

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Igor Jajčinović

**KARAKTERIZACIJA OTPADNOG MULJA NASTALOG
BIOLOŠKOM OBRADOM FARMACEUTSKIH
OTPADNIH VODA**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Izv. prof. dr. sc. Marija Vuković Domanovac

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Marija Vuković Domanovac

Dr. sc. Dajana Kučić, znan. sur.

Doc. dr. sc. Miroslav Jerković

Zagreb, srpanj 2015.

Zahvaljujem se izv. prof. dr. sc. Mariji Vuković Domanovac na velikoj pomoći, trudu, prenesenom znanju i strpljenju tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Također zahvaljujem asistenticama dr. sc. Dajani Kučić i Moniki Šabić, mag. ing. oecoing. na velikom angažmanu, pomoći i ljubaznosti tijekom izrade ovog diplomskog rada. Htio bih se zahvaliti i tehničarki Marijani Vidaković na pomoći tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se mojim roditeljima Ivanki i Vladi te bratu Mateju na svemu što su mi pružili u životu, podršci i bezuvjetnoj ljubavi.

Magdalena hvala što si tu za mene.

Ovaj rad je izrađen na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu u Zavodu za industrijsku ekologiju u suradnji s Pliva Hrvatska d.o.o.

SAŽETAK

Nastanak sve većih količina otpadnog mulja posljedica je izgradnje postrojenja za biološku obradu otpadnih voda. Svrha obrade mulja je smanjenje njegove količine i troškova zbrinjavanja. Anaerobnom digestijom se stabilizira otpadni mulj i proizvodi bioplin, obnovljivi izvor energije. U ovom radu je provedena karakterizacija otpadnog mulja nastalog aerobnom obradom farmaceutskih otpadnih voda. Kako bi se odredio potencijal dobivanja bioplina, provedeni su BMP testovi u omjerima inokulum/supstrat i kosupstrat od 0,1 do 3,0 pri 37 °C i 21 dan. Na temelju rezultata dobivenih BMP testovima, odabran je kosupstrat i omjer $I/(S+KS)$ za proces anaerobne digestije. U pokusima je mjereno volumen bioplina, određivani su volumni udjeli metana, ugljikovog dioksida i dušika te je provedena fizikalno-kemijska i mikrobiološka analiza. Najučinkovitiji proces proveden je uz kosupstrat karton i omjer $I/(S+K)=1,0$. Najveći volumen bioplina iznosio je 37,50 cm³, a najveći volumni udio metana iznosio je 45,84 %.

Ključne riječi: aerobna obrada, aktivni mulj, anaerobna digestija, BMP test

SUMMARY

Construction of plants for biological treatment of wastewater results in increase in amount of sludge. The purpose of sludge treatment is to decrease its amount and the cost of storage. By anaerobic digestion the sludge is stabilized and biogas, a renewable source of energy, is produced. This paper characterizes the sludge which is obtained in the process of aerobic treatment of pharmaceutical wastewater. In order to determine the potential for obtaining biogas, BMP tests were conducted at the ratio inoculum/substrate and cosubstrate from 0.1 to 3.0 at 37 °C and 21 days. Based on the results of the BMP tests, the cosubstrate has been chosen as well as the ratio $I/(S+KS)$ for the process of anaerobic digestion. In the experiments the volume of biogas was measured, volume ratio of methane, carbon dioxide and nitrogen was determined, and physico-chemical and microbiological analyses were carried out. The most efficient process was carried out with the cosubstrate cardboard and the ratio $I1/(S+K) = 1.0$. The largest volume of biogas was 37.50 cm³ and the largest volume ratio of methane was 45.84%.

Key words: aerobic treatment, activated sludge, anaerobic digestion, BMP tests

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO	3
2.1. OTPADNE VODE	3
2.2. OBRADA FARMACEUTSKE OTPADNE VODE	4
2.2.1. Fizikalno-kemijska obrada.....	4
2.2.2. Biološka obrada.....	5
2.3. AKTIVNI MULJ.....	7
2.4. OBRADA MULJA.....	8
2.4.1. Biološka obrada mulja	9
2.5. ANAEROBNA DIGESTIJA	10
2.5.1. Kodigestija	11
2.5.1.1. Karton i papir	12
2.5.1.2. Slama	12
2.5.2. Faze anaerobne digestije.....	13
2.5.3. Čimbenici koji utječu na anaerobnu digestiju.....	15
2.5.4. Biokemijski potencijal proizvodnje metana	19
3. EKSPERIMENTALNI DIO	20
3.1. MATERIJALI	20
3.1.1. Aktivni mulj.....	20
3.1.2. Kosupstrati.....	20
3.1.3. Mjerni instrumenti i oprema	21
3.2. METODE RADA	22
3.2.1. Biokemijski potencijal proizvodnje metana - BMP test.....	22
3.2.2. Anaerobna digestija.....	23
3.2.3. Fizikalno-kemijska analiza	25
3.2.4. Određivanje volumnih udjela metana, ugljikovog dioksida i dušika	25
3.2.5. Mikrobiološka analiza	25
4. REZULTATI.....	26
4.1. FIZIKALNO-KEMIJSKA ANALIZA	26
4.2. BMP TEST	27
4.2.1. BMP-1 test.....	27
4.2.2. BMP-2 test.....	30

4.3. ANAEROBNA DIGESTIJA	35
4.3.1. Mikrobiološka analiza	37
4.3.2. BMP-3 test	38
5. RASPRAVA	42
5.1. FIZIKALNO-KEMIJSKA ANALIZA	42
5.2. BMP TEST	43
5.2.1. BMP-1 test	43
5.2.2. BMP-2 test	45
5.3. ANAEROBNA DIGESTIJA	47
5.3.1. Mikrobiološka analiza	48
5.3.2. BMP-3 test	49
6. ZAKLJUČAK	51
7. LITERATURA	52
8. POPIS SIMBOLA	54

1. UVOD

Nagli porast broja stanovništva u posljednjih nekoliko desetljeća dovodi do povećanja životnog standarda. Neprestani razvoj društva uzrokuje velike i nepovoljne promjene u okolišu. Buđenjem svijesti o važnosti održivog razvoja pojavljuju se nove grane inženjerstva kojima je cilj razvoj novih i unaprjeđenje postojeći tehnologija uz poštivanje zatvorenog proizvodnog ciklusa.

Promjene u okolišu uzrokovane prirodnim pojavama i utjecajem ljudskih aktivnosti ugrožavaju kakvoću voda. Porastom broja stanovništva i životnog standarda te povećanjem crpljenja vode za razne gospodarske sektore zalihe pitke vode se smanjuju. Uz postojeće mjere očuvanja količine i kakvoće voda, u posljednjem se desetljeću, zbog snažnog utjecaja klimatskih promjena na dostupnost i kakvoću vode, uvode i mjere koje bi trebale osigurati prilagodbu društva i gospodarstva novim uvjetima. Donedavno se mislilo kako su zalihe vode neiscrpane, te se nije pridavala pažnja njihovoj zaštiti. Većina se onečišćenih voda ispuštala izravno u okoliš, a takvim pristupom onečišćeni su veliki izvori čiste vode.¹

Otpadne vode mogu se obraditi fizikalnim, kemijskim ili biološkim sustavima za obradu otpadnih voda. Primjenom bioloških postupaka smanjuju se kapitalna ulaganja i troškovi, te je općenito ekološki prihvatljiviji proces od drugih navedenih postupaka.² Tijekom biološke obrade otpadnih voda nastaju velike količine aktivnog mulja. Njegova svojstva ovise o svojstvima otpadne vode. Sadrži veliku količinu organskih tvari, dušik, fosfor, magnezij, kalcij i sumpor.³ Projektom novih postrojenja za obradu otpadnih voda potrebno je razmotriti i opsežno analizirati te istražiti problem nastalog otpadnog mulja. Istraživanja uključuju praćenje kakvoće mulja s gledišta mogućnosti ponovne primjene, energetske vrijednosti, količine proizvedenog mulja, njegovog sastava, mogućnosti obrade te primjene u poljoprivredi.⁴ Pravilnikom o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi⁵, postavljeni su uvjeti kada se mulj smije koristiti u poljoprivredi kao gnojivo. Svrha obrade je smanjenje količine mulja s ciljem smanjenja troškova zbrinjavanja, smanjenja broja patogenih mikroorganizama i stvaranja neugodnih mirisa. Mulj se može obraditi kemijskim, biološkim i termičkim putem. Najčešće primjenjivani biološki postupci u obradi otpadnih tvari su kompostiranje i anaerobna digestija. Anaerobnom digestijom se stabilizira otpadni mulj, smanjuje se broj

patogenih mikroorganizama i proizvodi se bioplin.⁶ Biokemijskim potencijalom proizvodnje metana (BMP test)⁷ određuje se količina organskog ugljika u određenom supstratu koji se može u anaerobnim uvjetima pretvoriti u metan te se koristi za određivanje potencijala za dobivanje bioplina. Informacije koje se dobiju iz rezultata provedbe BMP-testa⁸ koriste se za usporedbu potencijala različitih supstrata⁹⁻¹² te u optimizaciji i dizajniranju procesa anaerobne digestije.^{7, 13}

U ovom radu je provedena analiza aktivnog mulja nastalog aerobnom obradom farmaceutskih otpadnih voda. Kako bi se odredio potencijal dobivanja bioplina provedeni su BMP testovi u različitim omjerima inokulum/supstrat+kosupstrat. Zbog niske vrijednosti C:N omjera otpadnog mulja, korišteni su karton, uredski papir i slama kao kosupstrati. Pokus kodigestije je proveden u svrhu određivanja optimalnih uvjeta procesa anaerobne digestije.

2. OPĆI DIO

2.1. OTPADNE VODE

Nekontroliranim ispuštanjem različitih vrsta otpadnih voda, a pogotovo industrijskih, zbog njihovog specifičnog sastava i velikog volumena mogu se uzrokovati znatne štete za ekosustav, a time i po život čovjeka.¹⁴ Nerješavanjem problematike otpadnih voda mogu nastati dva problema, kemijsko i mikrobiološko onečišćenja voda. Otpadne vode sadrže velik broj onečišćujućih tvari kao što su:¹⁴

- biljne hranjive tvari (dušik, fosfor, kalij),
- patogene mikroorganizme (virusi, bakterije, protozoe),
- teške metale (krom, kadmij, bakar i dr.),
- organske onečišćujuće tvari (farmaceutici, pesticidi, ugljikovodici),
- mikro onečišćujuće tvari (lijekovi, kozmetika, sredstva za čišćenje).

Jedan od načina klasifikacije industrijskih otpadnih voda je prema načinu njihovog ispuštanja. Razlikujemo difuzna mjesta ispuštanja kao što su ispusti iz agroindustrije te „end of pipe“ ispust koji podrazumijeva smanjenje onečišćenje na mjestu nastanka otpadnih voda. Agroindustrijski difuzni izvori su raspršena onečišćenja u okolišu koja nastaju pri proizvodnji i preradi poljoprivrednih sirovina.¹⁴ Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda možemo ih podijeliti na:¹⁵

- tehnološke otpadne vode,
- komunalne otpadne vode,
- sanitarne otpadne vode.

Industrijske otpadne vode sadrže organske i anorganske tvari u različitim koncentracijama. Mnoge od tih tvari su toksične, mutanogene, karcinogene ili su gotovo biološki nerazgradive.¹⁶ Onečišćenja koja nastaju kao rezultat ispuštanja otpadnih voda mogu se spriječiti u slučajevima kada postoji dovoljna politička volja, valjani zakonski propisi te dovoljno ljudskih i financijskih resursa.¹⁴

Prisutnost farmaceutika i proizvoda za osobnu njegu u otpadnim vodama prvi put je zabilježena u SAD-u i u Europi 60-tih godina 20. stoljeća. Zabrinutost zbog

njihove pojave pojavila se 1999. godine zbog uočavanja mutacija na ribama nizvodno od područja ispuštanja otpadnih voda farmaceutske industrije. Glavni izvori farmaceutika u okolišu su: farmaceutska industrija, otpadne vode iz gradova, bolnice, groblja. Otpadne vode farmaceutske industrije mogu sadržavati organska otapala, katalizatore, neizreagirane reaktante, intermedijere te i sam proizvod što uvelike otežava obradu otpadnih voda.^{2,17}

Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda propisane su vrijednosti dozvoljenih koncentracija u otpadnim tehnološkim vodama koje nastaju tijekom proizvodnje osnovnih farmaceutskih sirovina i farmaceutskih pripravaka. Pravilnik se ne odnosi na otpadne vode koje nastaju u farmaceutskoj industriji tijekom pripreme pare i vruće vode, onečišćene oborinske vode te na sanitarne vode ukoliko se ne miješaju sa otpadnim tehnološkim vodama.¹⁵

2.2. OBRADA FARMACEUTSKE OTPADNE VODE

Farmaceutske otpadne vode je teško obraditi konvencionalnim fizikalnim, kemijskim ili biološkim sustavima za obradu otpadnih voda. Visoka vrijednost kemijske potrošnje kisika (KPK) i promjene u količini i sastavu otpadne vode samo su neke od pojava koje otežavaju proces obrade.² Fizikalni i kemijski postupci se uobičajeno primjenjuju u obradi farmaceutskih otpadnih voda. Biološki sustavi su također sve više u primjeni. Velika količina nastalog otpadnog mulja te mala učinkovitost smanjenja organskog opterećenja otpadnih voda ne zadovoljavaju standarde koji su svakim danom veći, a ovisno o sastavu otpadnih voda i osjetljivosti aktivnog mulja ovisi i učinkovitost samog procesa.²

Biološka obrada se pokazala učinkovita pri uklanjanju farmaceutika iz otpadnih voda. U nekim slučajevima se kombinira sa fizikalno-kemijskim postupcima kao predobradom.¹⁷

2.2.1. Fizikalno-kemijska obrada

Fizikalno-kemijskom obradom se uz dodatak odgovarajućih kemijskih spojeva postižu različiti učinci kao što su mogućnost podešavanja pH-vrijednosti vode (neutralizacija), koagulacija, flokulacija, oksidacija i/ili redukcija tvari u sustavu,

uklanjanje različitih mikroorganizama (dezinfekcija) i slično.¹⁸ Tu spadaju membranski procesi, uporaba aktivnog ugljena, kloriranje.¹⁷ Proces oksidacije pokazuje visoku stopu uklanjanja farmaceutika iz otpadnih voda. Primarna im je uloga dopuna osnovnim biološkim i fizikalnim procesima kako bi se povećala učinkovitost. Troškovi kemijskih sredstava i energije koja se troši u procesu su glavni nedostatak kod primjene ove obrade u industriji. Uporaba Sunčeve energije kao izvora zračenja i obnovljivi izvor energije mogu smanjiti troškove samog procesa. U oksidacijske postupke spadaju: ozonizacija, perozonizacija, fenton proces, izravna fotoliza i TiO₂ fotokataliza.¹⁷

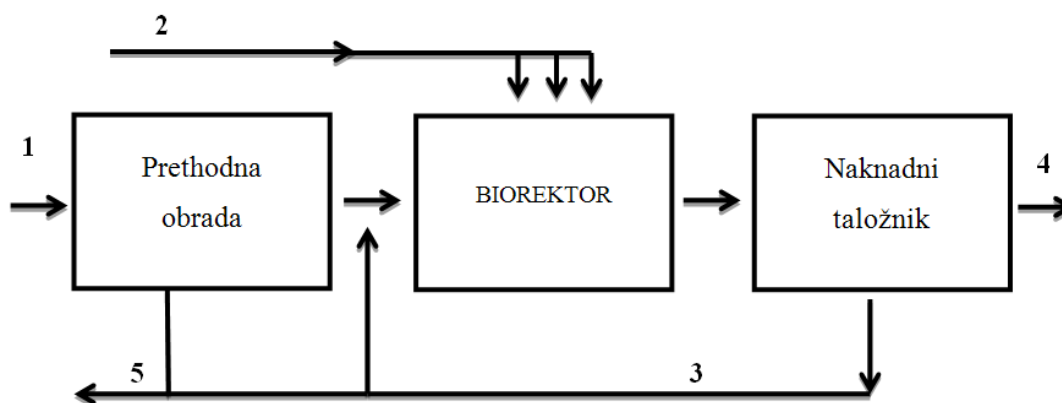
2.2.2. Biološka obrada

Biološka obrada učestalo se koristi u obradi otpadnih voda farmaceutske industrije. Prema načinu obrade biološki procesi se mogu podijeliti na aerobne i anaerobne. Karakteristike otpadnih voda utječu na odabir procesa. Aerobna obrada pokazuje manju učinkovitost kada je vrijednost KPK veća od 4 g dm⁻³.¹⁷

U aerobnim uvjetima odvija se razgradnja organskih tvari pomoću aktivnog mulja uz prisutnost kisika. U reaktorima mikroorganizmi mogu biti suspendirani u otpadnoj vodi unutar reaktora ili pričvršćeni na nosač. Aktivni mulj sastoji se od bakterija, protozoa, algi, kvasaca i metazoa povezanih sa suspendiranim česticama u nakupine koje se zovu pahuljice ili flokule.¹⁹ Primjenom bioloških postupaka smanjuju se kapitalna ulaganja i troškovi, te je općenito ekološki prihvatljiviji proces od drugih naprednih procesa. Nedostaci su velika potrošnja energije, velika količina nastalog otpadnog mulja i problemi u radu zbog promjena svojstava otpadnih voda. Čimbenici koji utječu na učinkovitost procesa biološke obrade su: vrijeme zadržavanja, temperatura, pH-vrijednost, koncentracije otopljenog kisika i organskih tvari, brojnost mikroorganizama, prisutnost toksičnih tvari.

