

MEĐIMURSKO VELEUČILIŠTE U ČAKOVCU
PREDDIPLOMSKI STRUČNI STUDIJ ODRŽIVI RAZVOJ

VALENTINA ĐORĐEVIĆ

**ODREĐIVANJE I SADRŽAJ HRANJIVIH TVARI U
DEHIDRIRANOM MULJU S PROČISTAČA OTPADNIH VODA**

ZAVRŠNI RAD

ČAKOVEC, 2017.

MEĐIMURSKO VELEUČILIŠTE U ČAKOVCU
PREDDIPLOMSKI STRUČNI STUDIJ ODRŽIVI RAZVOJ

VALENTINA ĐORĐEVIĆ

**ODREĐIVANJE I SADRŽAJ HRANJIVIH TVARI U
DEHIDRIRANOM MULJU S PROČISTAČA OTPADNIH VODA**

**DETERMINING THE NUTRIENTS AND THEIR CONTENT IN
DEHYDRATED SLUDGE FROM THE PURIFIERS OF WASTE
WATERS**

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

mr.sc. Nada Glumac, dr.vet.med.

ČAKOVEC, 2017.

SAŽETAK

Nepobitna je činjenica da je veza čovjeka i prirode neraskidiva te da podrazumijeva snažan međusoban utjecaj na globalnoj razini. Međutim, umjesto simbiotske veze, čovječanstvo je u novije doba preuzelo parazitsku ulogu iskorištavanja prirodnih resursa koja često uključuje onečišćenje okoliša.

Voda kao osnovna ljudska potreba zauzima posebno mjesto u mnogobrojnim ljudskim aktivnostima, kako u svakodnevnoj konzumaciji potpadajući pod potrebe opskrbe stanovništva tako i u poljoprivredi, industriji i suvremenim tehnologijama usmjerenim unapređenju kvalitete ljudskog života. Neminovna posljedica takvog načina iskorištavanja vodnih resursa iziskuje pojavu otpadnih voda koje nam je zasigurno dužnost, ali i interes pročititi.

Uklanjanje hranjivih tvari iz otpadnih voda bitno je radi sprječavanja eutrofikacije površinskih voda, no one se zadržavaju u mulju koji se pojavljuje kao nusprodukt postupka pročišćavanja. Kako bi se zatvorio ciklus kruženja tvari u prirodi, mulj je potrebno obraditi, ali i zbrinuti na odgovarajući način, bez štetnih utjecaja na okoliš. Svoje mjesto pronalazi u poljoprivredi u kojoj dobiva svrhu oplemenjivanja tla nutrijentima kao što su dušik i fosfor kojima je bogat.

Značajke mulja prema kojima se bira sustav za njegovu obradu možemo podijeliti na fizikalne, kemijske i biološke, a varijacije istih ovise o podrijetlu otpadne vode. Procesi koji se primjenjuju mogu se kombinirati na razne načine.

U prvom redu se želi ukloniti što više vode iz mulja kako bi mu se smanjio volumen. Uvjeti oslobađanja viška vode iz mulja poboljšavaju se primjenjujući mehaničke i toplinske postupke kondicioniranja. Na taj način se mulj priprema za zgušnjavanje čvrste tvari i cijedenje. Zgušnjavanje mulja je fizikalni proces smanjenje obujma vode u mulju. Postupak se provodi isplivavanjem ili gravitacijski, odnosno taloženjem. Stabilizacijom mulja se smanjuje sadržaj organske tvari i sprječava daljnja razgradnja. Smanjuje se intenzitet neugodnih mirisa te broj mikroorganizama. Najčešće korišteni su biološki aerobni i anaerobni procesi stabilizacije mulja, a moguća su i kemijska te toplinska stabilizacija. Proces odvodnjavanja mulja moguće je provesti na poljima za sušenje, te mehaničkim cijedenjem na vakuumskim ili tlačnim cjediljkama te na

centrifugama za mulj. Kako bi se postigla inertnost te smanjio volumen mulja, slijedi toplinska obrada postupcima sušenja, spaljivanja ili pirolize. Obradeni se mulj zbog visokog udjela hranjivih tvari koristi u poljoprivredi kao poboljšivač tla.

U svrhu utvrđivanja pogodnosti korištenja mulja s pročištača otpadnih voda u poljoprivredi, obrađeni su podaci te provedene analize mulja s Pročištača otpadnih voda Čakovec kako bi se dokazale ukupne koncentracije najzastupljenijih nutrijenata, odnosno dušika i fosfora u suhoj tvari mulja. Izračunom srednje vrijednosti danih podataka utvrđena je prosječna koncentracija koja za ukupan dušik u suhoj tvari mulja iznosi 3,31%, a za ukupan fosfor 1,48%. Prema provedenim istraživanjima i analizama, može se zaključiti da je mulj najprikladnije iskoristiti u poljoprivredi zbog sadržaja hranjivih tvari koje posjeduje.

Ključne riječi: *pročišćavanje otpadnih voda, mulj, obrada, nutrijenti, poljoprivreda*

SADRŽAJ

1. UVOD.....	7
2. OPĆI DIO.....	8
2.1. Pojava mulja u procesu pročišćavanja otpadnih voda.....	8
2.2. Sastav sirovog mulja.....	8
2.3. Svojstva sirovog mulja.....	9
2.3.1. Fizikalna svojstva.....	9
2.3.2. Kemijska svojstva.....	10
2.3.3. Mikrobiološka svojstva.....	10
2.4. Procesi obrade mulja.....	10
2.4.1. Kondicioniranje mulja.....	11
2.4.1.1. Mehaničke operacije kondicioniranja mulja.....	12
2.4.1.2. Toplinske operacije kondicioniranja mulja.....	12
2.4.2. Zgušnjavanje mulja.....	13
2.4.2.1. Gravitacijsko zgušnjavanje mulja.....	13
2.4.2.2. Zgušnjavanje mulja isplivavanjem.....	14
2.4.3. Stabilizacija.....	14
2.4.3.1. Biološka stabilizacija.....	14
2.4.3.2. Kemijska stabilizacija.....	14
2.4.3.3. Toplinska stabilizacija.....	15
2.4.4. Odvodnjavanje mulja.....	15
2.4.5. Toplinska obrada mulja.....	17

