima unijeti sav fosfor prisutan u otpadnoj vodi i na taj način ukloniti fosfor iz otpadne vode. U Phorodex sustavu najčešće je u aktivnom mulju, uz biomasu PAO, prisutna i biomasa GAO. Na slici 7 prikazano je kako se mijenja koncentracija PO_4 i VFA u tekućoj fazi te kako se mijenja koncentracija PHA, polifosfata i glikogena u biomasu PAO i GAO tijekom anaerobne i aerobne faze te tijekom taloženja.

S druge strane, modificirani Bardenpho i Johannesburg sustavi za poboljšano biološko uklanjanje fosfora iz otpadne vode osim spojeva s fosforom uklanjaju i spojeve s dušikom.

3-stupanjski Bardenpho sustav se sastoji redom od anaerobne, anoksične i aerobne zone. Takva konfiguracija omogućuje uklanjanje fosfora i djelomično uklanjanje dušika iz otpadne vode kao i KPK. Otpadna voda s visokom koncentracijom spojeva s ugljikom, spojeva s fosforom te amonijaka (s malo ili bez nitrata i nitrita) ulazi u anaerobni reaktor u kojem aktivni mulj ispušta fosfate pri čemu unosi VFA. Osim otpadne vode u anaerobni reaktor ulazi i reciklirani aktivni mulj pri čemu se uspostavlja stabilna koncentracija mikroorganizama u reaktoru. Nakon obrade u anaerobnom reaktoru sav sadržaj se prepumpava u anoksični reaktor te se dodaje još i dio sadržaja iz aerobnog reaktora koji sadrži visoku koncentraciju nitrata. U anoksičnom reaktoru otpadna voda sadrži visoke koncentracije fosfora, amonijaka i nitrata te ostatak KPK koji se nije potrošio u anaerobnom reaktoru. Ukoliko je u vodi preniska koncentracija KPK, dio influenta se može direktno dodavati u ovu fazu kako bi se vrijednost KPK povećala. U anoksičnom reaktoru koncentracija otopljenog kisika je minimalna te se u takvim uvjetima odvija denitrifikacija, odnosno provodi se redukcija nitrata do plinovitog dušika. Zatim se sav sadržaj iz anoksičnog reaktora prebacuje u aerobni reaktor u kojem vladaju potpuno aerobni uvjeti. Otpadna voda u ovoj fazi bogata je sa spojevima s fosforom te amonijakom, dok nitrata više nema. U aerobnoj fazi događaju se dvije osnovne promjene: uklanjanje fosfora pomoću PAO te nitrifikacija. Frakcija PAO u aktivnom mulju unosi fosfor u svoje stanice te ga pohranjuje u obliku polifosfata. Na taj način se dobiva mulj bogat na fosforu koji se djelomično uklanja iz procesa na kraju aerobne zone. Osim toga, odvija se i nitrifikacija, odnosno oksidacija amonijaka do nitrata kao što je već objašnjeno. Problem kod 3-stupanjskog modificiranog Bardenpho sustava je to što se recikliranjem mulja u anaerobni reaktor mogu promijeniti anaerobni uvjeti u samom reaktoru, odnosno može se povećati koncentracija otopljenog kisika i koncentracija nitrata.

Taj problem je djelomično riješen u Johannesburg sustavu u koji je dodan još jedan anoksični reaktor kao što je prikazano na slici 4 c). U dodatni anoksični reaktor ulazi reciklirani mulj koji sadrži nitrate i moguću nisku koncentraciju otopljenog kisika te dio sirovog influenta. U takvim uvjetima se provodi denitrifikacija u kojoj se sav nitrat prevede u plinoviti dušik dok se kisik potroši kao akceptor elektrona u metabolizmu OHO. Obradena suspenzija iz anoksičnog reaktora ulazi u anaerobni reaktor te se dalje obrada odvija po principu Bardenpho sustava.



Slika 7. Promjena koncentracije polifosfata (PP), glikogena (Gly) i PHA u biomasi PAO i GAO te promjena koncentracije VFA i PO₄ u tekućoj fazi tijekom EBPR

2.4. SBR uređaj

Kako bi se odredila uspješnost procesa EBPR, testovi aktivnosti mogu se provoditi u aerobnim, anaerobnim i anoksičnim uvjetima ovisno o parametrima od interesa i prirodi istraživanja.