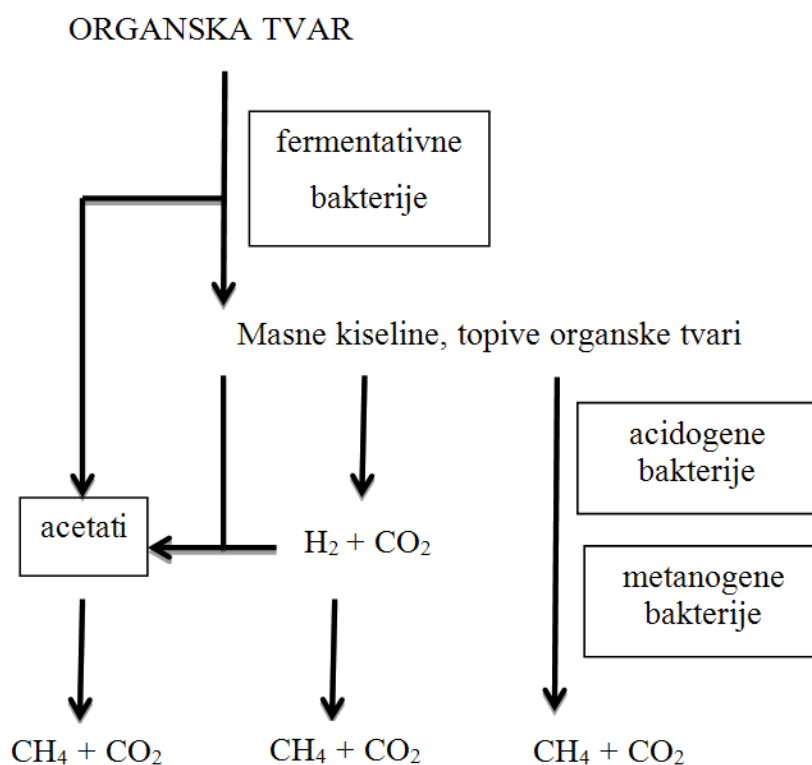
Aerobni procesi (slika 2.1.) ovise o ulaznoj koncentraciji otpadnih tvari, koncentraciji mikroorganizama, vremenu kontakta supstrata s mikroorganizmima i količini raspoloživog kisika. Proces se odvija tako što otpadna voda nakon primarne obrade ulazi u bioreaktor u kojemu su raspršeni mikroorganizmi. Aeracijom se dovodi zrak koji omogućava miješanje kojim se sprječava taloženje i postiže bolji kontakt između mikroorganizama i otpadne vode. Obradena otpadna voda ide u naknadni

taložnik u kojem se taloži aktivni mulj. Dio aktivnog mulja se vraća nazad u reaktor, a višak mulja se izdvaja i odvodi na daljnju obradu.¹⁸



Slika 2.1. Shema aerobne obrade otpadnih voda¹⁸: 1. dotok otpadne vode, 2. dovod zraka, 3. povratni mulj, 4. obrađena voda, 5. višak mulja

Anaerobna razgradnja (slika 2.2.) organskih tvari u otpadnoj vodi odvija se u tri stupnja: hidroliza, kiselinska te metanska razgradnja.



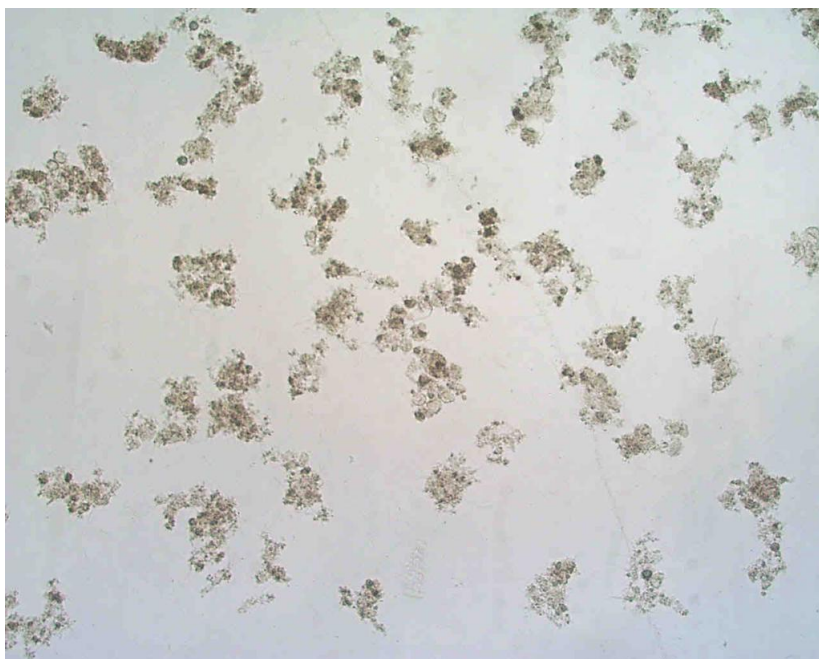
Slika 2.2. Anaerobna pretvorba organskih tvari do metana²⁰

Hidrolitičke bakterije razgrađuju organske tvari (ugljikohidrate, masti, bjelančevine), a acetogene i acidogene bakterije pomažu u pretvorbi razgrađenih organskih tvari u alkohole, aldehide, CO₂, H₂O (slika 2.2.). Metanogene bakterije koriste produkte iz kiselinskog vrenja i prevode ih u bioplin koji se može iskoristiti kao energent.¹⁹

Prednost anaerobne obrade u usporedbi sa aerobnom obradom je da se može obraditi visoko opterećena voda, manji su prinosi mulja, manja je potreba za hranjivim tvarima, niži operativni troškovi i mogućnost uporabe bioplina. Prisutnost različitih organskih tvari, od kojih su neki teže biološki razgradivi, može smanjiti učinkovitost anaerobne obrade otpadnih voda.¹⁷

2.3. AKTIVNI MULJ

Aktivni mulj nastaje tijekom biološke obrade otpadnih voda. Njegova svojstva ovise o svojstvima otpadne vode. Sadrži veliku količinu organskih tvari, dušik, fosfor, magnezij, kalcij i sumpor. Osim tih vrijednih elemenata može sadržavati teške metale i farmaceutike kao i patogene mikroorganizme.³



Slika 2.3. Aktivni mulj iz obrade industrijskih otpadnih voda²¹

U aktivnom mulju (slika 2.3.) zastupljeno je 95 % bakterija, dok ostatak čine viši organizmi.²²

- *Bakterije* čine većinu mikroorganizama u aktivnom mulju te imaju glavnu ulogu u uklanjanju organskih tvari. Postoji nekoliko podjela bakterija, a najčešća podjela je prema potrebi za kisikom na aerobne, anaerobne, fakultativne, aerotolerantne i mikroaerofilne.
- *Protozoe* su viši organizmi od bakterija te čine 3 % populacije u aktivnom mulju. Uklanjaju bakterije i druge suspendirane tvari u otpadnoj vodi te tako utječu na smanjenje mutnoće. Nagle promjene u broju i vrstama prisutnih protozoa je jedan od pokazatelja pojave mogućih problema. Vrste protozoa koje se pojavljuju u aktivnom mulju su: amebe, flagelati, cilijate.
- *Metozoe* su viši organizmi, čija prisutnost ukazuje na starost mulja. Tu spadaju: rotifere, nematode, tardigrade (vodeni medvjed).
- *Alge i gljive* - alge ne sudjeluju u obradi otpadnih voda dok prisutnost gljiva ukazuje na problem u pH-vrijednosti aktivnog mulja.²²

2.4. OBRADA MULJA

Svrha obrade je smanjenje količine mulja s ciljem smanjenja troškova zbrinjavanja, smanjenja broja patogenih mikroorganizama i stvaranja neugodnih mirisa. Mulj se može obraditi kemijskim, biološkim i termičkim putem.⁶

Ugušćivanje. Procesom ugušćivanja potrebno je smanjiti udio vode u mulju na 80 % ili niže vrijednosti dodatkom kemikalija te na taj način smanjiti troškove prijevoza mulja. Neobrađeni mulj sadrži oko 98 % vode, a nakon taloženja 95 % vode. Dodatkom kemikalija nastaju veće čestice mulja, flokule, koje je lakše odvojiti procesima centrifugiranja ili/i filtracije. Nastali talog sadrži oko 20 % do 35 % suhe tvari i od 65 % do 80 % vlage ovisno o vrsti mulja i načinu odvodnjavanja.⁶

Kemijska obrada. Stabilizacija mulja vapnom je široko rasprostranjen način obrade mulja. Podrazumijeva miješanje mulja s vapnom pri čemu dolazi do povećanja temperature i pH-vrijednosti uz stvaranje amonijaka, uništavaju se patogeni mikroorganizmi te se sprječava širenje neugodnih mirisa. Visoka pH-vrijednost sprječava fermentaciju i razvoj mikroorganizama.⁶

Sušenje je proces isparavanja vode iz mulja kojim se dobiva manje ili više bezvodni mulj. Isparavanje vode zahtjeva puno energije te je potrebno usporediti troškove prijevoza vlažnog mulja s troškovima sušenja. Kao alternativni postupak sušenja je prirodno sušenje na otvorenom. Takav način sušenja može se provoditi na područjima gdje su odgovarajući klimatski uvjeti i dovoljno slobodnog zemljišta za odlaganje mulja. Sušenje u stakleniku ne ovisi o vremenskim uvjetima, a zrak unutar staklenika se može obraditi te ne dolazi do širenja neugodnih mirisa. Postupkom isušivanja i visokom temperaturom uništavaju se patogeni mikroorganizmi.⁶

Spaljivanje i ostali toplinski procesi su alternativni procesi u zbrinjavanju mulja jer zbog svoje količine i sastava nije moguće njegovo odlaganje na odlagalištima niti primjena u poljoprivredi. Prije spaljivanja potrebno je provesti sušenje. Jedan od većih troškova je obrada dimnih plinova. Kako bi se smanjio volumen dimnih plinova, uklanjaju se ostali štetni plinovi (H_2S , NO_x i dr.). Spaljivanjem nastaje otpadni pepeo koji se odlaže na odlagališta, a problem pepela koji nastaje spaljivanjem nije trajno riješen. Postoji mogućnost njegovog zagrijavanja na visokoj temperaturi i ostakljivanje te daljnja primjena u građevinskoj industriji. Jedan od načina iskorištavanja mulja je primjena u proizvodnji cementa gdje se mulj iskorištava kao energent.⁶ Ogrjevna vrijednost suhe organske tvari ovisna je o vrsti mulja te je procijenjena kao srednja vrijednost od $25.000 \text{ kJ kg}^{-1}$ kod neobrađenog, a do $12.000 \text{ kJ kg}^{-1}$ kod anaerobno stabiliziranog mulja. Energetska vrijednost mulja može se iskoristiti tijekom obrade pri proizvodnji bioplina kod anaerobne stabilizacije ili iskorištavanjem energetskeg potencijala pri termičkoj stabilizaciji.⁴ Neki od načina termičke obrade mulja su uplinjavanje i piroliza. Postupcima uplinjavanja i pirolize se dobiva sintetski plin ili plinovito gorivo. Uplinjavanje i piroliza otpadnog mulja do sada nije pokazala zadovoljavajuće rezultate. Mulj se može miješati s glinom koja je siromašna organskim tvarima u proizvodnji građevinskog materijala. Jedna od negativnih posljedica uporabe mulja u alternativnim procesima je trajno gubljenje fosfata. Procjene znanstvenika su da je zaliha fosfata na Zemljinoj površini dostatna za 200 do 400 godina ako se eksploatacija nastavi ovom brzinom.⁶

2.4.1. Biološka obrada mulja

Najčešće primjenjivani biološki postupci u obradi mulja su kompostiranje i anaerobna digestija. *Kompostiranje* je biološka obrada mulja uz prisutnost kisika. Da

bi se omogućio protok zraka, zbog visoke gustoće i visoke vlažnosti mulja od oko 98 %, mulju se najčešće dodaje agroindustrijski otpad kao što su slama, piljevina, ostaci trave i slično. Tako dodani materijali služe kao izvor ugljika te se na taj način uravnotežuje C:N omjer u dušikom bogatom aerobnom mulju. Aerobne bakterije razgrađuju organske tvari i oslobađaju toplinu koja zagrijava kompost. Kompostiranjem se uništavaju patogeni mikroorganizmi jer ne mogu podnijeti visoke temperature (od 45 do 90 °C).⁶

Anaerobnom digestijom se stabilizira otpadni mulj, smanjuje se broj patogenih mikroorganizama i proizvodi se bioplin (64 % CH₄, 35 % CO₂) u anaerobnim uvjetima. Postrojenja za provedbu anaerobne digestije nazivaju se bioplinska postrojenja. Bioplin je čisti i obnovljivi izvor energije te se koristi kao alternativa uporabi fosilnih goriva.⁶

Obrada mulja pomoću *trstike* je također jedan od bioloških načina obrade mulja. S primjenom trstike u obradi mulja počelo se još 1980. godine i od tada je njezina primjena u porastu. Postupak se provodi u bazenima u kojima postoje odvodni kanali te sloj tla na koji se sadi trstika. Otpadni mulj su unosi u bazene, a neugodni mirisi ostaju vezani unutar biljaka. Trstika izlučuje kisik iz korijena te tako održava aerobne uvjete koji pogoduju aerobnoj razgradnji mulja. Na početku procesa bakterije razgrađuju otpadni mulj, a kasnije i veći organizmi poput glista sudjeluju u razgradnji mulja. Uporaba energije i drugih pomoćnih kemikalija u ovom načinu zbrinjavanja je gotovo zanemariva.⁶

2.5. ANAEROBNA DIGESTIJA

Anaerobnom obradom otpada razgrađuje se organska tvar pomoću anaerobnih mikroorganizama bez prisustva kisika. To je endoterman proces te je za njegovo uspješno odvijanje potrebno dovoditi toplinu. Osnovni produkti takvih procesa su bioplin i djelomično stabiliziran organski ostatak.²³ Anaerobna razgradnja smjese različitih supstrata naziva se kodigestija. Svrha kodigestije je uravnotežiti koncentraciju hranjivih tvari i smanjiti udio inhibirajućih i toksičnih tvari te povećati količinu proizvedenog metana. Zbog povećanog broja postrojenja za biološku obradu otpadnih voda, nastaju velike količine mulja koje je potrebno zbrinuti na odgovarajući način.²⁴ Razgradnjom organske tvari anaerobno dobiva se plin sa znatnim udjelom

metana (CH₄ 65-70 % i CO₂ 30-35 %). Uporaba dobivenog bioplina u energetske svrhe ostvarena je prvi put 1895. godine u Engleskoj. Količina bioplina u anaerobnom postupku ovisi o sastavu mulja i njegovom podrijetlu. Donja ogrjevna vrijednost bioplina, uz pretpostavku da je količina metana 65 % je 22.400 kJ m⁻³. Prirodni plin koji sadrži metan, butan i propan, ima donju ogrjevnu vrijednost 37.300 kJ m⁻³. Pretvorbom u električnu energiju, pomoću motora s unutarnjim izgaranjem, stupanj iskorištavanja energije je do 30 %. Toplinska energija od hlađenja motora i ispušnih cijevi može se iskoristiti do vrijednosti 45 % energije plina. Mulj nakon anaerobne stabilizacije sadrži još uvijek oko 50 % organske tvari pa ga nije moguće odložiti na komunalno odlagalište s ostalim komunalnim krutim otpadom.⁴

Anaerobnim postupcima najčešće se obrađuju biorazgradivi otpadni materijali s visokim sadržajem vode. Takvi materijali nisu pogodni za kompostiranje zbog otežanog prolaza kisika kroz kompostnu masu te ih je potrebno prethodno obraditi. Anaerobna digestija čvrstog otpada i/ili otpadnih voda odavno se koristi s ciljem stabilizacije biorazgradivog otpada prije konačnog odlaganja. Prednosti takvog načina zbrinjavanja otpada su:²³

- smanjenje sadržaja organske tvari,
- promjena fizikalnih svojstava materijala (olakšano uklanjanje viška vode iz mulja),
- uništavanje patogenih mikroorganizama,
- nastajanje potencijalno korisnih plinova (metan),
- smanjenje volumena.

2.5.1. Kodigestija

Kodigestija je anaerobna digestija najmanje dvije vrste supstrata s ciljem povećanja učinkovitosti procesa, kako bi prinos metana bio što veći. Učinkovitost kodigestije ostvaruje se odgovarajućim omjerom hranjivih tvari kako bi se stvorili optimalni uvjeti za rast metanogenih bakterija.²⁴ Biomasa uglavnom sadrži ugljikohidrate, lipide, proteine, celulozu i hemicelulozu te je zbog toga i pogodna za proizvodnju bioplina. Teoretski prinos bioplina ovisi o sastavu odnosno o sadržaju lipida, ugljikohidrata i proteina. Lipidi imaju najveći prinos bioplina ali im je potrebno dugo vrijeme razgradnje. Ugljikohidrati i proteini brže se razgrađuju, ali imaju nešto niži prinos bioplina. Celulozni otpad iz proizvodnje uredskog papira i

kartona te slama kao i otpad sličnog sastava koji nastaje u kućanstvu može se anaerobno obraditi. Takvu vrstu otpada karakterizira visoki C:N omjer od 170 pa čak do 1000.²⁵ U procesu kodigestije otpad bogat proteinima može pružiti puferski kapacitet i široki spektar hranjivih tvari. Otpad s visokim udjelom ugljika može uravnotežiti C:N omjer te tako smanjiti vjerojatnost inhibicije zbog prisutnosti amonijaka.²⁵

2.5.1.1. Karton i papir

Otpadni karton i papir čini važan dio biorazgradivog udjela otpada koji se odlaže na komunalna odlagališta. Sastoje se od celuloze, hemiceluloze i lignina, a njihova biorazgradivost ovisi o njihovom kristalnom i amorfnom obliku i o vezi sa drugim molekulama. Zbog takvog sastava razgradnja je dosta spor proces. Sastav kartona i papira značajno se razlikuje ovisno o vrsti i uporabi, tako udio lignina može biti od 2 % kod uredskog papira pa sve do 24 % kod novinskog papira.⁹

Tablica 2.1. Vrijednosti omjera C:N u različitim vrstama otpada.²⁶

<i>Materijal</i>	<i>C:N omjer</i>
Slama pšenice	80-127
Slama općenito	80
Slama zobi	60
Otpadni mulj iz procesa obrade voda	5-16
Papir	100-800
Stabljika kukuruza	60-73