2.4.5.1. Uređaji za toplinsku obradu mulja.....	17
2.4.5.1.1. Sušenje mulja.....	18
2.4.5.1.2. Spaljivanje mulja.....	18
2.4.5.1.3. Piroliza.....	18
2.4.6. Kompostiranje mulja.....	18
2.5. Obrada mulja na Pročistaču otpadnih voda Čakovec.....	20
2.6. Hranjive tvari.....	20
2.6.1. Dušik i njegovi spojevi.....	20
2.6.1.1. Amonijak.....	21
2.6.1.2. Nitrit.....	21
2.6.1.3. Nitrat.....	21
2.6.1.4. Ukupni dušik.....	21
2.6.2. Fosfor i njegovi spojevi.....	22
3. CILJ ISTRAŽIVANJA.....	23
4. MATERIJALI I METODE.....	24
4.1. Određivanje ukupnog dušika u mulju modificiranom Kjeldahlovom metodom.....	24
4.1.1. Kemikalije.....	24
4.1.2. Oprema.....	25
4.1.3. Postupak.....	25
4.1.3.1. Razaranje uzorka.....	25
4.1.3.2. Destilacija.....	29
4.1.4. Izračun.....	33

4.2. Određivanje ukupnog fosfora u mulju metodom ekstrakcije zlatotopkom.....	35
4.2.1. Kemikalije.....	35
4.2.2. Oprema.....	35
4.2.3. Postupak.....	35
4.2.3.1. Priprema uzorka i ekstrakcija u mikrovalnoj peći.....	35
4.2.3.2. Mjerenje na instrumentu.....	38
4.2.4. Izračun.....	40
5. REZULTATI.....	42
6. RASPRAVA.....	44
7. ZAKLJUČAK.....	45
8. LITERATURA.....	46
Popis slika.....	48
Popis tablica.....	50
Popis grafikona.....	51

1. UVOD

Zbog ubrzanog industrijskog razvoja, povećane potrošnje energije uz primjenu sve većih količina fosilnih goriva te zbog enormnog porasta broja stanovnika i sve većih potreba za vodom najveće kvalitete onečišćivanje voda je u porastu. Onečišćenje vode rezultat je unošenja tvari koje narušavaju kvalitetu u prirodne vode te je time čine manje upotrebljivom. [1]

Onečišćenje vode može biti posljedica čovjekovih aktivnosti, ali i prirodnih procesa, a podrazumijeva promjenu kakvoće vode pri kojoj autopurifikacija nije učinkovita. Onečišćenjem vode dovodi se u pitanje status raspoloživih vodnih resursa i mogućnost njihove korisne uporabe. Zbog kontaminacije vode dolazi do negativnih promjena u ekosustavima, a u opasnost se dovodi i ljudsko zdravlje. [2]

Pojam *otpadnih voda* podrazumijeva vode korištene u nekom procesu u kojemu su promijenjena kemijska i/ili fizikalna svojstva, tj. degradirana je njihova kvaliteta zbog čega ne mogu biti ponovno korištene ili ispuštene u okoliš. Razlikujemo sanitarne, tehnološke te oborinske otpadne vode. Zbog navedenih razloga nužna je njihova učinkovita obrada različitim fizikalno-kemijskim i biološkim postupcima prije ispuštanja u vodni okoliš ili u svrhu ponovne upotrebe. [3]

Pročišćavanjem otpadnih voda njihova kakvoća se pokušava dovesti u prvobitno stanje kako bi nakon obrade i ispuštanja štetni utjecaj na konačni recipijent i kvalitetu okoliša bio što manji. [2]

Proces pročišćavanja otpadnih voda odvija se u nekoliko faza: prethodno čišćenje, prvi, drugi i treći stupanj čišćenja. Tim postupcima se poboljšava kvaliteta vode, ali također nastaju i nusprodukti poput mulja koji predstavlja ekonomski i ekološki problem. [2]

Prikladno gospodarenje vodama bitan je preduvjet za razvoj svakog područja. Otpadne vode potrebno je prikupiti, pročistiti te ispustiti, ali i pravilno postupati otpadnim tvarima koje nastaju pročišćavanjem.

Primjereno postupanje s otpadnim vodama doprinosi očuvanju bioraznolikosti te zaštiti ljudskog zdravlja. [4]

2. OPĆI DIO

2.1. Pojava mulja u procesu pročišćavanja

Temeljni je cilj pročišćavanja otpadnih voda iz njih ukloniti onečišćujuće tvari prije konačnog ispuštanja u okoliš. U tom postupku neizbježno je stvaranje niza nusproizvoda, odnosno otpadnih tvari koje se moraju skupljati i obraditi prije nego se kontrolirano odlože. Količina i sastav otpadne tvari ovisi o karakteristikama, tj. kvaliteti vode koja se pročišćava, kao i postupku pročišćavanja, odnosno zahtijevanoj čistoći vode. Iz uvjeta očuvanja okoliša u ekološkom, sanitarnom i estetskom pogledu obrada odstranjenih tvari je nužna. [5]

Bez obzira na postupak koji se primjenjuje prije ispuštanja, temeljni ciljevi prerade otpadne tvari su sljedeći:

- smanjenje volumena u svakoj fazi obrade čime se utječe na troškove daljnje obrade, prijevozne troškove do mjesta ispuštanja, kao i površinu zemljišta na koju se ispušta otpadna tvar;
- kontrole aktivnosti otpadne tvari u fizikalno-kemijskom i mikrobiološkom pogledu kako bi se spriječili neželjeni poremećaji u okolišu nakon ispuštanja otpadne tvari.