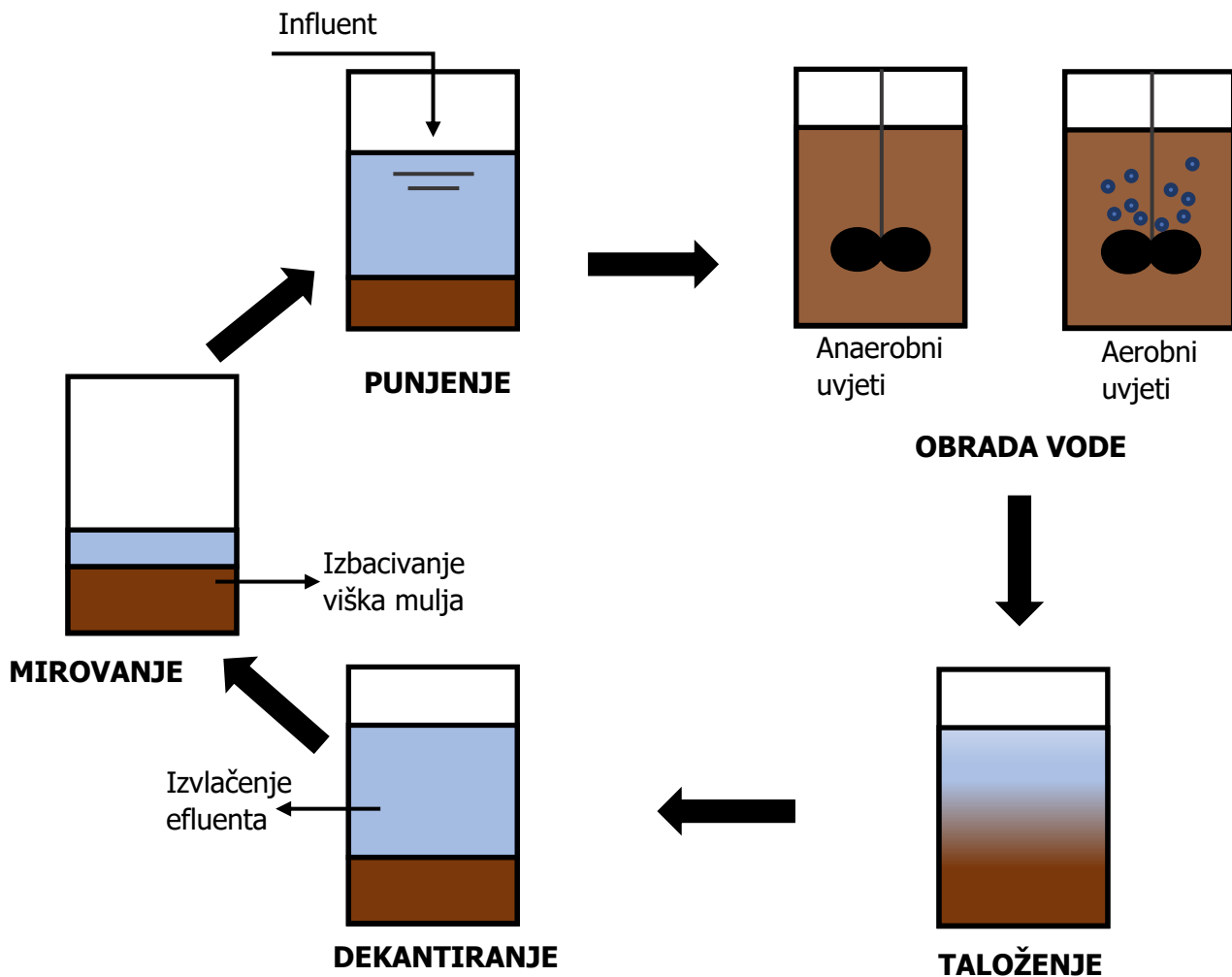
Bioreaktori za ovu svrhu moraju (Lopez-Vazquez i sur., 2016):

1. Onemogućiti prodor kisika u anaerobnim i anoksičnim uvjetima
2. Osigurati dovoljan kapacitet aeracije za održavanje koncentracija otopljenog kisika viših od 2 mg/L u aerobnim uvjetima
3. Osigurati uvjete potpunog miješanja
4. Omogućiti kontrolu temperature
5. Omogućiti kontrolu pH
6. Imati otvore za prikupljanje uzoraka i dodavanje influenta, otopina, plinova i svih drugih tekućih medija ili supstrata korištenog od testa