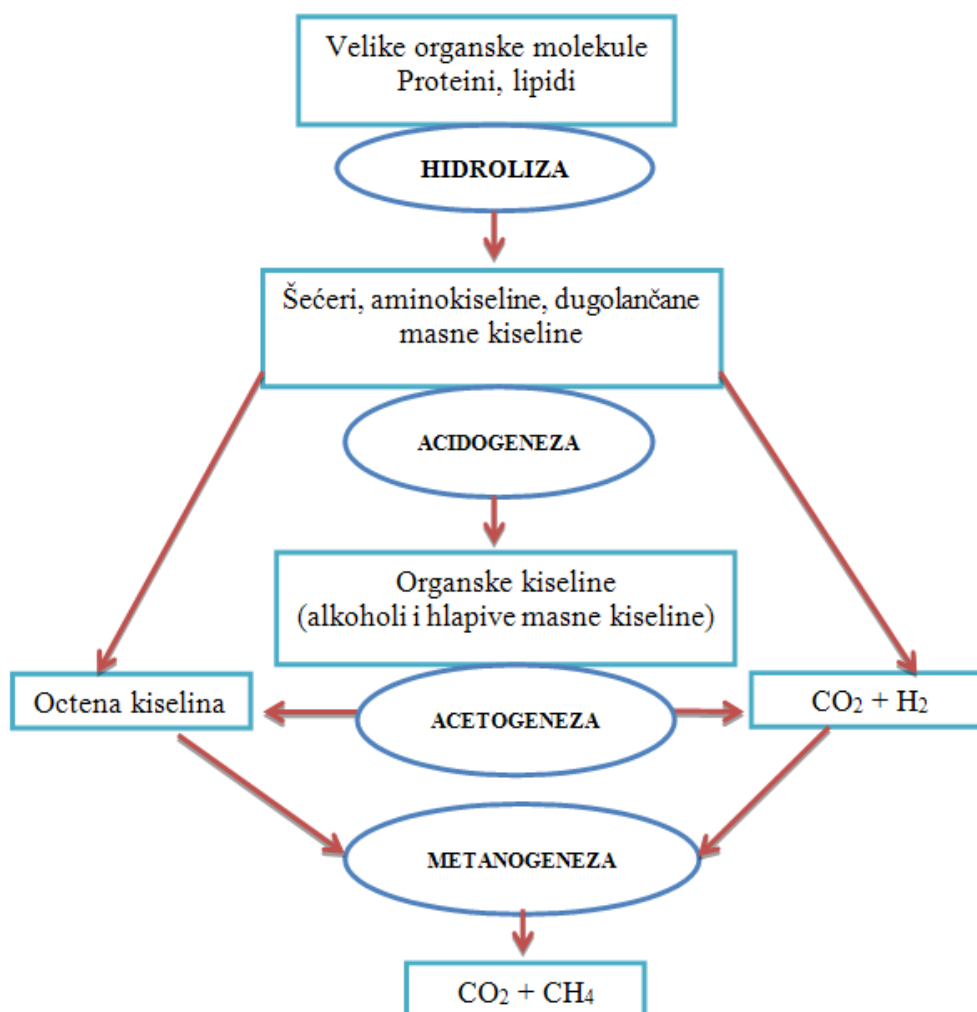
2.5.1.2. Slama

Proizvodnja žita u Europi je jedna od najznačajnijih poljoprivrednih grana. Velike količine slame koje nastaju tijekom branja žita pružaju veliki izvor sirovine za neke druge procese. U prošlosti slama se koristila kao stelja kod uzgoja životinja ili kao prirodno gnojivo. U današnje vrijeme zbog sve veće potražnje za obnovljivim

izvorima energije uporaba slame je pokazala veliki potencijal na tom području. Zbog velikih količina, lake dostupnosti i niske cijene njezina uporaba je obećavajuća i sve se više iskorištavaju njezini potencijali. Glavni nedostatak slame u procesu anaerobne digestije je njezina struktura. Sastoji se od celuloze, hemiceluloze i lignina. Zbog niskog udjela lignina (15-20 %), i visokog udjela ugljikohidrata celuloze (30-40 %) i hemiceluloze (20-30 %), hidroliza slame je spor proces i biokonverzija je niska.¹⁰

2.5.2. Faze anaerobne digestije

Proces anaerobne digestije (slika 2.4.) karakteriziraju različite faze razgradnje supstrata. Svaku fazu procesa provode različite bakterije. Ovisno o uvjetima koji vladaju u procesu izmjenjuju se različite skupine bakterija.²⁷



Slika 2.4. Faze anaerobne digestije.²⁷

Hidroliza je prva faza razgradnje velikih spojeva kao što su lipidi, proteini, polisaharidi na manje molekule lakše topivih spojeva koje se lakše razgrađuju kao što su šećeri, aminokiseline i masne kiseline. Bakterije koje sudjeluju u ovoj fazi procesa izlučuju izvanstanične enzime koji razgrađuju velike molekule do manjih koje se mogu dalje razgrađivati u sljedećim fazama procesa.²⁷ U procesu hidrolize sudjeluju bakterije iz vrste fakultativnih anaerobnih bakterija. Hidroliza uključuje nekoliko podprocesa: sintezu enzima, difuziju, adsorpciju, reakciju i deaktivaciju enzima. Brzina hidrolize ovisi o obliku, površini i veličini čestica supstrata, koncentraciji biomase, proizvodnji enzima i adsorpciji. Određena je brzinom najsporije reakcije u lancu.²³ Proces ovisi o mnogim parametrima kao što su temperatura, pH-vrijednost, broj prisutnih mikroorganizama i veličina čestica. Hidroliza nekih kompleksnih spojeva je ograničavajuća faza, a kada se razgrađuju lakše razgradive molekule ograničavajuće faze su acetogeneza i metanogeneza.²⁷

Acidogeneza je druga faza u kojoj se razgrađuju spojevi nastali u fazi hidrolize do octene kiseline, ugljikovog dioksida, vodika i drugih spojeva. Faza acidogeneza naziva se još i fermentacija, u kojoj se produkti hidrolize uz pomoć acidogenih bakterija transformiraju u metanogene spojeve. Bakterije odgovorne za fermentaciju su fakultativni i striktni anaerobni mikroorganizmi.²⁷ Tijekom acidogeneze nastaju hlapive masne kiseline, uključujući octenu kiselinu, propionsku kiselinu i maslačnu kiselinu te alkoholi koji se ne mogu direktno razgraditi djelovanjem metanogenih bakterija, već se dodatno moraju oksidirati. Razgradnja monosaharida može se provoditi tijekom nekoliko reakcija u kojima nastaju različiti produkti kao što su hlapive masne kiseline, mliječna kiselina i etanol uz različitu količinu proizvedene energije. Tijekom razgradnje ovisi o koncentraciji supstrata, pH-vrijednosti i koncentraciji otopljenog vodika. Najznačajniji utjecaj na tijek acidogeneze ima parcijalni tlak. U sustavima s niskim parcijalnim tlakom vodika metanogene bakterije razgrađuju ugljikohidrate do octene kiseline i vodika. Pri niskom parcijalnom tlaku vodika nastajanje octene kiseline i vodika je značajnije u odnosu na etanol ili maslačnu kiselinu kao produkt razgradnje. Acidogeneza je najčešće najbrži korak u razgradnji složenih organskih supstrata koja se provodi u tekućoj fazi. Najvećim dijelom nastaje octena kiselina (oko 51 %) te vodik (oko 19 %) dok se preostalih 30 % odnosi na više hlapive masne kiseline, alkohole i mliječnu kiselinu.²³

Acetogeneza je treća faza u kojoj se do octene kiseline i vodika oksidiraju neki produkti fermentacije koji se ne mogu direktno razgraditi do metana djelovanjem

metanogenih bakterija. Proizvodnja vodika povećava parcijalni tlak vodika u reaktoru, što može inhibirati metabolizam acetogenih bakterija.²⁷ Tijekom metanogeneze vodik se transformira u metan. Reakcije acetogeneze i metanogeneze se odvijaju paralelno u uskom rasponu vrlo niskih tlakova.²³

Metanogeneza je četvrta faza procesa u kojoj se octena kiselina, vodik i ugljikov dioksid djelovanjem metanogenih bakterija razgrađuju do metana i ugljikovog dioksida. Metanogene bakterije podijeljene su u dvije skupine. Prva skupina metanogenih bakterija razgrađuje octenu kiselinu do metana i ugljikovog dioksida te se na ovaj način dobije do 70 % metana u anaerobnom reaktoru. Druga skupina koristi vodik kao elektron donor te ugljikov dioksid kao elektron akceptor pri proizvodnji metana.²³ Gotovo sve metanogene bakterije mogu proizvoditi metan iz vodika i ugljikovog dioksida, dok samo nekoliko vrsta mogu za proizvodnju koristiti octenu kiselinu kao supstrat. Na aktivnost metanogenih bakterija utječu procesni uvjeti kao što su temperatura, pH-vrijednost, sastav supstrata te brzina unosa organske tvari u reaktor. U proizvodnji metana važnu ulogu imaju i homoacetogene bakterije koje provode biotransformaciju vodika i octene kiseline. Ovisno o koncentraciji vodika, homoacetogene bakterije mogu oksidirati ili sintetizirati octenu kiselinu.²³

2.5.3. Čimbenici koji utječu na anaerobnu digestiju

Anaerobna digestija je složen biokemijski proces te je potrebno održavati optimalne procesne uvjete za održavanje željenih kemijskih i biokemijskih reakcija unutar reaktora.²⁷

Temperatura. Pri visokim temperaturama brzina kemijske i biološke reakcije je veća nego pri nižim temperaturama. Brzina bioloških reakcija ovisi o brzini rasta mikroorganizama koja ovisi o temperaturi. Anaerobna digestija se provodi u širokom spektru temperaturnog područja, od psihrofilnih (ispod 20 °C), mezofilnih (20-45 °C) te termofilnih (45-65 °C). Temperatura uvelike utječe na proces anaerobne digestije, na parcijalni tlak vodika u procesu, brzinu rasta i metabolizam mikroorganizama te na dinamiku populacije. Visoka temperatura utječe na povećanje topivosti organskih spojeva, poboljšanje bioloških i kemijskih reakcija, smanjenje broja patogenih mikroorganizama. Također utječe na oslobađanje amonijaka u procesu što može utjecati na rast nekih mikroorganizama. Temperatura ima važnu ulogu u samom procesu, a velike temperaturne promjene unutar samog reaktora mogu negativno

utjecati na ponašanje bakterija pogotovo metanogenih.²⁷ Reakcije pri višim temperaturama provode se u kraćem vremenu od reakcija pri nižim temperaturama. Količina dobivenog metana je veća u mezofilnim uvjetima, ali treba napomenut da je tu potreba za energijom veća.²³

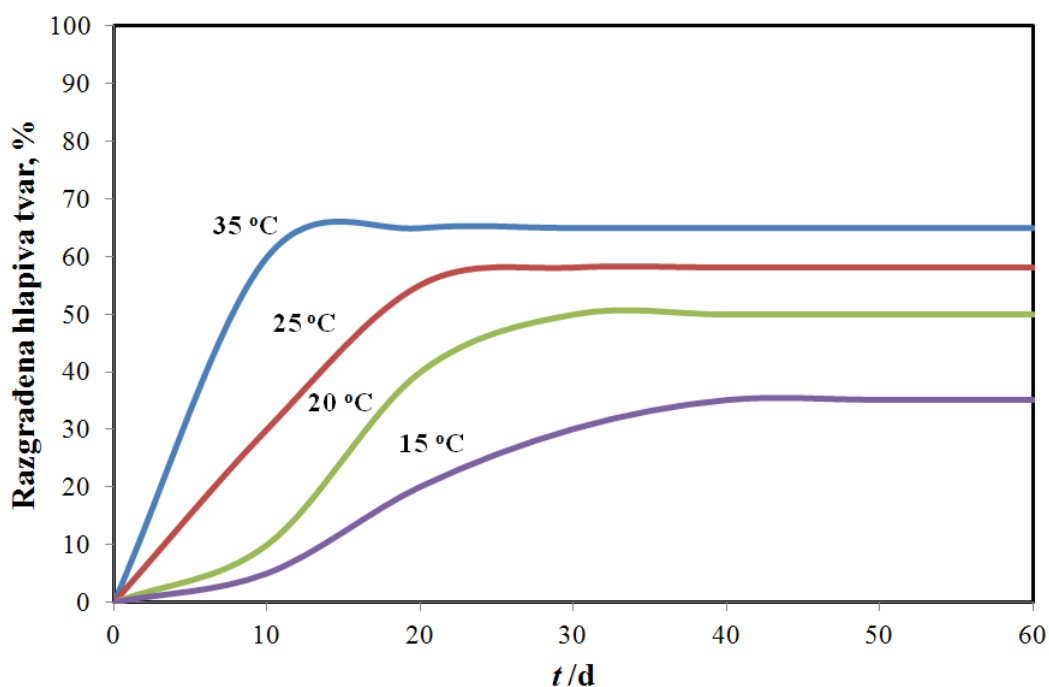
Vrijednost pH. Mikroorganizmi koji sudjeluju u različitim fazama anaerobne digestije trebaju različite pH-vrijednosti za optimalne uvjete rasta. Potrebno je uspostaviti ravnotežu između proizvodnje i potrošnje kiselina kako bi se mikroorganizmi mogli održavati unutar reaktora. Promjena pH-vrijednosti može biti indikator ili uzrok negativnih procesa unutar reaktora. Održavanje metanogenih bakterija je u području pH-vrijednosti od 6,5 do 8,0; a fermentacijskih u širem rasponu pH-vrijednosti od 4,5 do 8,5. Ako dođe do velike promjene u pH-vrijednosti unutar reaktora zaustavlja se metanogena faza procesa i dolazi do nakupljanja kiselina što uzrokuje ukupnu inhibiciju procesa. Praćenje, kontrola i podešavanje pH-vrijednosti od velike su važnosti za uspostavu stabilnih uvjeta u procesu.²⁷

Hranjive tvari. Dovoljne količine hranjivih tvari i elementi u tragovima potrebi su za normalan rast i održavanje mikroorganizama unutar samog reaktora. Tu spadaju: ugljik, dušik, fosfor, sumpor, kalij, kalcij, nikal, cink, kobalt, željezo i bakar. Veće koncentracije hranjivih tvari mogu biti inhibitori rasta mikroorganizama. Otpadne vode mogu sadržavati visoke koncentracije fosfora i dušika što može inhibirati proces.²⁷

Miješanje. U anaerobnom reaktoru miješanjem se želi postići što bolji kontakt između mikroorganizama i hranjivih tvari, spriječiti nastanak površinskog sloja i pjenjenja unutar reaktora, taloženja u reaktoru, održavanje stalne temperature u svakom dijelu reaktora, smanjenje mogućnosti nastanka mrtvih mjesta u reaktoru što utječe na smanjenje radnog volumena reaktora. Neke studije koje su provedene u svrhu određivanja utjecaja brzine miješanja na rad reaktora su pokazale da minimalno miješanje povećava toleranciju sustava na veće organsko opterećenje za razliku od sustava gdje je veća brzina miješanja.²⁷ Visoka brzina miješanja uzrokuje smanjenje pH-vrijednosti unutra reaktora što uzrokuje smanjenu proizvodnju bioplina.²⁷ Postupak miješanja nije potrebno provoditi kontinuirano već se može provoditi u određenim vremenskim razmacima ovisno o tipu reaktora, vrsti miješala i supstratu u reaktoru.²⁴

Organsko opterećenje. Odnosi se na količinu organskih tvari u reaktoru. Odgovarajuća stopa organskog opterećenja ovisi o dizajnu reaktora, vremenu zadržavanja i sastavu supstrata. Visoko organsko opterećenje povećava proizvodnju

bioplina, ali uzrokuje i više nestabilnosti u rektoru zbog akumulacija organskih kiselina. Nisko organsko opterećenje smanjuje opterećenje sustava i smetnje nastale zbog akumulacije organskih kiselina, jer može doći do smanjene proizvodnje bioplina i ne iskorištenja potencijala rektora što smanjuje ekonomičnost procesa. Zbog što veće proizvodnje bioplina i sprječavanja problema akumulacijom organskih kiselina, potrebno je odrediti optimalnu vrijednost organskog opterećenja za svaki pojedini sustav.²⁷



Slika 2.5. Utjecaj temperature na vrijeme zadržavanja i postotak razgrađene hlapive tvari.²³

Vrijeme zadržavanja. Vrlo je važan parametar koji ovisi o vrsti rektora u kojem se provodi proces i o vrsti supstrata koji se obrađuje. U sustavu se mogu određivati dva vremena zadržavanja. Hidrauličko vrijeme zadržavanja predstavlja vrijeme zadržavanja tekuće faze u rektoru. Drugo vrijeme zadržavanja je vrijeme zadržavanja čvrste faze u rektoru. Udio razgrađenog organskog opterećenja se povećava s dužim vremenom zadržavanja, međutim udio metana u bioplinu će se smanjivati nakon što se prijeđe optimalno vrijeme zadržavanja.²⁷ Vrijeme zadržavanja ovisi o sastavu i karakteristikama supstrata. Za lako razgrađive supstrate potrebno je

kraće vrijeme zadržavanja.²⁴ Vrijeme potrebno za dobivanje stabilnog produkta ovisi o temperaturi (slika 2.5.) i miješanju unutra reaktora. Najčešće vrijeme zadržavanja čvrste faze je od 30 do 60 dana, dok neki visoko učinkoviti procesi mogu imati vrijeme zadržavanja čvrste faze oko 15 dana.²³

Toksičnost. Postoje tvari koje mogu negativno utjecati na rast anaerobnih mikroorganizama. Takve tvari mogu se naći u ulaznoj struji u rektoru ili mogu nastati u različitim procesima u samom rektoru. Organske kiseline, kao glavni međuprodukt ako su prisutne u visokim koncentracijama uz acetat, vodik i metanol, mogu inhibirati proces anaerobne digestije. Amonijak je najčešći inhibitor procesa. Nastaje procesom razgradnje tvari bogatih dušikom, najčešće iz proteina. Toksičnost amonijaka se povećava porastom pH-vrijednosti i temperature. Porastom temperature povećava se koncentracija slobodnog amonijaka koji može prodirati kroz staničnu stjenku mikroorganizama. Oksidi sumpornih spojeva također toksično djeluju na mikroorganizme. Sulfato-reducirajuće bakterije natječu se s metanogenim i acetogenim bakterijama oko organskih kiselina, alkohola i ostalih hranjivih tvari što utječe na manji udio metana u bioplina. Teški metali koji se mogu pronaći u otpadnim vodama iz kućanstava, a pogotovo industrije, također toksično djeluju na anaerobne mikroorganizme. Bakar i nikal, koji su u malim koncentracijama važni za normalan rast i razvoj mikroorganizama, pri većim koncentracijama mogu izazvati toksične učinke na mikroorganizme.²⁷

Omjer ugljika i dušika (C:N). Odnos između količine ugljika i dušika u organskoj tvari predstavlja omjer ugljika i dušika. Optimalni C:N omjer kod anaerobne digestije iznosi između 20 i 30. Visoka vrijednost C:N omjera je pokazatelj brze potrošnje dušika i rezultira niskom proizvodnjom metana. Pri nižim vrijednostima C:N omjera dolazi do oslobađanja većih količina amonijaka što povisuje pH-vrijednost unutra reaktora iznad 8,5 što je nepovoljno za metanogene bakterije jer dolazi do smanjene proizvodnje metana. Optimalna vrijednost C:N omjera se može postići miješanje otpada visokog i niskog C:N omjera odnosno kodigestijom.²⁸

Dizajn rektora. Osnovni zahtjevi kod dizajna reaktora su omogućiti visoku koncentraciju organskog opterećenja i kratko vrijeme zadržavanja kako bi reaktor bio manjih dimenzija, a prinos metana što veći. Tijekom izvedbe reaktora mora se paziti na provedbu miješanja i na gubitak topline. Izbor reaktora ovisi o vrsti materijala koji se obrađuje. Postoje tri osnovna tipa reaktora: šaržni reaktor, jednofazni kontinuirani

reaktor i višefazni reaktor. Najjednostavniji po izvedbi je šaržni reaktor, jer se napuni na početku procesa i nakon određenog vremena zadržavanja prazni. Sljedeći tip reaktora je jednofazni kontinuirani reaktor, gdje se cijeli postupak razgradnje odvija kontinuirano unutar jednog reaktora. Treći tip reaktora je dvofazni ili višefazni reaktor. Kod ove vrste reaktora je karakteristično to što su faze hidrolize i acetogeneze odvojene od faza acetogeneze i metanogeneze, to jest pojedine grupe faze se odvijaju u različitim reaktorima koji su povezani. Višefazni reaktori su skuplji i teži za održavanje, ali su istraživanja pokazala da imaju veću učinkovitost.²³ U slučaju obrade gnojovke u višefaznim procesima količina proizvedenog metana je bila za 9 % veća od one u jednofaznim reaktorima.²³