Najviše problema u tehnološkom i gospodarskom pogledu predstavlja prerada organskog i dijelom anorganskog mulja. Što je pročišćavanje otpadne vode potpunije, to je količina mulja veća. Kod velikih uređaja za pročišćavanje otpadnih voda njegova prerada zahtijeva više od 50% investicijskih sredstava cijelog objekta. [6]

2.2. Sastav sirovog mulja

Sastav sirovog mulja ovisi o vrsti otpadnih voda te o postupku kojim se one pročišćavaju.

Primjenom prvog stupnja pročišćavanja, odnosno izdvajanjem iz primarnog ili prethodnog taložnika nastaje **primarni mulj**. On sadržava anorganske tvari (pijesak, glinu, soli karbonatne kiseline i okside metala), organske lako razgradive tvari (bjelančevine, masti, ugljikohidrate) i teško razgradive (vlakna, gumu) te žive organizme (bakterije, viruse, parazite).

Biološkim nazivamo mulj koji je procesima aerobne ili anaerobne razgradnje otopljenih organskih tvari izdvojen iz biološkog reaktora. U njegov sastav ulaze živa masa bakterija i njihovi ostaci, a količina ovisi o postupku pročišćavanja otpadnih voda, starosti mulja, unosu zraka i sličnom.

Tercijarni mulj nastaje kada je u procesima obrade otpadne vode tercijarna faza odvojena. Njegov sadržaj, ovisno o primijenjenom postupku čine ostaci reakcija dodatnih kemikalija s otpadnom vodom i njenim sadržajem, adsorbensi sa sastojcima adsorbiranim iz otpadnih voda, alge i drugo.

Kombinaciju muljeva čine muljevi različitih podrijetla. [7]

2.3. Svojstva sirovog mulja

Muljevi se međusobno razlikuju prema njihovim svojstvima, a ovisno o njima bira se sustav za preradu. [7]

2.3.1. Fizikalna svojstva mulja

- **Način vezanja vode u mulju.** Ukupna voda koju mulj sadrži može biti slobodna, koja se lako uklanja (taloženjem) ili vezana (kapilarna, adheziona) koja se teže odvaja (cijedenjem pod pritiskom), te intramolekularna (adsorbirana) koju je moguće odstraniti samo termičkim postupcima.
- **Taloživost mulja** ukazuje na mogućnost oslobađanja "slobodne" vode taloženjem, odnosno kod postupka zgušnjavanja;
- **Sposobnost cijedenja** (dehidracija) je od posebne važnosti kod izbora načina uklanjanja vezane vode (najčešće se koriste cjediljke s pritiskom ili vakuumom, centrifuge);
- **Granulometrijski sastav** određuje vrsta mulja;
- **Vlaga** ovisi o temperaturi te je proporcionalna koncentraciji suhe tvari.
- **Viskoznost** mulja osim temperature ovisi i o koncentraciji suhe tvari. Koristi se kod proračuna crpki i cjevovoda za mulj;
- **Gustoća** (volumna masa) mulja ovisi o sadržaju vode. Kod sirovog mulja obzirom na visok postotak vode iznosi približno 1000 kg/m^3 . [7]

2.3.2. Kemijska svojstva mulja

- **pH vrijednost** mulja
- **Količina suhe mase (SM)** izražava se u postotku ili u g/l. Predstavlja ukupnu količinu organskih i anorganskih tvari nakon sušenja pri temperaturi od 105°C.
- **Količina anorganskih (mineralnih) tvari** predstavlja u postotku izražen ostatak anorganske tvari nakon procesa žarenja pri temperaturi od 550°C.
- Razlika između suhe mase i količine anorganskih tvari čini **masu organske tvari**. [7]

2.3.3. Mikrobiološka svojstva

- Sirovi mulj sadržava patogene mikroorganizme, parazite te saprofitne.

U tablici 1. nalazi se prikaz srednjih vrijednosti svojstava i sastava mulja različitih podrijetla. [7]

Tablica 1. Srednje vrijednosti sastava i svojstava mulja različitog podrijetla [7]

Svojstva	Dimenzija	1 Primarni mulj	2 Biološki mulj	3 Pomiješani mulj, sirov 1+2	4 Mulj srednje istrujen	5 Dobro istrujen mulj	6 Aerobno stabiliziran mulj
konc. suhe tvari	% težine	3-5	0.5-1.5	3-6	6-10	6-10	2-5 poslije zgušnjavanja
pH		5.5-7.0	6.0-7.0	6.5-7.0	oko 7.0	oko 7.5	6.5-7.0
organski udio	% težine od SM	65-75	65-75	65-75	55-60	40-45	50-60
Ukupni ugljik	C % težine od SM	50-60	50-70	50-60	25-35	30-30	15-20
ukupni dušik	N % težine od SM	2-5	6-8	4-6	2.0-3.5	1-2	2.0-2.5
ukupni fosfor	P % težine od SM	0.6-1.2	1.0-1.4	1.0-1.2	0.5-0.7	0.5-0.8	1.0-3.0
specifični otpor cijedenju	sek ² g	10 ¹¹	10 ¹⁰	oko 10 ¹⁰	oko 10 ¹⁰	oko 10 ^{5.5}	oko 10 ⁹
kalorijska vrijednost	kcal/kg SM	3500-4000	3500-4000	3500-4000	2700-3300	1500-2000	1800-2300

2.4. Procesi obrade mulja

Mulj nastao pročišćavanjem otpadnih voda ima različite karakteristike. Iz tog razloga on se prvo mora ispitati te prema tome odrediti postupak obrade. Određivanje postupaka obrade također ovisi i o načinu njegovog zbrinjavanja. [7]

U tablici 2. navedeni su načini ustanovljivanja svojstava mulja za svaki postupak obrade.