Dobar izbor tehnologije za provođenje testova aktivnosti za određivanje uspješnosti EBPR može biti SBR (eng. Sequencing Batch Reactor). SBR tehnologija je najčešća tehnologija koja se provodi u laboratorijskim uvjetima tijekom provođenja eksperimenata. Općenito, obrada otpadne vode u SBR uređaju razlikuje se od ostalih klasičnih postrojenja po tome što su svi koraci obrade odvijaju u jednom reaktoru. Kod klasičnog postrojenja za uklanjanje organskih tvari potreban je aeracijski bazen za biološko pročišćavanje i sekundarna taložnica za taloženje aktivnog mulja, dok se kod SBR tehnologije oba procesa odvijaju u istom bazenu (reaktoru). SBR reaktor se određeno vrijeme koristi kao bioaeracijski bazen, a nakon obrade vode kao sekundarna taložnica. Tijekom obrade vode moguće je reguliranjem aeracije izmjenjivati aerobnu i anaerobnu, odnosno anoksičnu fazu čime se mogu postići uvjeti za odvijanje nitrifikacije i denitrifikacije te za biološko uklanjanje fosfora. To se postiže korištenjem programa kojim se programira odgovarajući vremenski i funkcionalni slijed koji se naziva SBR ciklus. Na taj se način može izvršiti fina regulacija procesa pročišćavanja u cilju postizanja bolje kvalitete pročišćene otpadne vode. Uređaj za biološko pročišćavanje SBR djeluje šaržno, što se pokazalo posebno efikasnim kod manjih jedinica. Budući da dotok otpadne vode nikad ne prestaje kod svih SBR-uređaja u praksi mora postojati više reaktora tako da kad se jedan puni otpadnom vodom u drugom se može odvijati obrada vode (Poltak, 2005).

SBR tehnologija za obradu otpadne vode ima svoje prednosti pred konvencionalnom biološkom obradom otpadne vode. Kao što je već spomenuto cijeli proces se odvija u jednom reaktoru što dovodi do značajno manje potrebe za prostorom s obzirom na klasična postrojenja. Osim toga, stara postrojenja za obradu vode mogu se lako prilagoditi u SBR tehnologiju te se primjenom mehaničke opreme i programa može postići automatizacija što dovodi do manje potrebe za ručnim radom, a time i do manje mogućnosti ljudske pogreške.

Korištenje SBR-uređaja temelji se na 5 osnovna koraka: punjenje, reakcija, taloženje, dekantiranje i mirovanje:



Slika 8. Osnovne faze u SBR-u koji provodi EBPR

- **Punjenje**

Tijekom ove faze u reaktor se dodaje influent, odnosno otpadna voda. Influent sadrži hranu za mikroorganizme u aktivnom mulju pri čemu nastaje okolina pogodna za odvijanje biokemijskih reakcija. Tijekom ove faze može biti uključeno miješalo i provoditi se aeracija ovisno o željenim efektima.

Kod provođenja EBPR u SBR-uređaju tijekom punjenja obavezno je isključena aeracija zato što je za provođenje metabolizma PAO prvo potrebna anaerobna faza, odnosno uvjeti bez otopljenog kisika. Tijekom punjenja može biti uključeno miješalo što dovodi do početka obrade već u ovoj fazi.

- **Obrada**

U ovoj fazi se odvija obrada otpadne vode pomoću mikroorganizama u aktivnom mulju. Tijekom ove faze više nema dodavanja influenta, a miješalo je uključeno kao i aeracija prema potrebi. Budući da nema dodavanja influenta, a time i povećanja organskog opterećenja, stopa uklanjanja organskih tvari se značajno povećava. Mikroorganizmi koji se nalaze u reaktoru provode razgradnju organskih tvari iz otpadne vode.

Kruženjem između anaerobne i aerobne faze može se postići uklanjanje dušika i fosfora iz otpadne vode. Kako bi se provodio EBPR u SBR-uređaju potrebno je tijekom obrade prvo postići anaerobne uvjete kako bi PAO iskoristio VFA iz otpadne vode i preveo ih u PHA. Nakon potrošnje VFA iz otpadne vode, može se uključiti aeracija u SBR-uređaju. PAO zatim u aerobnim uvjetima uklanja fosfor iz otpadne vode kao što je već opisano ranije.