2.5.4. Biokemijski potencijal proizvodnje metana

Određivanje biokemijskog potencijala proizvodnje metana, odnosno provođenje BMP testa (*eng. Biochemical Methane Potential*) se najčešće koristi za određivanje mogućnosti anaerobne obrade pojedinog supstrata. Provođenje BMP testa je relativno jeftin, brz i jednostavan način određivanja potencijala otpada za dobivanje metana. Također se koristi pri određivanju potencijala mješavine supstrata odnosno u procesu kodigestije.²⁷

Osnova provođenja BMP testa je da se supstrat čiji se potencijal za dobivanje bioplina želi odrediti pomiješa sa inokulumom, inkubira u zatvorenoj bočici na određenoj temperaturi te se mjeri volumen i sastav nastalog bioplina. Inokulum je najčešće anaerobni mulj iz postrojenja za anaerobnu obradu otpadnih voda. Trajanje testa ovisi o biorazgradivosti supstrata koji se želi anaerobno obraditi. Potencijal supstrata za dobivanje metana se iskazuje pri standardnoj temperaturi i tlaku ($\text{cm}^3 \text{CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{HT}^{-1}$).²⁷

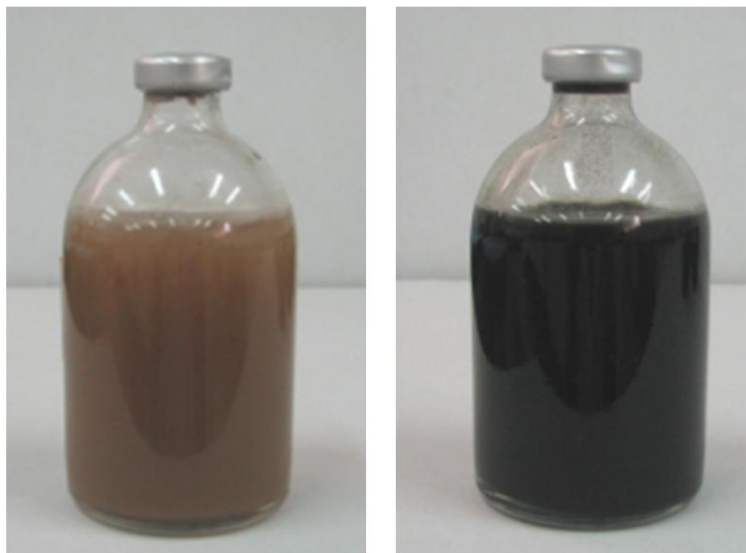
Drugi testovi za određivanje potencijala bioplina su načelno isti, ali tehnički pristup i postavljanje eksperimenta se značajno razlikuju. Razlikuju se u predobradi supstrata, inokulumu, vremenu inkubacije i mjerenju nastalog bioplina. Nastali bioplin može se odrediti mjerenjem volumena kod stalnog tlaka (volumetrijska metoda), mjerenjem porasta tlaka kod stalnog volumena te mjerenjem udjela metana u bioplinu pomoću plinskog kromatografa.²⁷

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

3.1.1. Aktivni mulj

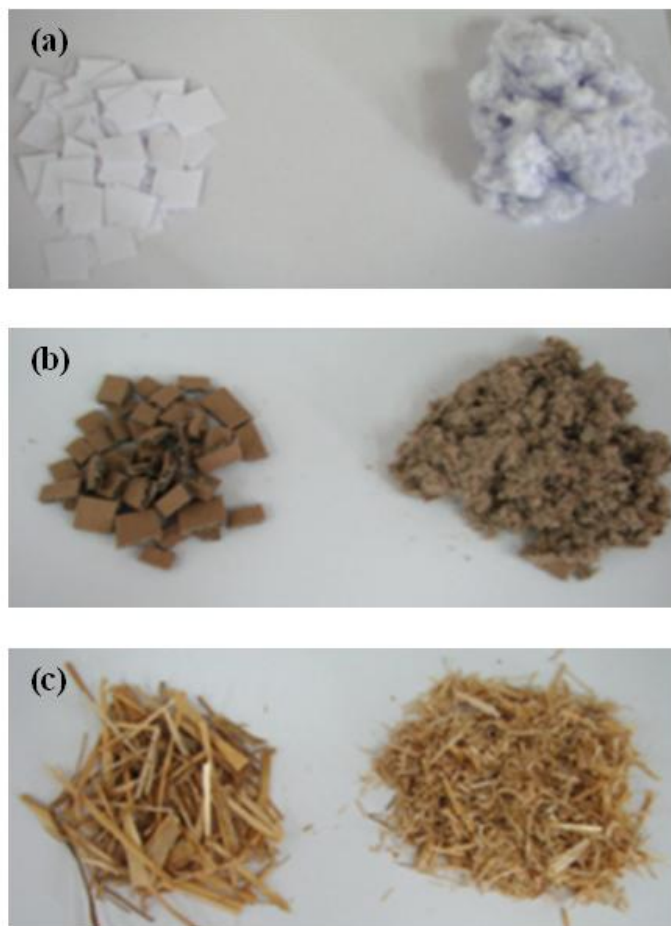
U radu su korištene dvije vrste aktivnog mulja: aerobni i anaerobni. Ugušćeni aerobni mulj (slika 3.1a.) je dopremljen iz Uređaja za obradu otpadnih voda, Pliva Hrvatska d.o.o. i korišten kao supstrat (S) za anaerobnu digestiju. Anaerobni mulj (slika 3.1b.) dopremljen je iz Uređaja za obradu otpadne vode iz proizvodnje pekarskog kvasca Anamet, Kvasac d.o.o. i korišten kao inokulum 1 (I1). Prilagođeni anaerobni mulj korišten je kao inokulum 2 (I2).



Slika 3.1. Fotografski snimak (a) aerobnog i (b) anaerobnog mulja.

3.1.2. Kosupstrati

Kosupstrati, KS, (slika 3.2.) korišteni u radu su: uredski papir (P), Mondi, Austrija, karton (K), Hamburger, Mađarska i pšenična slama (PS). Za potrebe pokusa kosupstrati su usitnjeni pomoću mlinca za usitnjavanje.



Slika 3.2. Fotografski snimak kosupstrata u izvornom i usitnjenom obliku (a) uredski papir, (b) karton i (c) pšenična slama.

3.1.3. Mjerni instrumenti i oprema

Za određivanje suhe tvari i udjela vlage korišten je sušionik Sterimatic ST-11, Instrumetaria, Hrvatska. Za određivanje hlapive tvari korištena je peć za žarenje Demiterm Easy, Elektrosanitarij, Hrvatska. Vrijednost pH određivana pH-metrom Sentix® 940, Multi 3430 set F, WTW, Njemačka. Pri određivanju dušika korišten je uređaj Kjeltex 2001, FOSS, SAD. Usitnjavanje kosupstrata se provelo pomoću mlinca, Gorenje, Slovenija. Anaerobni reaktor korišten u radu je W8 anaerobic digester, Armfield, Engleska. Sastav nastalog bioplina određivan je plinskim kromatografom SRI 8610C, SAD. Mikroskopski preparati pregledavani su pomoću svjetlosnog mikroskopa (Olympus BX50, Olympus Optical Co. Ltd., Japan) opremljenog kamerom za snimanje mikrofotografija (Olympus DP 10 kamera).

3.2. METODE RADA

3.2.1. Biokemijski potencijal proizvodnje metana - BMP test

U ovom radu provedena su tri BMP testa označena od BMP-1 do BMP-3. U svakom BMP testu (Tablica 3.1.) provedeno je više pokusa označenih s P1-P7 i P10-P12 s ugušćenim aerobnim muljem (S), odabranim kosupstratom KS (K, P, PS) i inokulumom (I1 i I2). Početna vrijednost C:N omjera mješavine iznosila je 30.

Tablica 3.1. Provedba BMP testova.

BMP test	BMP-1			BMP-2				BMP-3		
Pokus	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P10	P11	P12
Supstrat	S									
KS	K	P	PS	K						
Omjer C:N	30									
Inokulum	I1						I2			
I/(S+KS)	0,1			1,0	1,5	2,0	3,0	1,0	1,5	2,0
V(I), cm ³	10,0			51,6	61,5	68,7	76,1	51,6	61,5	68,7
V(S), cm ³	90,0			48,9	38,4	31,6	23,8	48,9	38,4	31,9
m(KS), g	0,17	0,06	0,21	0,09	0,08	0,06	0,04	0,09	0,08	0,06

U BMP-1 testu (Tablica 3.1.) pri kodigestiji $I1/(S+KS)=0,1$ ovisno o korištenom kosupstratu K, P i PS provedena su tri pokusa P1-P3. U BMP-2 testu u P4-P7 pri kodigestiji priređeni su različiti omjeri $I1/(S+K)$ od 1,0 do 3,0. U BMP-3 testu u P10-P12 pri kodigestiji priređeni su različiti omjeri $I2/(S+K)$ od 1,0 do 3,0.

Prije postavljanja pokusa u S i I su određivani: udio suhe tvari, $w(ST)$, udio hlapive tvari, $w(HT)$, C:N omjer i pH-vrijednost. Pokusi su provedeni u hermetički zatvorenim bočicama (slika 3.3.) od 124 cm³. Bočice su sadržavale po 100 cm³ mješavine I/(S+KS). Kroz čep je provučena medicinska igla koja se u bočici nalazila iznad dodane mješavine, a s vanjske strane je pomoću gumene cjevčice povezana s medicinskom špricom od 60 cm³ za sakupljanje nastalog bioplina. Bočice su

termostatirane pri 37 °C, 21 dan. Dnevno je očitavan volumen nastalog bioplina te je sadržaj u bočicama homogeniziran ručno pazeći da mješavina ne dodiruje iglu. Analiza sastava bioplina određivana je plinskim kromatografom. Na kraju pokusa u mješavini S/I1/K su određivani: $w(\text{ST})$, $w(\text{HT})$, C:N omjer i pH-vrijednost.



Slika 3.3. Fotografski snimak priređenog BMP testa.

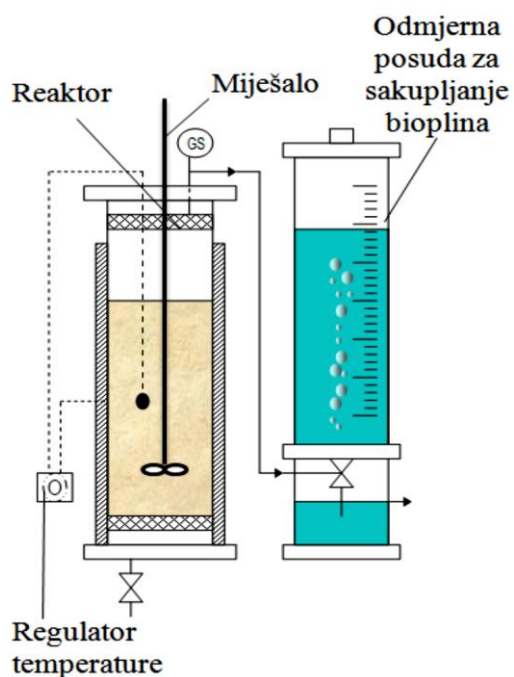
3.2.2. Anaerobna digestija

Na temelju rezultata BMP testova odabran je omjer I/(S+KS) i kosupstrat koji pokazuju najveći potencijal za dobivanje bioplina.



Slika 3.4. Fotografski snimak uređaja za anerobnu digestiju.

Pokusi su provedeni u anaerobnom rektoru od 5 dm³ (slika 3.4.) pri 37 °C i 35 dana. Provedena su dva pokusa P8 i P9 uz I1/(S+K)=0,1; I1/(S+K)=1,0 i početnu vrijednost C:N omjera 30. U pokusu P8 mješavina za digestiju je sadržavala: $m(K)=5,1$ g, $V(S)=2,73$ dm³, $V(I1)=0,29$ dm³, a u pokusu P9: $m(K)=2,7$ g, $V(S)=1,47$ dm³, $V(I1)=1,55$ dm³.



Slika 3.5. Shematski prikaz aparature za anaerobnu digestiju.

Pokus anaerobne digestije se provodi se tako da se prvo kroz otvor na vrhu reaktor napuni s 3 dm³ priređene mješavine za digestiju (slika 3.5.). Posuda za sakupljanje bioplina napuni se do vrha demineraliziranom vodom. Za postizanje anaerobnih uvjeta, nakon zatvaranja reaktora, potrebno je reaktor propuhati s CO₂. Reaktor je pomoću gumene cijevi spojen s odmjernom posudom. Volumen proizvedenog plina, koji odgovara volumenu istisnute tekućine, izmjeren je pomoću odmjernih posuda za sakupljanje bioplina. Ovisno o količini nastalog plina tijekom jednog dana očitani su volumeni te se posuda za sakupljanje bioplina ponovo dopunila do vrha demineraliziranom vodom. Jednom dnevno sadržaj u rektoru je homogeniziran pomoću miješala. Tijekom pokusa iz reaktora je pomoću medicinske šprice i igle izuziman uzorak plina (slika 3.4.) te je plinskom kromatografijom

određivan udio metana u bioplina. Prije početka i na kraju pokusa određivani su udjeli suhe i hlapive tvari te omjer C:N i pH-vrijednost u priređenoj mješavini i digestatu.

3.2.3. Fizikalno-kemijska analiza

Maseni udio suhe tvari, ST, određivan je sušenjem uzorka pri 105 °C do konstantne mase, a udio hlapive tvari, HT, određivan je žarenjem suhog uzorka pri 500 °C.²⁹ Udio ugljika izračunat je iz dobivene vrijednosti udjela hlapive tvari podijeljen s 1,8. Udio dušika određivan je kao ukupni dušik prema Kjeldahlu, standardnoj metodi za određivanje dušika.³⁰ Kemijska potrošnja kisika, KPK, određivana je spektrofotometrijski i suspendirana tvar, SS, gravimetrijski prema standardnoj metodi.³¹ Iz razlike ukupne suspendirane i anorganske tvari dobiva se organski udio u suspendiranoj tvari, VSS.

3.2.4. Određivanje volumnih udjela metana, ugljikovog dioksida i dušika

Uzorci bioplina analizirani su plinskim kromatografom koji je opremljen s dvije kolone; molekularno sito (dužine 1 m) i Hayesep-D (dužine 2 m) i s dva detektora: TCD (detektor toplinske vodljivosti) i FID (plameno-ionizacijski) detektor. Plin nosilac je helij, protoka 20 cm³ min⁻¹. Za određivanje određenih plinova potrebno je prethodno provesti baždarenje sa standardnim plinskim smjesama. Plinski kromatograf je spojen s računalom koje bilježi i pohranjuje podatke. Za bilježenje i obradu podataka na računalu korišten je program Peak Simple 3D.

3.2.5. Mikrobiološka analiza

Za mikrobiološku analizu digestata priređena je hranjiva podloga (Biolife Manual, Second Edition, Ingraf, Milano, Italija, 1991). Ukupan broj živih stanica, CFU, određivan je naciepljivanjem 1 cm³ homogeniziranog uzorka na hranjivi agar u Petrijevim zdjelicama koje su inkubirane pri 37 °C, 24-48 sati. Iz mješovite kulture izolirane su čiste kulture i bojane po Gramu. Mikroskopski preparati su pregledavani pomoću svjetlosnog mikroskopa te su snimane su mikrofotografije pri povećanju od 1000× u prolaznoj svjetlosti.

4. REZULTATI

4.1.FIZIKALNO-KEMIJSKA ANALIZA

U radu su korištene dvije vrste aktivnog mulja: aerobni i anaerobni (poglavlje 3.1.1.). Ugušćeni aerobni mulj korišten je kao supstrat (S) za anaerobnu digestiju. Anaerobni mulj korišten kao inokulum 1 (I1). Prilagođeni anaerobni mulj, iz pokusa opisanog u poglavlju 3.2.2., korišten je kao inokulum 2 (I2). Kosupstrati, KS (poglavlje 3.1.2.) korišteni u radu su: uredski papir (P), karton (K) i pšenična slama (PS). Postupkom opisanim u poglavlju 3.2.3. provedena karakterizacija S, I i KS. Rezultati su prikazani tablicama 4.1. i 4.2.

Tablica 4.1. Rezultati fizikalno-kemijske analize supstrata i inokuluma.

Analize	S	I1	I2
γ (ST) / g dm ⁻³	11,17	22,00	14,09
γ (HT) / g dm ⁻³	7,00	8,47	8,82
w (H ₂ O) / %	98,70	97,80	98,53
γ (SS) / g dm ⁻³	8,35	12,87	/
γ (VSS) / g dm ⁻³	6,54	6,34	/
VSS/SS	0,78	0,49	/
w (C) / %	34,86	21,32	34,83
w (N) / %	5,37	7,16	5,76
C:N / -	6,58	3,03	6,05
KPK _{nefiltriranog} / mg O ₂ dm ⁻³	9161,50	12808,00	/
KPK _{filtrata} / mg O ₂ dm ⁻³	603,59	3551,50	/
pH-vrijednost / -	7,60	7,54	7,20

Tablica 4.2. Rezultati fizikalno-kemijske analize kosupstrata.

Analize	K	P	PS
w (ST) / %	95,72	94,86	94,43
w (hlapive tvari) / %	85,67	87,40	97,25
w (H ₂ O) / %	4,10	5,20	5,55
w (C) / %	47,60	48,56	54,23
w (N) / %	0,24	0,09	0,32
C:N /-	196,94	516,48	169,00

4.2. BMP TEST

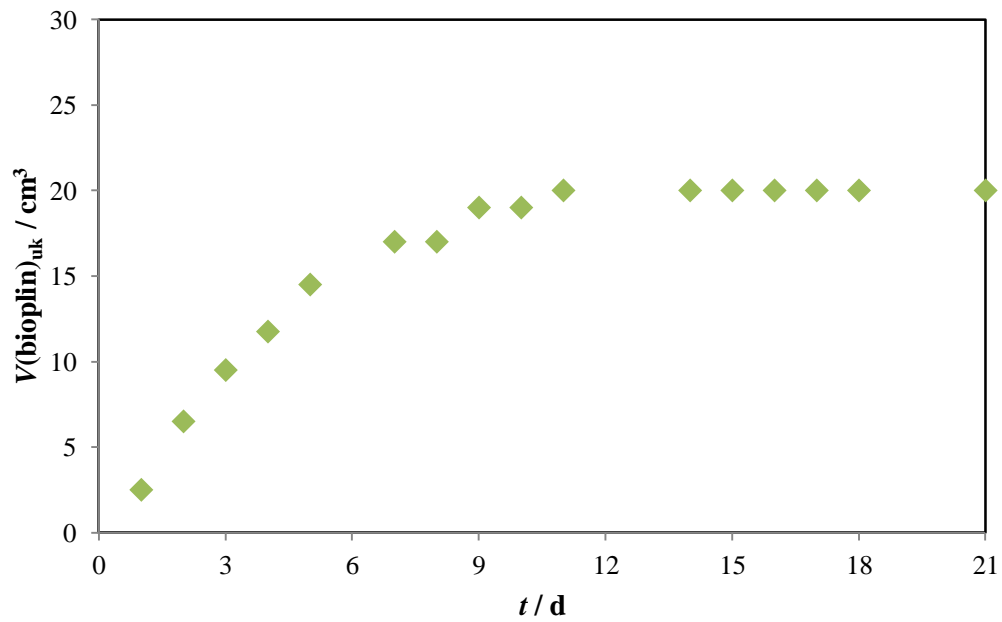
Postupkom opisanim u poglavlju 3.2.1. provedena su tri BMP testa. U svakom BMP testu (Tablica 3.1.) provedeno je više pokusa označenih s P1-P7 i P10-P12 s ugušćenim aerobnim muljem (S), odabranim kosupstratom KS (K, P, PS) i inokulumom (I1 i I2). Za svaki pokus provedena je fizikalno-kemijska analiza (poglavljje 3.2.3.) na početku (P-0) i na kraju pokusa u 21. danu (P-21). U svakom pokusu određivan je sastav nastalog bioplina (poglavljje 3.2.4.).