Tablica 2. *Procesi i načini ustanovljivanja karakteristika mulja [7]*

POSTUPAK	ISPITIVANJA, POKUSI I TESTOVI ZA USTANOVLJIVANJE SVOJSTAVA MULJA
Obrada mulja	Test koagulacije, test flokulacije, test smrzavanja, test termičke obrade bez tlaka i test termičke obrade pod tlakom
Sedimentacija, zgušnjavanje i flotacija mulja	Ustanovljivanje svojstava suspenzije, test sedimentovalentnosti, tlačno-flokulacijski test
Uklanjanje vode iz mulja	Ustanovljivanje specifičnog otpora filtracije, ustanovljivanje koeficijenta stlačivanja, test vakuumske filtracije, ustanovljivanje vremena kapilarne inhibicije, filtracijski pokus
Sušenje mulja	Test nije izrađen
Stabilizacija mulja	Test aerobne stabilizacije, test anaerobne stabilizacije
Upotreba mulja u gospodarstvu	Termički pokus, pokus kompostiranja, Neubauerov test, vegetacijski pokusi u posudama, vegetacijski pokusi na polju
Odlaganje mulja	Propusnost, zasićenje vodom
Spaljivanje mulja	Ustanovljivanje obujma pepela, ustanovljivanje ogrijevne topline i kalorične vrijednosti, ustanovljivanje gorivosti

2.4.1. Kondicioniranje mulja

Kondicioniranje mulja je postupak kojim se poboljšavaju uvjeti cijedenja, odnosno oslobodenja viška vode. [7]

2.4.1.1. Mehaničke operacije kondicioniranja mulja

Kondicioniranje mulja postupak je koji prethodi zgušnjavanju i odvajanju vode iz njega.

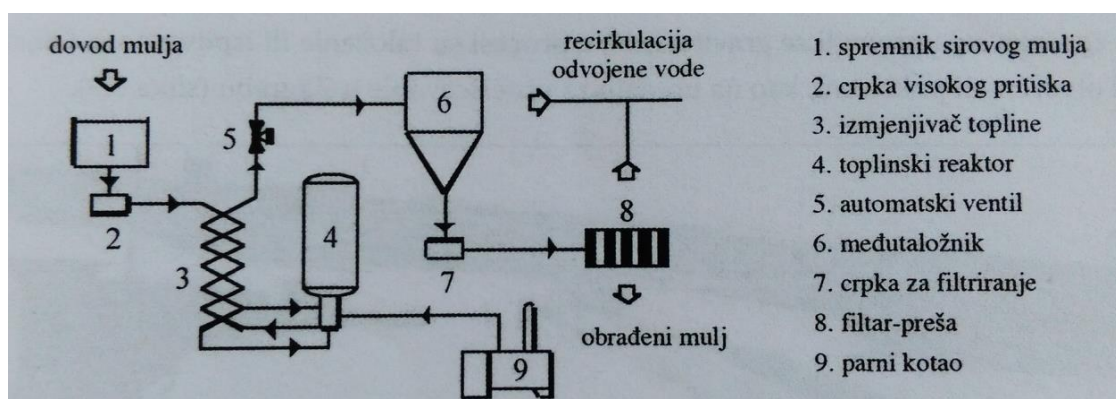
Kemijsko kondicioniranje obuhvaća koagulaciju te flokulacija mulja prirodnim ili organskim polimerima. Čimbenici koji utječu na učinak kondicioniranja su: starost mulja, korištene kemikalije, omjer i starost kemijskog sredstva, miješanje i vrijeme kontakta.

Nakon kemijskog kondicioniranja slijede mehanički postupci. Njihovom se primjenom odvađa voda iz mulja, a obuhvaćaju centrifugiranje na centrifugama ili na trakastoj preši uz dodatak polielektrolita, vakuumsku filtraciju uz dodatak vapna i željezova klorida, te filterne preše uz dodatak istih kemikalija. [7]

2.4.1.2. Toplinske operacije kondicioniranja mulja

Toplinsko kondicioniranje mulja podrazumijeva sljedeće postupke:

- zagrijavanje na temperaturu od 180°C do 200°C pod tlakom od 12 do 15 bara u trajanju od 30 do 45 minuta. Najpoznatiji postupak zagrijavanja je Porteous (slika 1.);
- zamrzavanje mulja nakon čega slijedi otapanje u svrhu poboljšavanja odvajanja vode;
- kondicioniranje inertnim tvarima, čijom se primjenom smanjuje kalorijska vrijednost mulja. Najčešće se koristi pepeo, koji mijenja koloidnu strukturu mulja. [7]



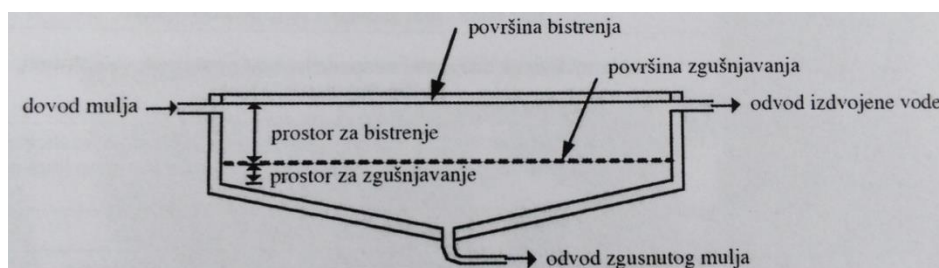
Slika 1. Kondicioniranje zagrijavanjem - sustav Porteous [7]