- **Taloženje**

U ovoj fazi se taloži aktivni mulj u mirnim uvjetima bez miješanja i aeracije. Aktivni mulj se slegne na dno u obliku flokula, a iznad ostaje supernatant, odnosno obrađena voda. U ovom koraku je bitno da se mulj dobro istaloži kako ne bi bio izvučen iz reaktora zajedno s efluentom i na taj način pokvario kvalitetu obrađene vode.

- **Dekantiranje**

Nakon što završi proces taloženja slijedi dekantiranje, odnosno izbacivanje efluenta. Cilj dekantiranja je što bolje odvojiti pročišćenu vodu od aktivnog mulja. Pročišćena voda izbacuje se iz SBR-a pomoću pumpe ili preljevne cijevi (cijev koja se uranja u sloj čiste vode te se gravitacijski odvodi iz postrojenja).

- **Mirovanje**

Vrijeme mirovanja predviđeno je za uklanjanje viška mulja kako bi se u reaktoru održao određeni SRT, odnosno starost mulja. Kao što je već spomenuto SRT je prosječno vrijeme koje aktivni mulj provede u sustavu, a računa se kao omjer između ukupne mase mulja u uređaju i mase viška mulja koja se dnevno izvadi iz uređaja. Starost mulja je važan parametar tijekom biološke obrade otpadne vode jer o njemu ovisi sastav aktivnog mulja. Nakon mirovanja se SBR ponovno puni s otpadnom vodom.

Za provođenje EBPR-a koristi se SRT od oko 10 dana, odnosno svaki dan se iz bioreaktora uzima 1/10 mulja. Uklanjanjem aktivnog mulja iz SBR-uređaja uklanja se i fosfor zato što mulj sadrži biomasu PAO s pohranjenim intracelularnim polifosfatima. U principu, za dobro uklanjanje fosfora SRT bi trebao iznositi nekoliko dana jer se na taj način iz reaktora izbacuje više mulja, a time i više fosfora. Osim toga, viši SRT može omogućiti odumiranje stanica PAO te otpuštanja fosfora iz stanica natrag u obrađenu vodu. Međutim, kod preniskih vrijednosti SRT-a može doći do prestanka rasta biomase u uređaju zbog nedovoljno vremena da se provede metabolizam PAO.

3. ZAKLJUČAK

Kako bi se spriječila eutrofikacija u prirodnim vodama potrebna je obrada otpadnih voda prije ispuštanja u okoliš. Otpadna voda može se pročititi na razne načine, no biološka obrada pomoću aktivnog mulja najčešća je metoda zbog svoje niske cijene i učinkovitosti. Posebno je bitno ukloniti fosfor iz otpadne vode jer je to element koji je presudan za pojavu eutrofikacije. U sustavima za obradu otpadne vode široko je rasprostranjen EBPR zato što ima visoku učinkovitost uklanjanja fosfora, manju proizvodnju mulja, niže operativne troškove te potencijalni povrat fosfora. EBPR provode polifosfat akumulirajući organizmi (PAO) koji izmjenom anaerobnih i aerobnih uvjeta nakupljaju unutarstanične polifosfate. Izbacivanjem viška mulja bogatog s polifosfatima dolazi do uklanjanja fosfora iz otpadne vode. Na EBPR utječe mnogo faktora koje je potrebno poznavati kako bi se proces mogao optimizirati i kako bi imao što veću uspješnost uklanjanja fosfora. Razvijene su mnoge konfiguracije EBPR procesa koje omogućuju uklanjanje samo fosfora iz otpadne vode, ali i istovremeno uklanjanje dušika i fosfora. Potrebno je razumjeti EBPR sustave kako bi se s obzirom na sastav otpadne vode mogla odabrati tehnologija pročišćavanja vode koja daje najbolje rezultate.

4. POPIS LITERATURE

Barnard, J.L. (1975) Nutrient removal in biological systems. *Water Pollut. Control* **74**: 143-154.

Barnard, J.L. (1976) A review of biological phosphorus removal in the activated sludge process. *Water SA* **2**: 136-144.