4.2.1. BMP-1 test

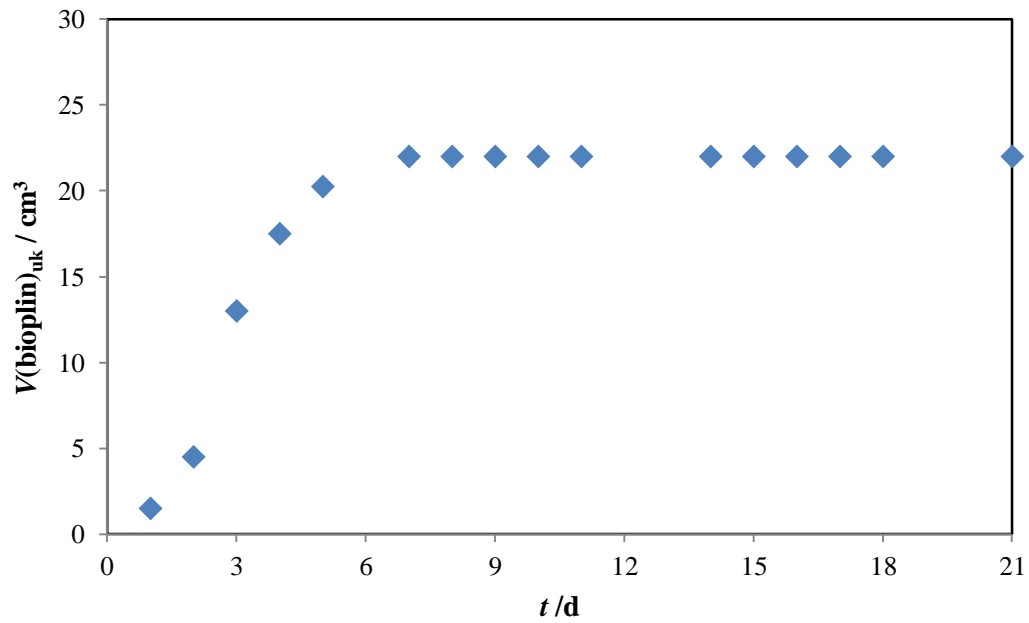
U BMP-1 testu (Tablica 3.1.) pri kodigestiji $I1/(S+KS)=0,1$ ovisno o korištenom kosupstratu K, P i PS provedena su tri pokusa P1-P3. Rezultati BMP-1 testa prikazani su slikama 4.1.-4.4. i tablicama 4.3. i 4.4.

Tablica 4.3. Rezultati fizikalno-kemijske analize mješavine S, I1 i KS u BMP-1 testu.

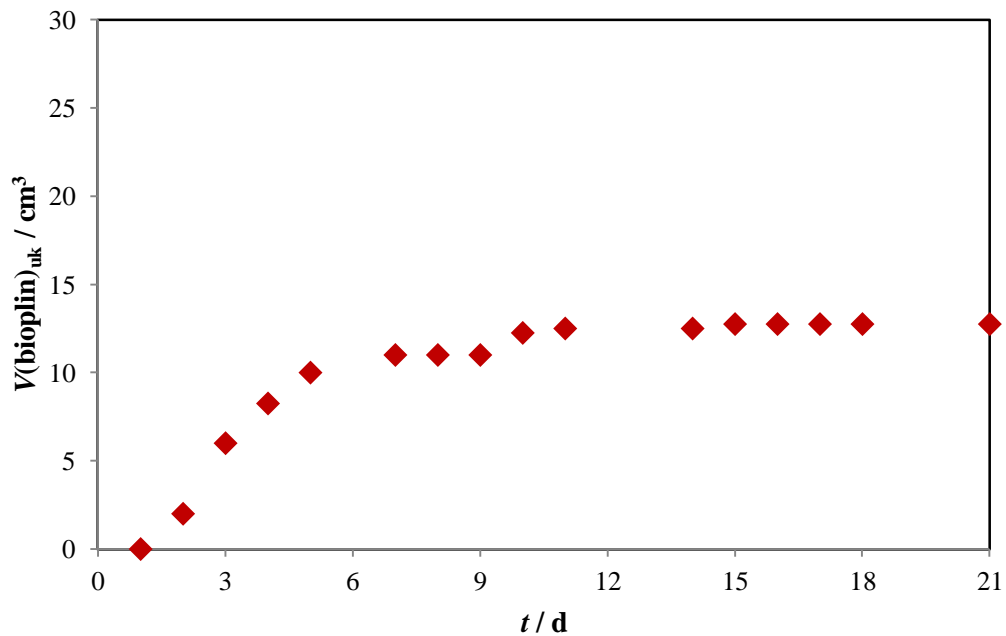
Analize	P1		P2		P3	
	P1-0	P1-21	P2-0	P2-21	P3-0	P3-21
w (ST) / %	1,25	1,11	1,26	1,54	1,39	1,13
w (HT) / %	55,79	55,58	56,27	51,47	50,66	55,82
w (H ₂ O) / %	98,75	98,89	98,74	98,89	98,61	98,87
w (C) / %	30,99	30,86	31,26	28,59	28,15	31,01
w (N) / %	5,96	5,96	5,16	6,50	4,16	5,71
C:N / -	5,20	5,16	6,06	4,39	6,77	5,43
pH-vrijednost / -	/	6,71	/	6,82	/	6,62



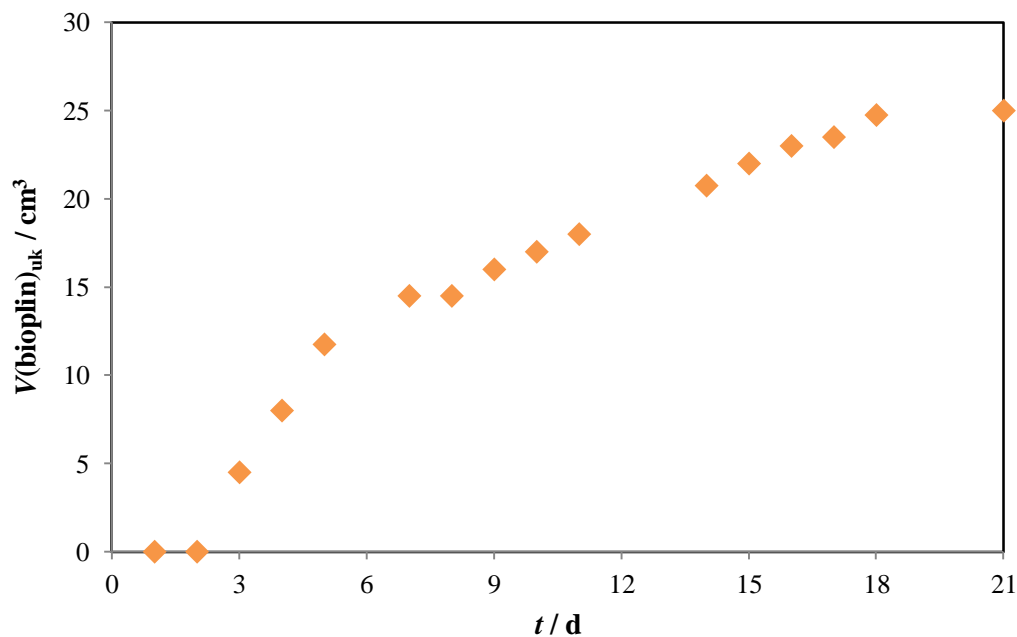
Slika 4.1. Grafički prikaz promjene kumulativnog volumena bioplina za inokulum I1 tijekom 21 dana, pri 37 °C.



Slika 4.2. Grafički prikaz promjene kumulativnog volumena bioplina nastao procesom kodigestije tijekom 21 dana, pri 37 °C u P1.



Slika 4.3. Grafički prikaz promjene kumulativnog volumena bioplina nastao procesom kodigestije tijekom 21 dan, pri 37 °C u P2.



Slika 4.4. Grafički prikaz promjene kumulativnog volumena bioplina nastao procesom kodigestije tijekom 21 dana, pri 37 °C u P3.

Tablica 4.4. Sastav bioplina za I1 i pokusima P1-P3 u BMP-1 testu.

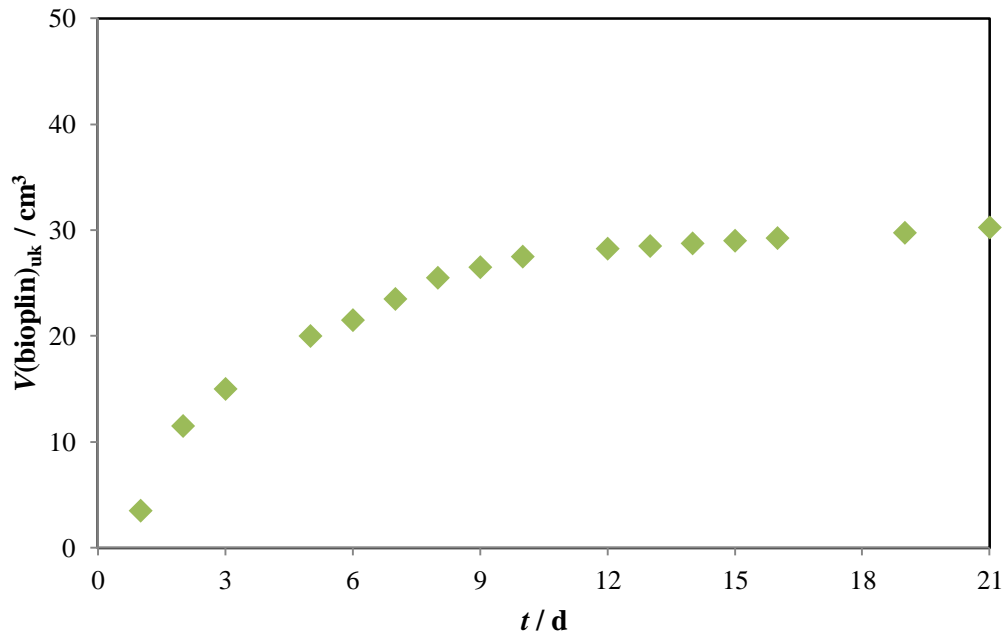
Pokus #	Uzorak	t / d	Sastav bioplina		
			$\varphi(\text{CH}_4) / \%$	$\varphi(\text{N}_2) / \%$	$\varphi(\text{CO}_2) / \%$
	I1	7	28,73	37,47	4,89
P1	I1/(S+K)	7	28,96	35,20	6,03
P2	I1/(S+P)	7	23,54	45,25	4,06
P3	I1/(S+PS)	7	25,33	42,38	5,19
		21	31,06	31,44	6,23

4.2.2. BMP-2 test

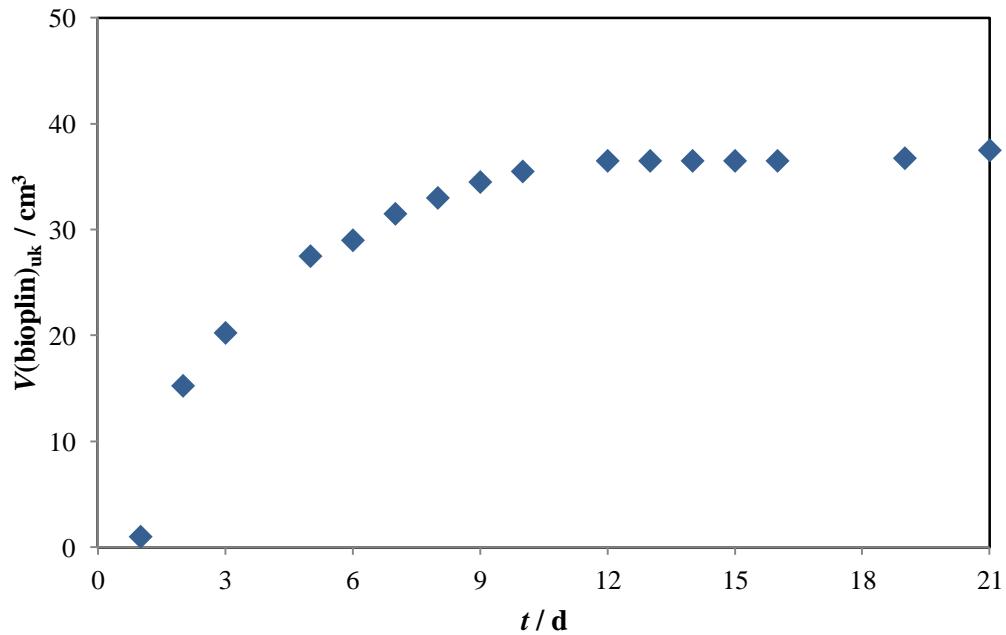
U BMP-2 testu (Tablica 3.1.) u P4-P7 pri kodigestiji priređeni su različiti omjeri I1/(S+K) od 1,0 do 3,0. Rezultati BMP-2 testa prikazani su slikama 4.5.-4.9. i tablicama 4.5. i 4.6.

Tablica 4.5. Rezultati fizikalno-kemijske analize mješavine S, I1 i KS u BMP-2 testu.

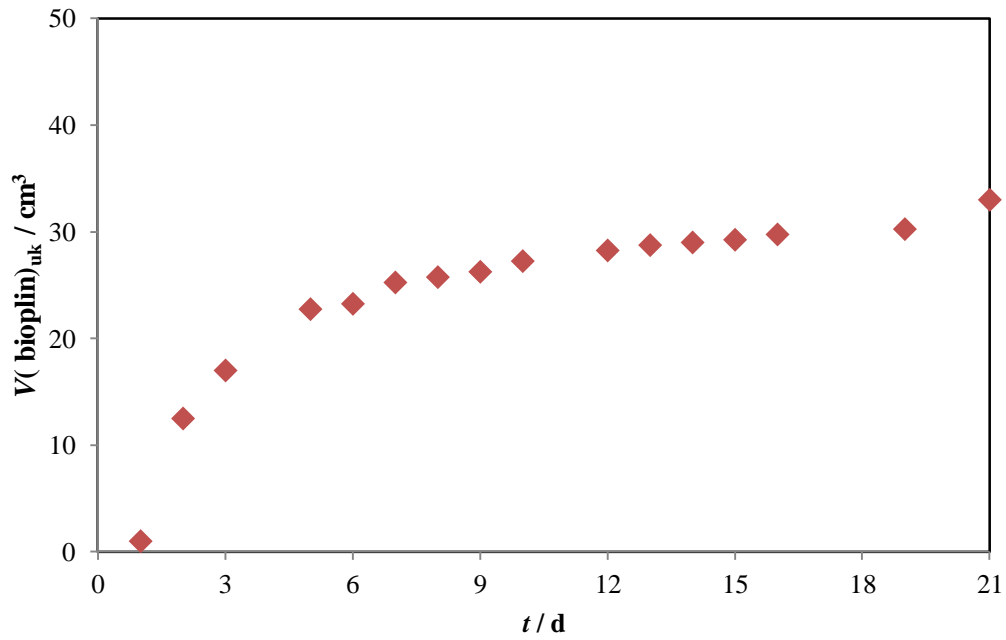
Analize	P4		P5		P6		P7	
	P4-0	P4-21	P4-0	P4-21	P4-0	P4-21	P4-0	P4-21
w (ST) / %	1,66	1,6	1,74	1,71	1,82	1,76	1,86	1,81
w (HT) / %	42,82	42,81	39,76	39,98	38,17	30,19	36,33	38,13
w (H ₂ O),%	98,34	98,4	98,26	98,29	98,18	98,24	98,14	98,19
w (C) / %	23,79	23,78	22,09	22,21	21,20	16,77	20,18	21,18
w (N) / %	7,00	6,95	7,19	7,10	7,71	7,75	7,16	8,36
C:N / -	3,40	3,42	3,07	3,13	2,75	2,16	2,82	2,53
pH-vrijednost / -	7,60	7,30	7,56	7,21	7,59	7,28	7,60	7,42
m / g	99,79	98,34	99,90	98,05	100,02	97,95	100,16	98,28



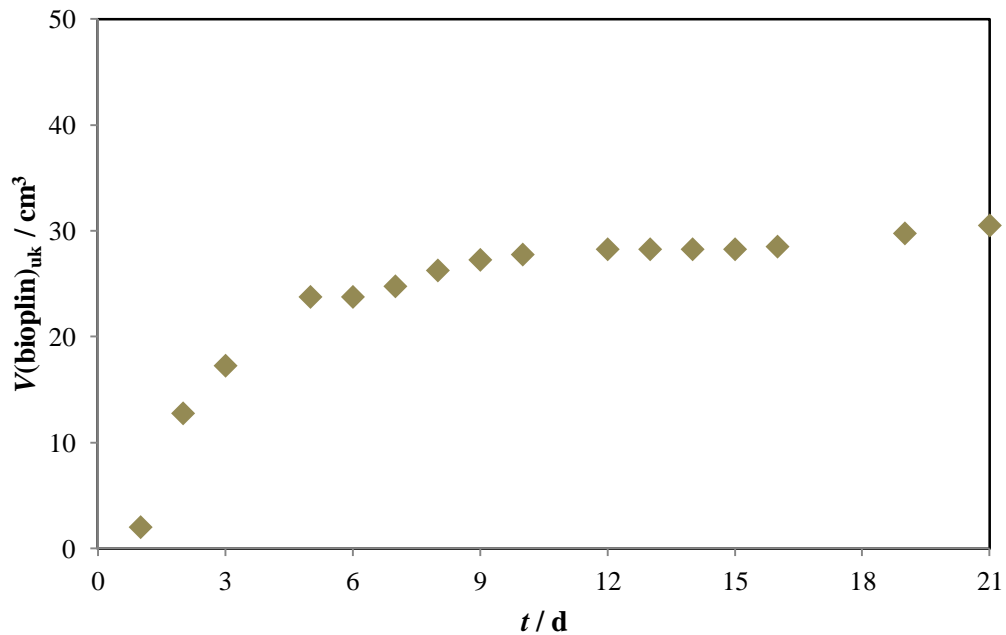
Slika 4.5. Grafički prikaz promjene kumulativnog volumena bioplina za inokulum I1 tijekom 21 dana, pri 37 °C.