2.4.2. Zgušnjavanje mulja

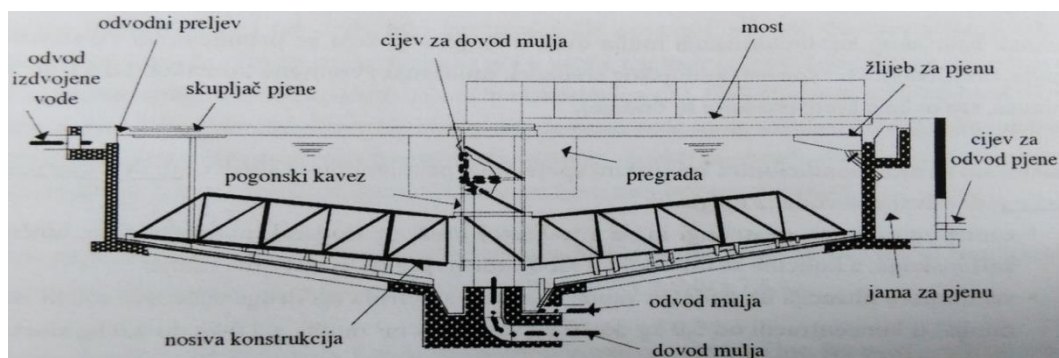
Zgušnjavanje je najjednostavniji postupak povećanja koncentracije krutina mulja, odnosno smanjenja vode, a time i smanjenja ukupnog volumena mulja. Provođi se postupkom taloženja ili isplivavanja. [6]

2.4.2.1. Gravitacijsko zgušnjavanje

Pojam gravitacijskog zgušnjavanja odnosi se na proces taloženja sirovog mulja. U gravitacijskom taložniku, odnosno zgušnjivaču, zadržavanje mulja traje od 1 do 1,5 dan. Zgušnjivači mogu biti statički ili mehanički. [7]



Slika 2. Shematski prikaz gravitacijskog statičkog taložnika [7]



Slika 3. Gravitacijski mehanički zgušnjivač mulja [7]

Tablica 3. Koncentracija suhe tvari postignute gravitacijskim taloženjem [7]

VRSTA MULJA	PRIJE ZGUŠNJAVANJA [%]	NAKON ZGUŠNJAVANJA [%]
Primarni mulj	2,0 - 7,0	5,0 - 12,0
Biološki mulj	1,0 - 2,0	2,0 - 4,0
Mješoviti mulj	2,0 - 5,0	4,0 - 9,0

2.4.2.2. Zgušnjavanje isplivavanjem

Flotacijsko zgušnjavanje primjenjuje se kod muljeva malih gustoća, na primjer na aktivnom mulju. Kod ove metode čestice mulja se vežu na mjehuriće zraka koji ih podižu na površinu te se s nje uklanjaju. Zadržavanje na flotacijskom objektu traje oko 30 minuta. [7]

2.4.3. Stabilizacija

Stabilizacija je proces obrade mulja kojim se smanjuje sadržaj organske tvari da bi se spriječilo daljnja razgradnja. Postiže se bolje izdvajanje vode iz mulja, smanjuje se broj patogenih mikroorganizama i uklanja neugodan miris. [8]

2.4.3.1. Biološka stabilizacija

Moguća su dva oblika biološke stabilizacije:

Aerobna stabilizacija mulja je proces u kojemu se u spremnik upuhuje kisik, te se pomoću aerobnih mikroorganizama u njemu odvija razgradnja organske tvari. Proces se provodi u otvorenim spremnicima uz miješanje, te traje 10 do 12 dana. Kao proizvod razgradnje nastaju ugljikov dioksid, voda, sulfati, nitrati i fosfati. [7] [8]

Anaerobna stabilizacija mulja je proces razgradnje organske tvari u mulju u zatvorenim spremnicima bez prisustva zraka. Anaerobno truljenje odvija se u dvije faze. Kiselinsko vrenje je prva faza u kojoj se aktivnošću mikroorganizama organske tvari razgrađuju u organske kiseline, alkohole i druge spojeve. Sljedeća faza je metansko vrenje u kojoj se djelovanjem bakterija nastavlja razgradnja u metan, ugljični dioksid, vodu, amonijak i druge spojeve. [7]

2.4.3.2. Kemijska stabilizacija

Vapno se već dugo vremena koristi za stabilizaciju mulja, na primjer kod smanjenja mirisa privremenih nužnika, ili kao privremena faza stabilizacije mulja. Učinak vapna temelji se na visokom povećanju vrijednosti pH (do 12,0 ili više), kod koje mikroorganizmi ne mogu preživjeti. Uništenjem mikroorganizama prestaje biološka razgradnja, a time i neugodni mirisi. Stabilizacija mulja vapnom nije trajna jer se smanjenjem koncentracije vodikovih iona omogućava ponovno naseljavanje i razvoj

mikroorganizama obzirom na organsku tvar koja ostaje nerazgrađena u mulju.

Kemijska stabilizacija mulja može se postići i dodatkom klora. Primjenjuje se kod manjih uređaja. Zbog opaženog toksičnog djelovanja nekih spojeva klora, niskog pH, te velike koncentracije kloramina primjena ovog načina je ograničena. [6]

2.4.3.3. Toplinska stabilizacija

Termička stabilizacija vrši se zagrijavanjem mulja do 260°C uz tlak. Uslijed povišene temperature i tlaka dolazi do raspadanja stanica mikroorganizama. Ovaj postupak primjenjuje se istovremeno kao kondicioniranje mulja, obzirom da se povišenjem temperature otpušta vezana voda, te nastaje koagulacija čvrste tvari. [6]

2.4.4. Odvodnjavanje mulja

Svježi, kao i stabilizirani mulj i nakon zgušnjavanja sadrži veliku količinu vode koja je nepovoljna za daljnju preradu mulja, na primjer za sušenje ili spaljivanje zbog dodatne energije koja bi bila nužna za isparavanje vode. Također, prijevoz mulja s velikom količinom vode povećava troškove prijevoza.