Brđanovic D., Slamet A., van Loosdrecht M.C.M., Hooijmans C.M., Alaerts G.J., Heijnen J.J. (1998) Impact of excessive aeration on biological phosphorus removal from wastewater. *Water Res.* **32**: 200–208.

Ekama, G.A., Wentzel, M.C. (2008) Nitrogen Removal. U: *Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design*, IWA Publishing, London, str. 87-134.

Filipe, C.D., Daigger, G.T., Grady, Jr, C.L. (2001) pH as a key factor in the competition between glycogen-accumulating organisms and phosphorus-accumulating organisms. *Water Environment Research* **73(2)**: 223-232.

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

Lopez-Vazquez, C.M., Oehmen, A., Hooijmans, C.M., Brđjanovic, D., Gijzen, H.J., Yuan, Z., van Loosdrecht, M.C.M. (2009) Modeling the PAO-GAO competition: effects of carbon source, pH and temperature. *Water Research* **43(2)**: 450-462.

Lopez-Vazquez, C.M., Welles, L., Lotti, T., Ficara, E., Rene, E.R., van den Brand, T.P.H., Brđjanovic, D., van Loosdrecht, M.C.M. (2016) *Testovi aktivnosti aktivnog mulja. U: Eksperimentalne metode u obradi otpadnih voda*, IWA Publishing, London, str. 7-133.

Matošić, M. (2011) *Membranski bioreaktori u zaštiti okoliša*, Interna skripta PBF, Zagreb

Mino, T., van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J. (1998) Microbiology and biochemistry of the enhanced biological phosphate removal process. *Water Research* **32(11)**: 3193-3207.

Oehmen, A., Saunders, A.M., Vives, M.T., Yuan, Z., Keller, J. (2006) Competition between polyphosphate and glycogen accumulating organisms in enhanced biological phosphorus removal systems with acetate and propionate as carbon sources. *Journal of Biotechnology* **123(1)**: 22-32.

Oehmen, A., Lemos, P.C., Carvalho, G., Yuan, Z., Keller, J., Blackall, L.L., Reis, M.A. (2007) Advances in enhanced biological phosphorus removal: from micro to macro scale. *Water Research* **41(11)**: 2271-2300.

Panswad, T., Doungchai, A., Anotai, J. (2003) Temperature effect on microbial community of enhanced biological phosphorus removal system. *Water Res.* **37(2)**, 409–415.

Pijuan, M., Ye, L., Yuan, Z. (2010) Free nitrous acid inhibition on the aerobic metabolism of poly-phosphate accumulating organisms. *Water Research* **44(20)**: 6063-6072.

Poltak, R.F. (2005) *Sequencing Batch Reactor Design and Operational Considerations*, NEIWPC, Massachusetts

Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (2013) Narodne novine 80 (NN 80/2013)

Pravilnik o izmjenama i dopunama Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (2016) Narodne novine 3 (NN 3/2016)

Rodrigo M.A., Seco A., Ferrer J., Peña-Roja J.M. (1999) The effect of the sludge age on the deterioration of the enhanced biological phosphorus removal process. *Environ Tech* **20(10)**: 1055-1063.

Schindler, D.W. (2006) Recent advances in the understanding and management of eutrophication. *Limnology and Oceanography* **51(1)**: 356-363.

Smolders, G.J.F., van der Meij, J., van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J. (1994) Model of the anaerobic metabolism of the biological phosphorus removal process: stoichiometry and pH influence. *Biotechnology and Bioengineering* **43(6)**: 461-470.

Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D. (2003) Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, Metcalf & Eddy, 4. izdanje

Wentzel, M.C., Lötter, L.H., Loewenthal, R.E., Marais, G.v.R. (1986) Metabolic behaviour of *Acinetobacter spp.* in enhanced biological phosphorus removal - a biochemical model. *Water SA* **12(4)**: 209-224.

Wentzel, M.C., Comeau, Y., Ekama, G., van Loosdrecht, C.M., Brđanovic, D., (2008) Enhanced Biological Phosphorus Removal. U: Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design, IWA Publishing, London, str. 155-220.

Zeng. R.J., van Loosdrecht. M.C.M., Yuan. Z., Keller. J. (2003) Metabolic model for glycogen-accumulating organisms in anaerobic/aerobic activated sludge systems. *Biotechnology and Bioengineering* **81(1)**: 92-105.

Izjava o izvornosti

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

ime i prezime studenta