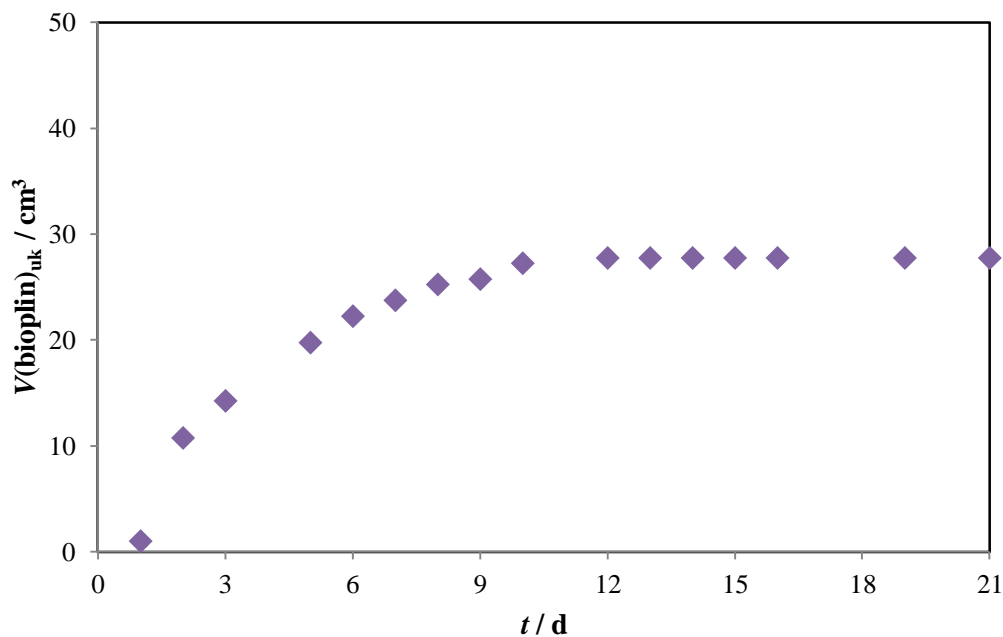
Slika 4.6. Grafički prikaz promjene kumulativnog volumena bioplina nastao procesom kodigestije tijekom 21 dana, pri 37 °C u P4.



Slika 4.7. Grafički prikaz promjene kumulativnog volumena bioplina nastao procesom kodigestije tijekom 21 dana, pri 37 °C u P5.



Slika 4.8. Grafički prikaz promjene kumulativnog volumena bioplina nastao procesom kodigestije tijekom 21 dana, pri 37 °C u P6.



Slika 4.9. Grafički prikaz promjene kumulativnog volumena bioplina nastao procesom kodigestije tijekom 21 dana, pri 37 °C u P7.

Tablica 4.6. Sastav bioplina za I1 i pokusima P4-P7 u BMP-2 testu.

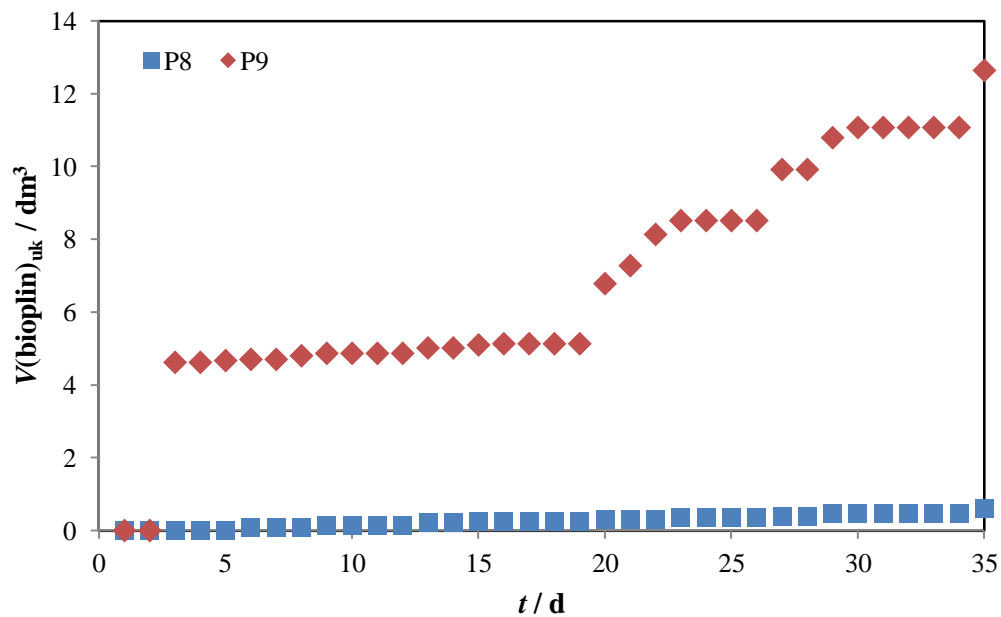
Pokus #	Uzorak	t / d	Sastav bioplina		
			$\varphi(\text{CH}_4)$ / %	$\varphi(\text{N}_2)$ / %	$\varphi(\text{CO}_2)$ / %
I1	I1	2	20,86	36,92	12,73
		6	36,22	24,01	10,39
		12	40,93	27,12	7,83
P4	I1/(S+K)=1,0	2	30,42	31,95	12,73
		6	45,84	17,23	13,61
		12	43,95	19,31	14,87
P5	I1/(S+K)=1,5	2	28,28	36,32	8,84
		6	43,38	21,51	7,81
		12	31,12	30,65	4,31
P6	I1/(S+K)=2,0	2	23,29	41,56	7,24
		6	40,99	27,51	7,13
		12	35,64	27,37	9,87
P7	I1/(S+K)=3,0	2	25,47	42,30	7,64
		6	39,09	24,46	4,48
		12	37,85	26,86	6,15

4.3. ANAEROBNA DIGESTIJA

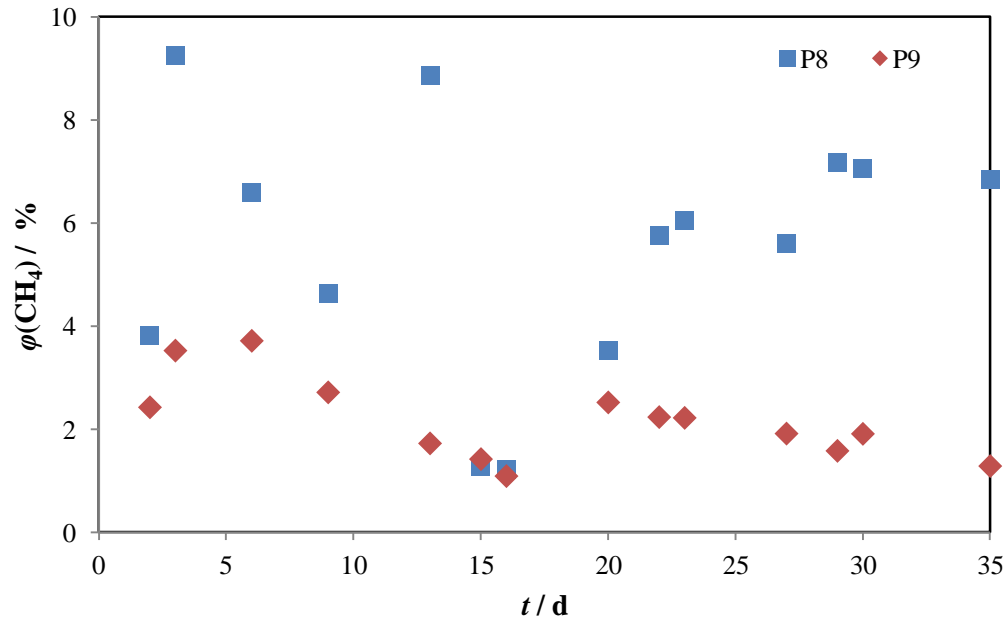
Pokus anaerobne digestije proveden je u anaerobnom reaktoru kako je opisano u poglavlju 3.2.2. Na temelju rezultata BMP-1 i BMP-2 testova odabrani su odgovarajući omjer $I/(S+KS)$ i kosupstrat koji pokazuju najveći potencijal za dobivanje bioplina. Provedena su dva pokusa P8 i P9 za $I1/(S+K)=0,1$; $I1/(S+K)=1,0$ i kosupstrat K. Provedena je fizikalno-kemijska analiza (poglavljje 3.2.3.) na početku (P-0) i na kraju pokusa u 35. danu (P-35). Određivan je sastav nastalog bioplina (poglavljje 3.2.4.) tijekom pokusa. Rezultati su prikazani slikama 4.10. i 4.11. te tablicom 4.7.

Tablica 4.7. Rezultati fizikalno-kemijske analize mješavine S, I1 i K u anaerobnom reaktoru.

Analize	P8		P9	
	P8-0	P8-35	P9-0	P9-35
w (ST) / %	1,42	1,47	1,55	1,32
w (HT) / %	63,16	62,69	49,23	43,47
w (H ₂ O) / %	98,58	98,53	98,45	98,68
w (C) / %	5,40	5,76	6,97	7,74
w (N) / %	35,09	34,83	27,35	24,15
C:N / -	6,50	6,05	3,92	3,12
pH-vrijednost / -	7,71	7,20	7,72	7,80
m / g	2976,00	2792,30	2965,50	2903,20



Slika 4.10. Grafički prikaz promjene kumulativnog volumena bioplina nastao procesom kodigestije tijekom 35 dana, pri 37 °C u P8 i P9.



Slika 4.11. Volumni udio metana u bioplinu u pokusima P8 i P9.

4.3.1. Mikrobiološka analiza

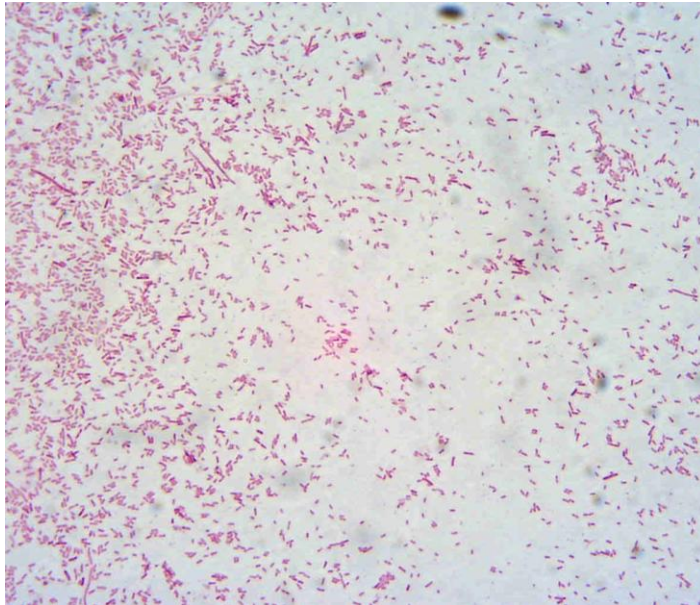
Mikrobiološka analiza digestata provedena je na kraju pokusa P8 kako je opisano u poglavlju 3.2.5. Rezultati su prikazani slikama 4.12.-4.15.



Slika 4.12. Fotografiska snimka izrasle mješovite bakterijske kulture iz digestata D1 s vrha rektora na hranjivoj podlozi, $CFU=3,5 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$, u P8.



Slika 4.13. Fotografiska snimka izrasle mješovite bakterijske kulture iz digestata D2 u sredini rektora na hranjivoj podlozi, $CFU=1,6 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$, u P8.



Slika 4.14. Mikrofotografija izolirane G(-) bakterijske kulture K1 iz D1, P=1000×.



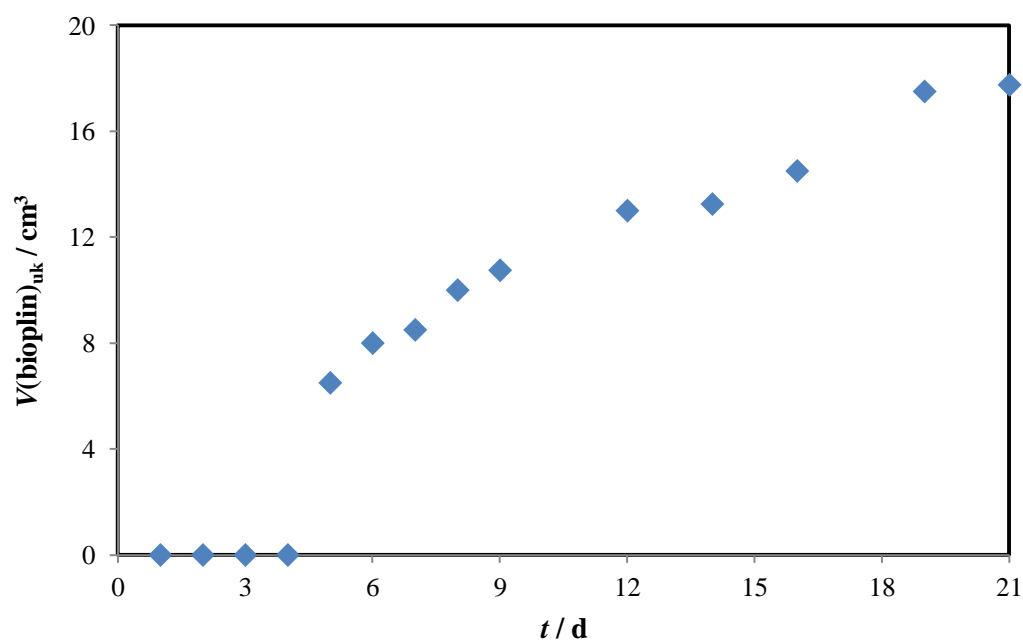
Slika 4.15. Mikrofotografija izolirane G(+) bakterijske kulture K2 iz D2, P=1000×.

4.3.2. BMP-3 test

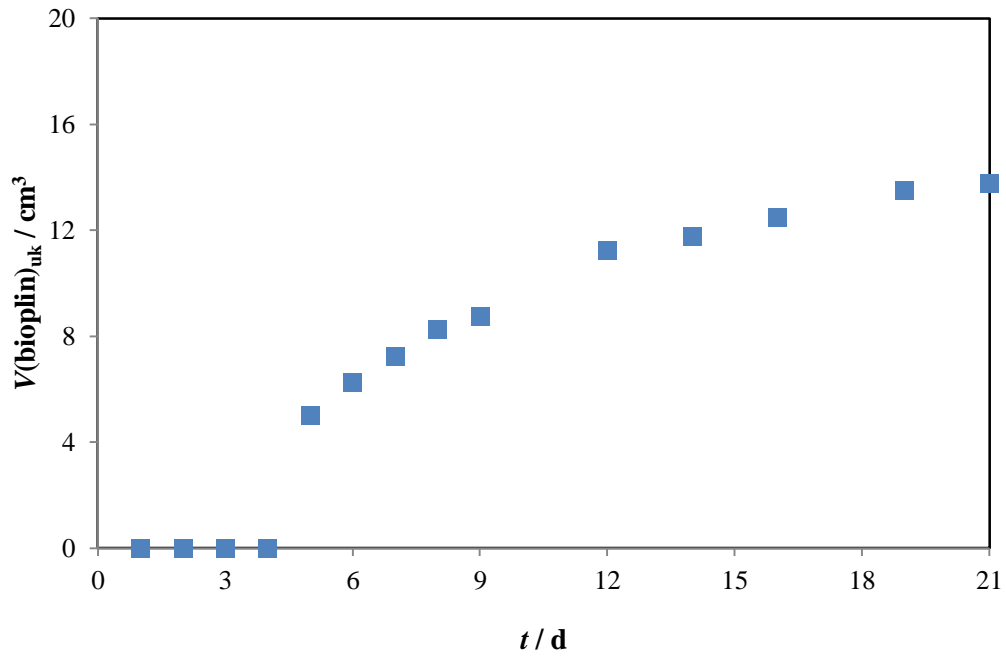
U BMP-3 testu (Tablica 3.1.) u P10-P12 pri kodigestiji priređeni su različiti omjeri I2/(S+K) od 1,0 do 2,0. Prilagođeni anaerobni mulj, iz pokusa opisanog u poglavlju 3.2.2., korišten je kao inokulum 2 (I2). Rezultati BMP-3 testa prikazani su slikama 4.16.-4.18. i tablicama 4.8. i 4.9.

Tablica 4.8. Rezultati fizikalno-kemijske analize mješavine S, I2 i K u BMP-3 testu.

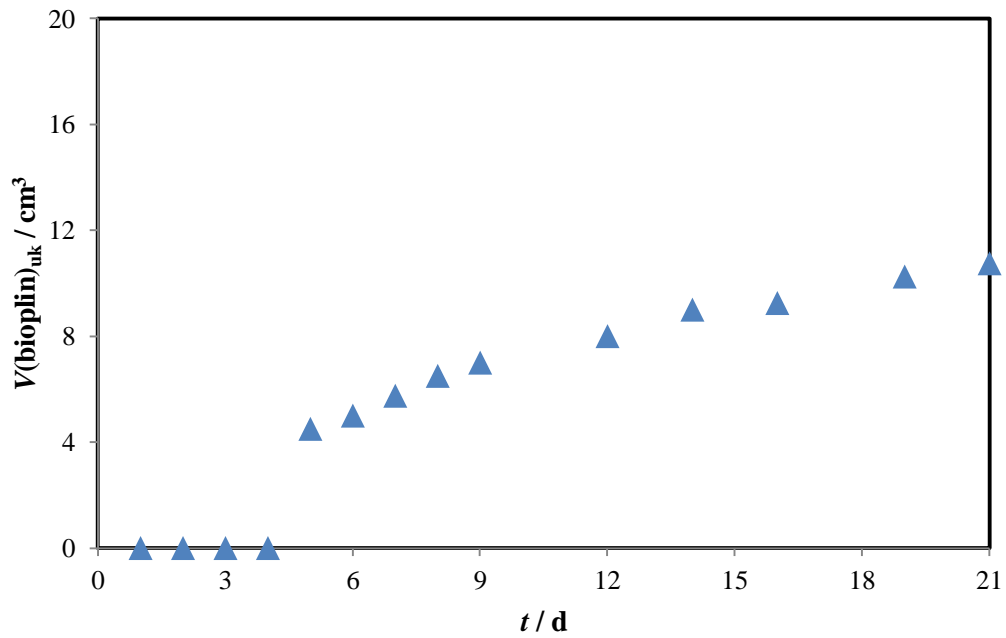
Analize	P10		P11		P12	
	P10-0	P10-21	P11-0	P11-21	P12-0	P12-21
w (ST) / %	1,17	0,96	1,24	0,96	1,24	1,09
w (HT) / %	59,93	54,52	60,09	52,90	59,10	54,70
w (H ₂ O) / %	98,83	99,04	98,76	99,04	98,76	98,91
w (C) / %	5,43	6,81	5,10	5,90	5,23	6,06
w (N) / %	33,29	30,29	33,38	29,40	32,83	30,39
C:N / -	6,13	4,45	6,55	4,98	6,27	5,02
pH-vrijednost / -	7,76	6,95	7,70	7,07	7,65	7,01



Slika 4.16. Grafički prikaz promjene kumulativnog volumena bioplina nastao procesom kodigestije tijekom 21 dana, pri 37 °C u P10.