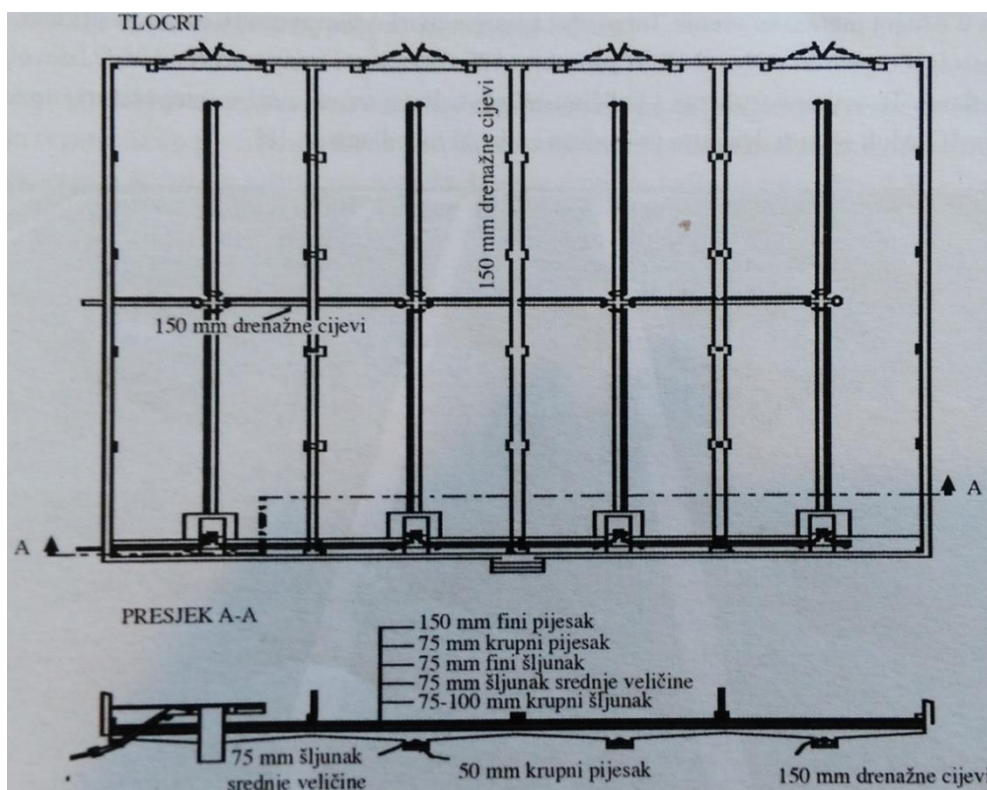
Voda iz mulja može se ukloniti prirodnim cijeđenjem i ishlapljivanjem na poljima za sušenje mulja, te mehaničkim cijeđenjem na vakuumskim ili tlačnim cjediljkama te na centrifugama za mulj. [7]

Polja za sušenje mulja predstavljaju najjednostavniji način odvajanja vode. Primjenjuju se za stabilizirani mulj. Tekući mulj ispušta se u plitke spremnike preko sloja pijeska i šljunka, gdje se zadržava nekoliko tjedana ovisno o klimatskim prilikama, kao i karakteristikama mulja. Kroz vrijeme zadržavanja dio vode se procijedi, a dio ispari. Procjedne vode se sustavom drenažnih cijevi skupljaju i odvede na pročišćavanje (na ulaz uređaja za pročišćavanje). [6]

Vakuumsko cijeđenje je jedan od najstarijih načina mehaničkog cijeđenja. U bubnju koji se okreće stvara se vakuum pomoću vakuumske cijevi. Mulj se lijepi za platno filtra, cijedi, te dalje odstranjuje od platna.

Tlačne cjediljke se sastoje od niza ploča s propusnim platnom između kojih se cijedi mulj. Cjediljke se izmjenično pune i prazne.

Trakaste cjediljke rade na istom principu kao i tlačne. Razlikuju se po tome što je rad kontinuiran, a cijedenje se postiže pritiskom na mulj između dva pokretna platna.



Slika 4. Shematski prikaz polja za sušenje mulja [6]

Centrifugiranje je postupak pri kojem se pod utjecajem centrifugalne sile mulj taloži na stjenke košare. Prije procesa dodaju se polielektroliti za poboljšanje postupka flokulacije i dehidracije. [7]



Slika 5. Mulj nakon obrade na centrifugama

2.4.5. Toplinska obrada mulja

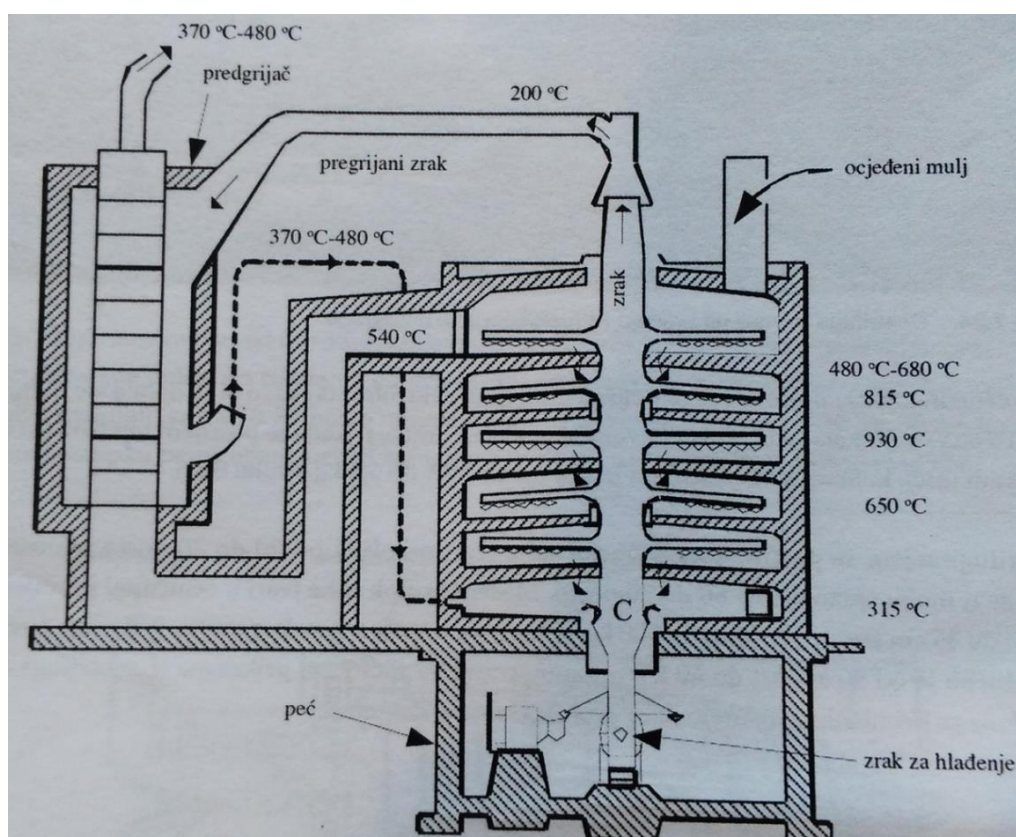
Toplinska obrada provodi se u svrhu smanjenja volumena te postizanja inertnosti mulja. Posljednji je dio prerade mulja prije konačnog ispuštanja.

Danas postoje mnoge kombinacije toplinske obrade mulja, a moguće ga je obraditi samog ili uz dodatak goriva, ovisno o količini preostale vode te o njegovoj kalorijskoj vrijednosti. [7]

2.4.5.1. Uređaji za toplinsku obradu mulja

Velike količine zaostale vode moguće je ukloniti u peći za spaljivanje. U gornji dio peći dovodi se ocijeđeni mulj, a vrući zrak struji odozdo. Peć s višestrukim ložištem sastoji se od više etaža; na njima se nalaze rotacijski zupci koji miješaju mulj te ga pokreću prema otvorima u podu kroz koje propada u niže etaže.

Peć sadrži tri zone: u najvišoj se mulj suši na 200°C do 500°C, u srednjoj se spaljuje na 800°C do 1000°C, a u donjoj se hladi na temperaturi od 200°C do 400°C. [7]



Slika 6. Peć s višestrukim ložištem [7]

2.4.5.1.1. Sušenje mulja

Sušenje mulja je postupak isparavanja vode na temperaturama od 200°C do 400°C te na kraju postupka sadrži oko 90% suhe tvari i 10% vlage. Sušeni mulj je sanitarno i higijenski siguran jer se na visokoj temperaturi unište svi patogeni mikroorganizmi. Pošto je potpuno stabiliziran te jer sadrži male količine vode, pogodan je za pakiranje, transport i skladištenje. Može se koristiti u poljoprivredi kao poboljšivač tla ako ne sadrži teške metale. [7]

2.4.5.1.2. Spaljivanje mulja

Spaljivanje je postupak kojim se osim potpunog isparavanja vode postiže i sagorijevanje svih organskih tvari, te je konačni proizvod pepeo. Ovim postupkom maksimalno se smanjuje količina suhe tvari koju treba odvesti sa uređaja. Pepeo se odlaže kontrolirano na deponijima.

Spaljivanjem se eliminiraju neugodni mirisi, no plinovi iz peći sadrže čestice prašine i plinove dušikovih oksida, ugljičnog monoksida i sumpornog dioksida pa je potrebno njihovo dodatno pročišćavanje. [7]

2.4.5.1.3. Piroliza

Piroliza je postupak izgaranja organske tvari pri visokoj temperaturi (do 1600°C) bez ili uz ograničenu količinu kisika. Konačni proizvod su plinovi (metan, vodik, ugljični monoksid), ulja, katran, čađa, voda te pepeo. Također mogu nastati opasni i toksični produkti, ovisno o materijalu koji se podvrgne pirolizi. Plinovi koji se dobiju kod pirolize mogu se koristiti za proizvodnju pare, odnosno električne energije. [7]

2.4.6. Kompostiranje mulja

Korištenje mulja u poljoprivredi kao poboljšivača tla predstavlja jednu od ekonomski najisplativijih, ali i ekološki najpogodnijih metoda konačnog zbrinjavanja mulja.

U okviru održivog razvoja, primjenom mulja u poljoprivredi gotovo se u potpunosti zatvara krug pročišćavanja otpadnih voda odnosno biogeokemijski ciklus kruženja tvari u biosferi.

Djelovanjem mikroorganizama mulj se aerobno razgrađuje. Konačni proizvod tog procesa je kompost, koji je sličan humusu, pa se najčešće koristi u poljoprivredi, ali i u šumarstvu te cvjećarstvu. Obzirom na sadržaj i količinu hranjivih tvari, odnosno dušika i fosfora, kompost ima svojstvo poboljšivača tla. Za rast biljaka, odnosno proizvodnju nove organske tvari, poboljšanje strukture plodnog tla je jednako toliko važno kao i dodavanje hranjivih tvari. Za prihranjivanje biljaka bitna su makrohranjiva poput dušika, fosfora te kalija; međutim, mulj sadrži i mikrohranjiva - željezo, mangan, cink, bakar, bor i druge. Hranjive tvari se integriraju u glinaste i humusne čestice i tako postaju dostupne biljkama.