Slika 4.17. Grafički prikaz promjene kumulativnog volumena bioplina nastao procesom kodigestije tijekom 21 dana, pri 37 °C u P11.



Slika 4.18. Grafički prikaz promjene kumulativnog volumena bioplina nastao procesom kodigestije tijekom 21 dana, pri 37 °C u P12.

Tablica 4.9. Sastav bioplina u pokusima P10-P12 u BMP-3 testu.

Pokus #	Uzorak	t / d	Sastav bioplina		
			$\varphi(\text{CH}_4)$ / %	$\varphi(\text{N}_2)$ / %	$\varphi(\text{CO}_2)$ / %
P10	I2/(S+K)=1,0	7	18,43	45,38	6,25
		12	21,66	35,88	/
		21	32,95	30,25	/
P11	I2/(S+K)=1,5	7	16,33	48,43	6,22
		12	20,63	33,91	/
		21	23,96	34,86	/
P12	I2/(S+K)=2,0	7	13,10	46,75	3,23
		12	7,82	29,23	/
		21	5,99	36,63	/

5. RASPRAVA

Obradom otpadnih voda kao nusprodukt stvara se aktivni mulj. Izgradnjom novih postrojenja za obradu otpadnih voda, radi sprječavanja onečišćenja okoliša i zaštite voda, količine nastalog mulja svakim danom se povećavaju. Farmaceutске otpadne vode¹⁷ karakterizira visoka vrijednost KPK iznad 4 g dm^{-3} , promjene u količini i sastavu otpadne vode te prisutnost farmaceutika, neizreagiranih reaktanata i različitih intermedijera. Zbog specifičnog sastava njihova obrada je složena i zahtjevna. Ovisno o sastavu voda koje se obrađuju, mulj koji nastaje u procesu obrade sadrži tvari i produkte koji stvaraju problem pri odlaganju i obradi mulja.

Potrebno je razmotriti i opsežno analizirati te istražiti problem otpadnog mulja koji nastaje u biološkim postupcima obrade otpadnih voda. Treba istražiti kakvoću mulja s gledišta mogućnosti ponovne primjene, energetske vrijednosti, količine proizvedenog mulja, njegovog sastava, mogućnosti obrade te primjene u poljoprivredi.^{1,14}

5.1. FIZIKALNO-KEMIJSKA ANALIZA

U tablici 4.1. prikazani su rezultati fizikalno-kemijske analize aerobnog mulja korištenog kao supstrat (S) i anaerobnog mulja korištenog kao inokulum (I1). Prilagođeni anaerobnog mulj, koji je nastao digestijom aerobnog i anaerobnog mulja I1 te kosupstrata kartona, korišten je kao inokulum I2. Iz rezultata u tablici 4.1. je vidljivo da ugušćeni aerobni mulj ima najniže vrijednosti sadržaja suhe i hlapive tvari u usporedbi s I1 i I2. Nešto više vrijednosti od $22,00 \text{ g dm}^{-3}$ ST dobivene su za inokulum I2. Prosječna vrijednost sadržaja HT je približno jednaka za sve uzorke i iznosi $8,09 \pm 0,97 \text{ g dm}^{-3}$. Udio vlage u sva tri uzorka se kreće od 97,8 do 98,7 %, što je karakteristično za otpadne muljeve.⁶ Koncentracija SS iznosi 8,35 i $12,87 \text{ g dm}^{-3}$, a VSS 6,54 i $6,34 \text{ g dm}^{-3}$ za S i I1. Iz navedenih rezultata dobiva se vrijednost omjera VSS/SS koja iznosi 0,78 za S i 0,49 za I1 te koji ukazuje da je u S veći udio organske tvari u odnosu na I1, u kojem udio anorganske tvari iznosi 51 % što odgovara objavljenim rezultatima.³⁴ Ugušćeni aerobni mulj ima nizak C:N omjer²⁵, te ga je potrebno povećati prije provedbe anaerobne digestije dodatkom odgovarajućeg kosupstrata. Vrijednosti C:N omjera supstrata i I2 približno su jednaki i iznose 6,58 i

6,05. Za I1 vrijednost C:N omjera je za oko 54 % niža vrijednost, zbog niske vrijednosti udjela ugljika i visokog udjela dušika u odnosu na S i I2. Vrijednost KPK nefiltriranog ugušćenog aerobnog mulja iznosi $9,16 \text{ g O}_2 \text{ dm}^{-3}$, dok je vrijednost KPK anaerobnog mulja inokuluma za 28,50 % veća. Vrijednost pH u sva tri analizirana uzorka kreće se između 7,20 i 7,60 i nalazi se u području koje odgovara rastu metanogenih bakterija, čija je optimalna pH-vrijednost od 6,5 do 8,0.²⁶

U tablici 4.2. prikazani su rezultati fizikalno-kemijske analize kosupstrata koji su korišteni u radu. Kosupstrati su korišteni u procesu kodigestije kako bi se podesio C:N omjer mješavine zbog niske vrijednosti C:N omjera supstrata i inokuluma I1 i I2 (tablica 4.1.). Odabrani kosupstrati korišteni u radu su karton, uredski papir i pšenična slama i odabrani su zbog visokog sadržaja ugljika²⁶, lake dostupnosti i cijene. Udio suhe tvari u uzorcima se kretao između 94,4-95,9 %. Karton i uredski papir imaju nešto niži udio hlapive tvari (85,7 i 87,4 %) u odnosu na slamu (97,3 %). Udio vlage u sva tri ispitivana uzorka kretao se između 4,1-5,5 %. Za uredski papir dobivena je najveća vrijednost C:N omjera od 516,48; za karton 196,94; a za slamu iznosi 169,00; što je i najniži omjer u usporedbi s prethodna dva navedena kosupstrata i odgovara objavljenim rezultatima.²⁶

5.2. BMP TEST

BMP test koristi se za određivanje potencijala proizvodnje metana supstrata u anaerobnim uvjetima. Provođenje ovog pokusa je brz i jednostavan način određivanja mogućnosti anaerobne digestije pojedinog supstrata. Također se koristi pri određivanju potencijala miješanih supstrata odnosno u procesu kodigestije. BMP-test je relativno jeftin i jednostavan način određivanja potencijala za dobivanje bioplina u različitim supstratima.^{3, 26}

5.2.1. BMP-1 test

U BMP-1 testu provedeni su pokusi P1-P3 (tablica 3.1). Korišteni su različiti kosupstrati kako bi se odredio koji od kosupstrata ima najveći potencijal za proizvodnju bioplina. U tablici 4.3. prikazani su rezultati fizikalno-kemijske analize na početku i na kraju pokusa P1-P3, u 21. danu. U pokusu P1 došlo je do smanjenja

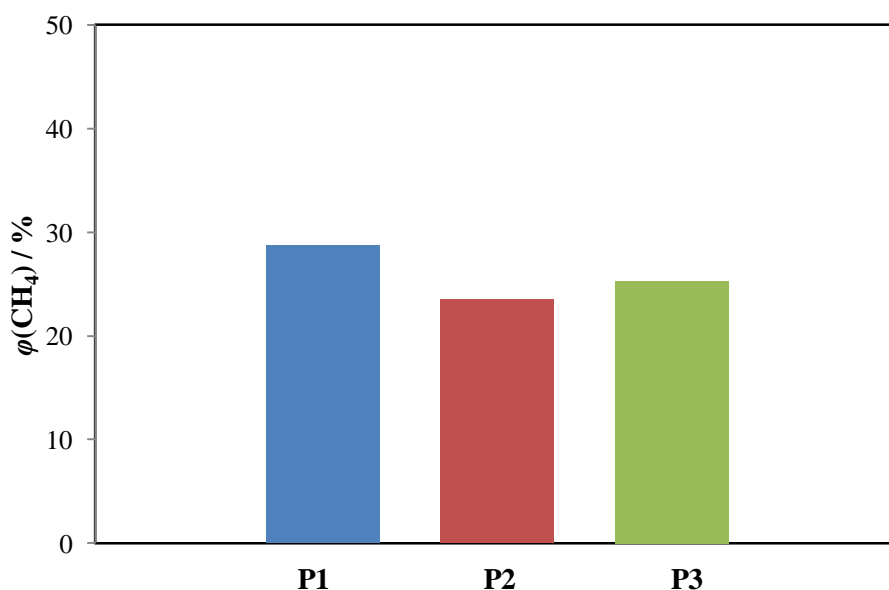
udjela suhe tvari za 11,20 % i hlapive tvari za 0,40 %, dok se udio vlage povećao za 0,10 %. Usporedbom vrijednosti C:N omjera na početku i kraju pokusa došlo je do smanjenja C:N omjera sa 5,20 na 5,16 odnosno za 0,80 %. U pokusu P2 povećao se udio suhe tvari na kraju pokusa za 18,18 %, što može biti pogreška kod uzorkovanja. Udio hlapive tvari se smanjio 8,53 %, dok se udio vlage povećao za 0,15 %. Usporedbom vrijednosti C:N omjera na početku i kraju pokusa smanjena je vrijednost C:N omjera sa 6,06 na 4,39 odnosno za 27,56 %. U pokusu P3 došlo je do najvećeg smanjenja udjela suhe tvari u usporedbi sa P1 i P2. Također, vrijednost C:N omjera na početku i kraju pokusa P3 smanjila se za 19,79 % odnosno od 6,77 do 5,43.

Na slici 4.1. prikazani su kumulativni volumeni bioplina nastali u uzorku inokuluma I1 tijekom BMP-1 testa. Ukupni volumen nastalog bioplina iznosio je 20 cm³. U prvih 9 dana provedbe pokusa nastalo je 88,33 % ukupnog volumena bioplina, a najveći prinos bioplina bio je između 1. i 2. dana. Slika 4.2. prikazuje kumulativni volumeni bioplina nastalog u pokusu P1 uz kosupstrat karton. Ukupni volumen nastalog bioplina iznosio je 22 cm³. U prvih 5 dana provedbe pokusa nastalo je 92,00 % ukupnog volumena bioplina, a najveći prinos bioplina je između 2. i 3. dana kada je nastalo 8,5 cm³ bioplina. Kumulativni volumeni bioplina nastali u pokusu P2 prikazani su slikom 4.3., gdje se kao kosupstrat koristio uredski papir. Ukupni volumen nastalog bioplina je 13 cm³. U prvih 5 dana provedbe pokusa nastalo je 78,43 % ukupnog volumena bioplina, a najveći prinos bioplina bio je između 2. i 3. dana kada je nastalo 4 cm³. Na slici 4.4. prikazani su kumulativni volumeni bioplina nastali u pokusu P3 gdje se kao kosupstrat koristila pšenična slama. Ukupni volumen nastalog bioplina iznosio je 25 cm³. U 1. i 2. danu provedbe pokusa nije nastalo bioplina, a kao razlog tome može biti utjecaj veličine čestica slame te visoki udio ugljikohidrata celuloze i hemiceluloze, što je usporilo proces hidrolize.⁶ Između 2. i 7. dana nastalo je 58 % od ukupnog volumena bioplina. Između 7. i 8. dana došlo je do prestanka stvaranja bioplina, a od 8. do 21. dana provedbe nastalo je 48 % od ukupnog volumena bioplina.

U tablici 4.4. prikazan je sastav bioplina nastalog u inokulumu I1 i pokusima P1-P3. Nakon 7. dana provedbe pokusa najveći volumni udio metana bio je u uzorku bioplina koji je nastao u pokusu P1 i iznosio je 28,96 %. Na kraju provedbe pokusa (21. dan) u pokusima I1, P1 i P2 nije nastalo dovoljno bioplina da se može provesti njegova analiza. U pokusu P3 volumni udio metana iznosio je 31,06 %. U pokusima

udio N_2 bio je relativno visok, najvjerojatnije zbog prisutnosti zraka u bočicama. U P3 udio N_2 se smanjio do kraja pokusa, a udjeli metana i CO_2 su se povećali.

Usporedbom kumulativnih volumena bioplina tijekom provedbe pokusa u I1 i P1-P3 (slike 4.1.-4.4.,) može se vidjeti da je najviše bioplina nastalo je u pokusu P3. U odnosu na P3, u P1 je nastalo 12 % manje bioplina, ali je udio metana u nastalom bioplinu za 3 % veći (slika 5.1., tablica 4.4.). Također možemo vidjeti da je u P3 prinos bioplina usporen. Pretpostavlja se da je potrebna dulja faza prilagodbe, jer slama sporo hidrolizira¹⁰, a na brzinu razgradnje utječe veličini čestica. Usporedbom sa ostala dva kosupstrata (slika 3.2.), slama ima najveću veličinu čestica. U pokusu P1 je za nastanak bioplina bilo potrebno 7 dana, a za isti taj volumen bioplina u pokusu P3 bilo je potrebno 15 dana, što kod većih volumena utječe na ekonomičnost i isplativost anaerobne digestije zbog utroška energije. U odnosu na P1 i P3, u P2 je nastalo $12,75 \text{ cm}^3$ bioplina koji je sadržavao 23,54 % metana.



Slika 5.1. Usporedba volumnih udjela metana u bioplinu za P1-P3 nastalog procesom kodigestije tijekom 7 dana, pri $37 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.2.2. BMP-2 test

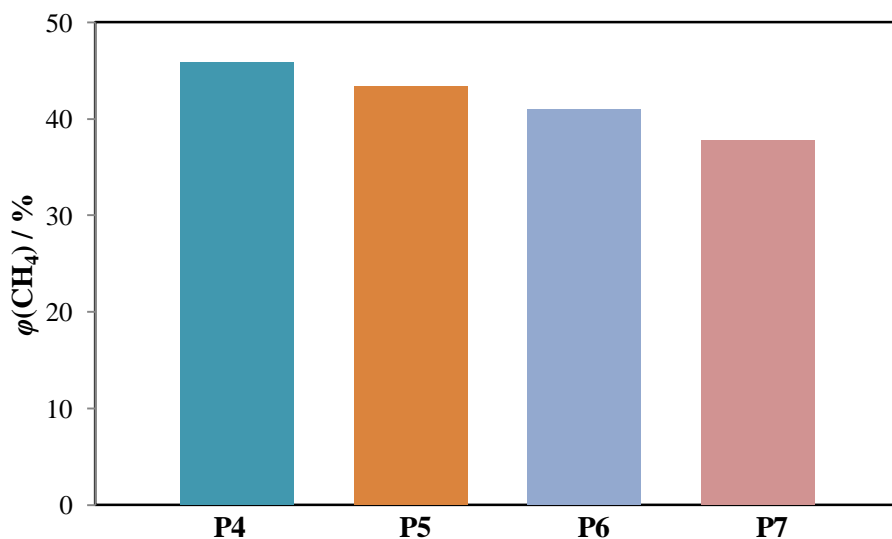
Iz rezultata dobivenih u BMP-1 testu odabran je karton kao kosupstrat, jer je pokazao najveći potencijal za dobivanje bioplina (slike od 4.1. do 4.4.). U BMP-2

testu provedeni su pokusi P4-P7 (tablica 3.1.). Cilj provedbe je bio odrediti najbolje vrijednosti omjera $I1/(S+K)$ tako da vrijednost C:N omjera bude 30^{27} . Pri kodigestiji priređeni su omjeri $I1/(S+K)=1,0; 1,5; 2,0$ i $3,0$ u odnosu na P4-P7. U tablici 4.5. prikazani su rezultati fizikalno-kemijske analize na početku i kraju navedenih pokusa. Udio suhe tvari na početku svih pokusa iznosio je u prosjeku $1,76\pm 0,14$ %, a na kraju pokusa $1,70\pm 0,15$ %. Udio suhe tvari najviše se smanjio u pokusu P6 za $3,29$ %. Udio hlapive tvari na početku svih pokusa iznosio je u prosjeku $39,58\pm 4,59$ %, a na kraju pokusa od $36,50\pm 8,92$ %. U pokusima P4 i P6 došlo je do smanjenja udjela hlapive tvari, a u pokusima P5 i P7 do povećanja. Navedena odstupanja mogu nastati zbog nemogućnosti uzimanja reprezentativnih homogenih uzoraka za analizu. Udio vlage na početku i kraju pokusa iznosio je preko 98 %. Vrijednost C:N omjera na početku pokusa iznosila od $2,75$ do $3,40$. Niska vrijednost C:N omjera na početku pokusa najvjerojatnije je dobivena zbog niske vrijednosti C:N omjera inokuluma I1. Iako su aerobni mulj i karton pomiješani tako da vrijednost C:N omjera iznosi 30 , ali zbog niskog C:N omjera inokuluma došlo je do snižavanja vrijednosti C:N omjera u ukupnoj mješavini. Na kraju pokusa vrijednosti C:N omjera kretale su se od $2,16$ do $3,42$. Na početku i kraju pokusa pH-vrijednost je iznosila između 7 i 8 , što predstavlja optimalne uvijete za rast metanogenih bakterija te nije bilo potrebno podešavati pH-vrijednost. Na kraju provedbe pokusa P4-P7 došlo je do smanjenja mase mješavine za $1,76\pm 0,31$ g.

Na slici 4.5. prikazani su kumulativni volumeni bioplina nastali u uzorku inokuluma I1. Ukupni volumen nastalog bioplina je 30 cm³. U prvih 10 dana provedbe pokusa nastalo je $91,67$ % ukupnog volumena bioplina, a najveći prinos bioplina je između 1. i 2. dana. Slika 4.6. prikazuje kumulativne volumene bioplina nastale u pokusu P4. Ukupni volumen nastalog bioplina je 38 cm³. U prvih 10 dana provedbe pokusa nastalo je $94,67$ % ukupnog volumena bioplina. Na slici 4.7. prikazani su kumulativni volumeni bioplina nastali u pokusu P5. Ukupni volumen nastalog bioplina je 33 cm³. U prvih 5 dana provedbe pokusa nastalo je $77,70$ % ukupnog volumena bioplina. U pokusu P6 (slika 4.8.) ukupni volumen nastalog bioplina iznosio je 31 cm³. U prvih 7 dana provedbe pokusa nastalo je $76,52$ % ukupnog volumena bioplina. Ukupni volumen nastalog bioplina u P7 (slika 4.9.) iznosio je 28 cm³. U prvih 6 dana provedbe pokusa nastalo je $80,18$ % ukupnog volumena bioplina. U pokusima P4-P7 najveći prinos bioplina bio je između 1. i 2. dana provedbe pokusa i iznosio je $11\pm 1,75$ cm³.

U tablici 4.6. prikazani su sastavi bioplina u određenim danima za I1 i pokuse P4-P7. Analize su provedene u 2., 6. i 12. danu. Najveći volumni udio metana (45,84 %) bio je u 6. danu u P4, dok je najmanji udio metan bio u P7 (39,09 %). Povećanjem vrijednosti omjera I1/(S+K) smanjuje se volumni udio metana u nastalom bioplenu. U početku provedbe pokusa udio N₂ bio je visok, najvjerojatnije zbog prisutnosti zraka u bočicama. Tijekom provedbe pokusa udio N₂ se smanjivao, dok su se udjeli metana u prosjeku povećavali. Vrijednosti udjela CO₂ su oscilirale.

Usporedbom kumulativnih volumena bioplina u pokusima (slike 4.5.-4.9.) vidljivo da je u pokusu P4 nastao najveći volumen bioplina od 38 cm³, a kad tome pridodamo vrijednosti volumnih udjela metana u bioplenu (slika 5.2., tablica 4.6.), dolazimo do najbolje vrijednosti omjera I/(S+KS)=1,0. U pokusu P7 uz vrijednost omjera I/(S+KS)=3,0 nastalo je najmanje bioplina od 28 cm³ s najmanjim volumnim udjelom metana u usporedbi sa ostalim pokusima.



Slika 5.2. Usporedba volumnih udjela metan u bioplenu za P4-P7 nastalog procesom kodigestije tijekom 21 dana, pri 37 °C.

5.3. ANAEROBNA DIGESTIJA

Na osnovu rezultata dobivenih u BMP-1 i BMP-2 testu (poglavlja 4.2.1. i 4.2.2.) odabran je kosupstrat i omjer I/(S+KS) za proces anaerobne digestije. Provedena su dva pokusa P8 i P9. U pokusu P8 kao kosupstrat je korišten karton i

definiran je omjer $I1/(S+K)=0,1$ s ciljem što većeg utroška aerobnog mulja. U P9 odabran je omjer $I1/(S+K)=1,0$ i kosupstrat karton, jer su rezultati pokazali najveći prinos bioplina i najveći volumni udio metana u navedenom odabiru. U pokusu P8 korišteno je 53,74 % više aerobnog mulja nego u pokusu P9, jer je jedan od ciljeva ovoga rada pronalaženje rješenja za zbrinjavanje viška aerobnog mulja.

U tablici 4.7. prikazani su rezultati fizikalno-kemijske analize smjese supstrata i inokuluma na početku i kraju pokusa u anaerobnom reaktoru. U oba pokusa došlo je do smanjenja udjela hlapive tvari, što je jedan od pokazatelja da je došlo do razgradnje organske tvari. Vrijednost C:N omjera se smanjila od 6,50 do 6,05 i od 3,92 do 3,12 u P8 i P9. U oba pokusa pH-vrijednost je iznosila 7,20-7,80; što je optimalno područje za rast metanogenih bakterija.

Na slici 4.10. prikazani su volumeni bioplina nastali u pokusima P8 i P9 tijekom 35 dana provedbe pokusa pri 37 °C. U pokusu P8 nastalo je 0,59 dm³ bioplina. U pokusu P9 nastalo je ukupno 12,64 dm³ bioplina. Kao jedan od mogućih razloga niskog prinosa i razlike u volumenima je i mogućnost propuštanja plina u anaerobnom reaktoru, što je utjecalo na dobivanje niskog prinosa bioplina u odnosu na provedene BMP testove u kojima je takva mogućnost izbjegnuta u izvedbi pokusa.

Volumni udijeli metana u P8 i P9 prikazani su slikom 4.11. Vidljivo je da je udio metana veći u P8 nego u P9. Udio metana u analiziranom plinu se značajno mijenjao tijekom provedbe pokusa. U 2. danu u P8 udio metana je iznosio 3,82 %, u 3. danu 9,25 % nakon čega dolazi do pada udjela na 6,60 %. Razlog takvim promjena može biti nemogućnost stvaranja potpuno anaerobnih uvjeta u reaktoru. Metanogene bakterije su striktni anaerobni organizmi te za proizvodnju metana zahtijevaju isključivo anaerobne uvjete.²³ U pokusu P9 nastao je puno veći volumen nastalog bioplina 12,64 dm³ uz nizak udio metana 2,51±1,32 %

5.3.1. Mikrobiološka analiza

Mikrobiološkom analizom digestata u P8 određivan je ukupan broj živih stanica, CFU, koji je iznosio $3,5 \times 10^6$ cm⁻³ i $1,6 \times 10^6$ cm⁻³ za D1 i D2. (slike 4.12. i 4.13.). D1 uzorak je uzet s površinskog dijela digestata u reaktoru, a D2 je dobiven miješanjem ukupnog sadržaja digestata u reaktoru. U oba uzorka narastao je podjednak broj (reda veličine 10⁶) bakterijskih kolonija. Izrasla je mješovita kultura bakterija, čije su kolonije većinom prozirne do bjelkaste boje od koje su neke imale

pravilne, a neke nepravilne rubove. Iz mješovite kulture izolirane su dvije čiste kulture i bojane po Gramu. Izolirana kultura K1 iz D1 je Gram negativna, a K2 iz D2 Gram pozitivna bakterijska kultura (slike 4.14. i 4.15.).

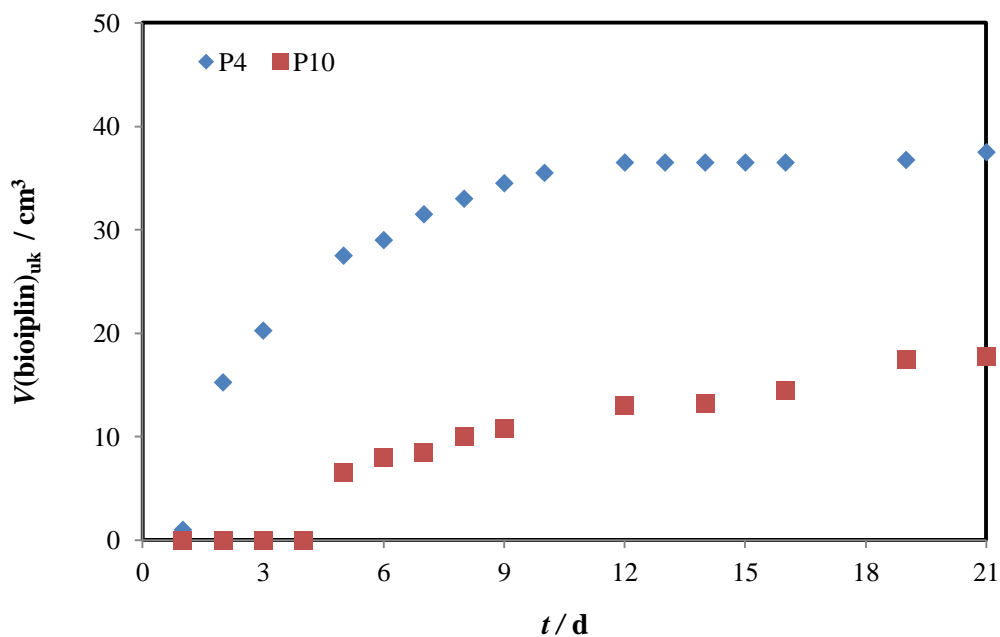
5.3.2. BMP-3 test

U BMP-3 testu kao inokulum se koristio digestat iz pokusa P8. Pretpostavilo se da će se s prilagođenim inokulumom I2 dobiti veći volumen bioplina i veći volumni udio metana.

U tablici 4.8. prikazani su rezultati fizikalno-kemijske analize mješavine supstrata, kartona i inokuluma I2 na početku i na kraju pokusa P10-P12, u 21. danu. Udio hlapive tvari se u svim pokusima smanjio za $9,71 \pm 2,20$ %, pH-vrijednost je u prosjeku iznosila $7,30 \pm 0,50$ što je optimalna vrijednosti kao i u prethodnim pokusima. Na slici 4.16. prikazani su kumulativni volumeni bioplina nastalog u pokusu P10 uz vrijednost omjera $I2/(S+KS)=1,0$. Ukupni volumen bioplina nastao u ovom pokusu je 18 cm^3 . U pokusima P11 (slika 4.17.) i P12 (slika 4.18.) vrijednost omjera $I2/(S+K)$ je iznosila 1,5 i 2,0. U P11 i P12 prinos bioplina je bio niži za 22,54 % i 39,44 % u odnosu na P10.

U tablici 4.9. prikazani su volumni udijeli metana u nastalom bioplina. Najveći volumni udio metana 32,25 % bio je u pokusu P10 u 21. danu provedbe pokusa. Udio metana pokazuje nižu vrijednost u P11 i P12 nego u P10. Udio N_2 se u prosjeku smanjivao tijekom provedbe pokusa, dok je udio CO_2 bilo otežano mjeriti zbog problema u radu plinskog kromatografa.

Slika 5.3. prikazuje usporedbu pokusa P4 i P10. U oba pokusa provedena je kodigestija aerobnog mulja i kosupstrata kartona. U P4 korišten je inokulum I1, a u P10 prilagođeni inokulum I2. U pokusu P4 prinos bioplina je za 52,67 % veći nego u pokusu P10 (slika 5.3.). Usporedbom volumnog udjela metana (tablice 4.6. i 4.9.) maksimalni volumni udio iznosio je 45,84 % u P4 i 32,95 % u P10. U provedbi pokusa inokulum I1 je pokazao veći potencijal za stvaranje bioplina sa većim udjelom metana u odnosu na inokulum I2. Inokulumu I2 potrebno je više vremena da se zbog svojeg sastava prilagodi anaerobnim uvjetima, jer zbog sadržaja aerobnog mulja usporen mu je anaerobni potencijal što se vidi u nižim prinosima bioplina koji sadrži niži udio metana.



Slika 5.3. Usporedba promjene kumulativnih volumena bioplina u pokusima P4 i P10.

Aerobni mulj koji je korišten u radu kao supstrat pokazao je potencijal u proizvodnji bioplina. Izabrani kosupstrati zbog svojeg visokog C:N omjera i lake pristupačnosti imaju potencijal za uporabu u realnim sustavima.^{25,26} Bioplin kao obnovljivi izvor energije ima potencijal za svoju daljnju uporabu.⁴ BMP testovi daju relativno brzu sliku o mogućnosti anaerobne obrade neke vrste biorazgradivog otpada, dok uporaba anaerobnog rektora zahtijeva dodatne tehničke mjere, jer ako dolazi do propuštanja u samom rektoru postoji mogućnost u dobivanju nerealnih rezultata.

6. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih istraživanja karakterizacije otpadnog mulja koji nastaje biološkom obradom farmaceutskih otpadnih voda može se zaključiti:

1. Otpadni aerobni mulj pokazuje visoku vrijednost KPK od $9161,5 \text{ mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$, zbog čega ga je potrebno obraditi prije zbrinjavanja.
2. Vrijednost omjera VSS/SS od 0,78 ukazuje na visok udio organske tvari te je zbog toga aerobni mulj pogodan za anaerobnu obradu.
3. Zbog niske vrijednosti omjera C:N od 6,58 u aerobnom mulj potrebno je provoditi kodigestiju uz odgovarajući kosupstrat uz visoki sadržaj ugljika.
4. Vrijednost pH mulja iznosila je od 7 do 8 što je optimalno područje za rast metanogenih bakterija.
5. Kosupstrat karton pokazao je najveći potencijal za proizvodnju bioplina uz postizanje maksimalnog volumena od 22 cm^3 .
6. Potencijal proizvodnje bioplina ovisi o omjeru $I/(S+K)$ i smanjuje se povećanjem vrijednosti omjera. Za omjer $I/(S+K)=1,0$ volumen bioplina iznosi $37,5 \text{ cm}^3$, a za omjer $I/(S+K)=3,0$ iznosi $27,8 \text{ cm}^3$.
7. Najveći udio metana u bioplinu od 45,84 % dobiven je u pokusu P4.
8. U pokusima s inokulumom I1 nastalo je 52,67 % više bioplina u odnosu na inokulum I2.
9. Otpadni aerobni mulj nastao obradom farmaceutskih otpadnih voda pokazao je potencijal za proizvodnju bioplina kao obnovljivog izvora energije, zbog čega je anaerobna digestija dobar odabir u rješavanju problema zbrinjavanja otpadnog mulja.

7. LITERATURA

1. Weiner, R. F., Matthews, R., Environmental Engineering, Butterworth Heinemann, New York, 2003.
2. Doble, M., Kumar, A., Biotreatment of Industrial Effluents: Pharmaceuticals, Elsevier Inc., London, 2005.
3. Kosobucki, P., Chmarzyński, A., Buszewski, B. Sewage sludge composting, Pol. J. Environ. Stud. 9 (2000) 243-248.
4. Vouk, D., Malus, D., Tedeschi, S., Muljevi s komunalnih uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, Sveučilište u Zagrebu Građevinski fakultet, Zagreb, 2010.
5. Pravilnik o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi, NN 38/2008.
6. Evans, T. D., Sewage sludge: operational and environmental issues, Marlow, U.K., Foundation for Water Res. 2011.
7. Moody, L., Burns, R., Wu-Haan, W., Spajiš, R., Use of biochemical methane potential (BMP) assays for predicting and enhancing anaerobic digester performance, Agr. Eng. (2009) 931-934.
8. Privremena rješenja za gospodarenjem muljem, Ministarstvo poljoprivrede, 2013.
9. Pommier, S., Llamas, A. M., Lefebvre, X., Analysis of the outcome of shredding pretreatment on the anaerobic biodegradability of paper and cardboard materials, Bioresource. Technol. 101 (2010) 463-468.
10. Ferreira, L. C., Nilsen, P. J., Fdz-Polanco, F., Pérez-Elvira, S. I. Biomethane potential of wheat straw: influence of particle size, water impregnation and thermal hydrolysis, Chem. Eng. J. 242 (2014) 254-259.
11. Yuan, X., Cao, Y., Li, J., Wen, B., Zhu, W., Wang, X., Cui, Z., Effect of pretreatment by a microbial consortium on methane production of waste paper and cardboard, Bioresource. Technol. 118 (2012) 281-288.
12. Kabbashi, N., Sewage sludge composting simulation as carbon/nitrogen concentration change, J. Environ. Sci. 23 (2011) 1925-1928.
13. Maa, C., Feng, Y., Wang, X., Ren, G., Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion, Renew. Sust. Energ. Rev. 45 (2015) 540-555.
14. Wastewater management - a UN-water analytical brief, 2012.
15. Pravilnik o graničnim vrijednostima otpadnih voda, NN 56/2013.
16. Awaleh, M. O., Soubaneh, Y. D., Waste water treatment in chemical industries: the concept and current, Hydrol. Current. Res. 164 (2014) 100-105.
17. Deegan, A. M., Shaik, B., Nolan, K., Urell, K., Oelgemöller, M., Tobin, J., Morrissey, A., Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies, Dublin, Int. J. Environ. Sci. Tech. 2011.
18. Tušar, B., Pročišćavanje otpadnih voda, Kigen, Zagreb, 2009.

19. Mioč, M., Završni rad, Interdisciplinarni sveučilišni postdiplomski studij, Poljoprivredni fakultet, Osijek, 2008.
20. Obayashi, G., Management of industrial pollutants by anaerobic processes, Second printing, Michigan, 1985.
21. Šabić, M., Bioremedijacija farmaceutika iz otpadne vode, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
22. Seman, L. D., Activated sludge, WWTP, Youngstown, 2010.
23. Wang, L. K., Handbook of environmental engineering, Humana Press, New York, 2009.
24. Hublin, A., Razvoj procesa i modeliranje anaerobne razgradnje sirutke, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012.
25. Esposito, G., Frunzo, L., Giordano, A., Liotta, F., Panico, A., Pirozzi, F., Anaerobic co-digestion of organic wastes, Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 11 (2012) 325-341.
26. Jenkins, J., The humanure handbook, Inc., Grove City, 1999.
27. Rodriguez, L., Methane potential of sewage sludge, TRITA LWR Degree Project 11:22, 2011.
28. Monnet, F., An Introduction to anaerobic digestion of organic wastes, Remade Scotland, 2003.
29. Austrian Standards Institute Austrian standard: Analytical methods and quality control for waste compost, ÖNORM S 2023, Vienna, Austria, 1986.
30. Expotech USA, Nitrogen determination methods and apparatus, Houston, USA, 2005.
31. APHA, Standard Method for the Examination of Water and Wastewater, 19th ed., American Water Works Association, Washington, 1998.
32. Kabbashi, N., Sewage sludge composting simulation as carbon/nitrogen concentration change, J. Environ. Sci. 23 (2011) 1925–1928.
33. Esposito, G., Frunzo, L., Liotta, F., Panico, A., Pirozzi, F., Bio-methane potential tests to measure the biogas production from the digestion, The open environ. engineer. J. 5 (2012) 1-8.
34. Henze, M., Comeau, Y., Biological wastewater treatment: principles modelling and design, IWA Publishing, London, 2008.

8. POPIS SIMBOLA

Simboli

m	masa / g
t	vrijeme / d
V	volumen / dm^3
w	maseni udio / %
γ	masena koncentracija / g dm^{-3}
φ	volumni udio / %

Skraćenice

BMP	biokemijski potencijal proizvodnje metana
C:N	omjer ugljika i dušika
HT	hlapiva tvar
I/(S+KS)	omjer inokulum / (aerobni mulj + kosupstrat)
I1	anaerobni mulj
I2	prilagođeni anaerobni mulj
K	karton
KPK	kemijska potrošnja kisika / g dm^{-3}
KS	kosupstrat
P	uredski papir
P1-P12	pokusi od P1 do P12
PS	pšenična slama
S	aerobni mulj
SS	suspendirana tvar
ST	suha tvar
VSS	organski udio u suspendiranoj tvari

ŽIVOTOPIS

Igor Jajčinović rođen je u Sisku 29. studenog 1990. Osnovnu školu II Osnovna škola Petrinja završio je u Petrinji 2005. godine. Nakon osnovne upisuje Tehničku školu Sisak u Sisku, smjer ekološki tehničar koju završava 2009. godine. Iste godine upisuje Sveučilišni preddiplomski studij Ekoinženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, kojeg pohađa u razdoblju od 2009. do 2013. godine. Sveučilišni preddiplomski studij Ekoinženjerstvo završio je 2013. godine obranom završnog rada pod mentorstvom doc. dr. sc. Helene Otmačić Ćurković, s temom „Zaštita metalnih konstrukcija od biološke korozije“. Iste godine upisuje Sveučilišni diplomski studij Ekoinženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, kojeg pohađa u razdoblju od 2013. do 2015. Akademske godine 2014./2015. obavlja dužnost demonstratora u Zavodu za industrijsku ekologiju na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu iz kolegija „Mikrobiologija“, „Zaštita okoliša“ i „Bioremedijacija“.