Mulj se promatra kao poboljšivač tla, a ne kao gnojivo jer sadrži premale količine mikrohranjiva i makrohranjiva u odnosu na klasična gnojiva. [7] [9]

Tablica 4. Sadržaj hranjivih tvari u mulju izražen u postocima [9]

Element	Ukupni % u suhoj tvari
Dušik	3 - 7
Fosfor	2 - 7

Tablica 5. Usporedba hranjivih tvari u mineralnim gnojivima i mulju u postocima [9]

Proizvod	Dušik [% u suhoj tvari]	Fosfor [% u suhoj tvari]
Mineralno gnojivo	5	10
Stabilizirani mulj	3,3	2,3

Postupak kompostiranja može se primijeniti kod stabiliziranog mulja samostalno ili u kombinaciji s gradskim čvrstim otpadom (suho lišće ili drveni otpaci, piljevina i sl.). [7]

Upotreba mulja u poljoprivredi popraćena je zakonskim ograničenjima i smjernicama definiranim „Pravilnikom o gospodarenju muljem sa uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi“ (NN 38/08), koji je izdan u skladu s „Direktivom o otpadnom mulju“ (86/278/EEC). Mulj koji se koristi u poljoprivredi mora biti dezinficiran te sadržaj teških metala i organskih tvari koje posjeduje mora biti

u zakonom određenim granicama. [9]

2.5. Obrada mulja na Pročištaču otpadnih voda Čakovec

Primarni mulj i višak sekundarnog aktivnog mulja ujednačeno se zgušćuje u zgušćivačima, a obujam mulja se smanjuje za 4-5 puta u odnosu na ulazne količine. Tako pripremljeni primarno zgusnuti mulj uz dodatak male količine flokulanata-polielektrolita namijenjenog za poboljšanje postupka flokulacija, a time i dehidracije, mehanički se dehidrira na centrifugama. Po izlasku dehidriranog mulja iz centrifuga, u mješaču za kemijsku stabilizaciju dodaje se dehidriranom mulju manja količina kalcijevog oksida (živog vapna), čime se provodi djelomična stabilizacija. Konačna stabilizacija dehidriranog mulja završava nakon jednomjesečnog odležavanja na platou za zriobu mulja.

2.6. Hranjive tvari

Velika količina hranjivih tvari dolazi iz komunalne, poljoprivredne, industrijske i oborinske otpadne vode. Dušik i fosfor jedni su od osnovnih nutrijenata za rast primarnih producenata, djeluju kao gnojiva koja stimuliraju rast vodenih biljaka te u povećanoj koncentraciji mogu izazvati eutrofikaciju. Nakon procesa pročišćavanja otpadnih voda, hranjive tvari možemo pronaći u mulju. [10] [11]

2.6.1. Dušik i njegovi spojevi

Spojevi dušika (N) uključuju njegove različite oblike i važni su za sav biološki svijet. Ciklus razgradnje dušičnih spojeva vrlo je kompleksan, a intermedijeri ciklusa imaju ulogu pri eutrofikaciji, tj. utječu na sadržaj kisika u vodi, a neki od njih djeluju toksično. Različiti oblici dušika konstantno se transformiraju od anorganskih do organskih sastojaka i obrnuto. Određeni procesi troše energiju (najčešće iz organskog izvora ugljika), dok drugi procesi otpuštaju energiju koju organizmi koriste za rast i razvoj. [12]

Dušik se u otpadnim vodama najčešće pojavljuje u obliku amonijaka, nitrata, nitrita te u organskim spojevima. [7]

2.6.1.1. Amonijak

Amonijak (NH_3) nastaje u početnoj fazi raspadanja organskih tvari, a za njega možemo reći da je jedan od osnovnih oblika dušika. U prirodnim ga vodama možemo naći u malim koncentracijama kao produkt biološke degradacije organskih tvari koje sadrže dušik. Nalazi se u većini otpadnih voda, no najviše ga sadrže komunalne. Pokazatelj je svježeg zagađenja vode. [13]

Ključni je izvor dušika za biljne vrste i autotrofne bakterije koje prevode jednostavne anorganske spojeve u organske. [12]

Amonijak, koji se u vodi nalazi kao otopljeni plin je u ravnoteži s amonijevim ionom (NH_4^+), što ovisi o pH vrijednosti i temperaturi vode. Nepoželjan je u vodi jer troši kisik za oksidaciju, toksično djeluje na neke organizme te je korozivan za metale. [7]

2.6.1.2. Nitrit

Nitrit (NO_2^-) je intermedijar oksidacijskog procesa između amonijaka i nitrata. Kemijski je nestabilan i u vodi se nalazi u vrlo malim koncentracijama. Ako je njegova koncentracija mjerljiva, smatra se da je asimilacija dušika nepotpuna. [12]

2.6.1.3. Nitrat

Nitrat (NO_3^-) je najviši oksidirani stupanj dušika te za njega kažemo da je kemijski stabilan. Ukoliko u okolišu u kojemu se nalazi nema uvjete za procese transformacije, ostaje nepromijenjen. U vodi djeluje kao nutrijent za rast biljaka, pa ako je u suvišku izaziva eutrofikaciju površinske vode. [12]

Nitrati mogu biti prisutni u vodama svih vrsta, a upućuju na onečišćenja kanalizacijskim vodama, atmosferijama ili korištenje stajskih i mineralnih gnojiva. [7]

2.6.1.4. Ukupni dušik

Ukupni dušik čini zbroj svih dušičnih spojeva, ne obuhvaćajući plinoviti dušik otopljen iz zraka. U otpadnim vodama dušik se nalazi u obliku organskih spojeva s dušikom te nitritnih, nitratnih i amonijevih iona.

Organski dušik čine spojevi kao što su peptidi, proteini te nukleinske kiseline. Anorganski dušik uključuje spojeve nitrata, nitrita i amonijaka.

Mjerenje Kjeldahlovom metodom je najčešće korišten postupak kojim se određuje ukupan dušik u vodi, a temelji se na određivanju ukupnog organskog i amonijačnog dušika. Svi prisutni oblici dušika transformiraju se u amonijak digestijom s kalijevim sulfatom (K_2SO_4) i sumpornom kiselinom (H_2SO_4) uz titanijev dioksid (TiO_2) kao katalizator. Dobiveni amonijak mjeri se spektrofotometrijski. [7]

2.6.2. Fosfor i njegovi spojevi

Prisutnost fosfora u podzemnim i površinskim vodama ukazuje na antropogeni utjecaj, posebno komunalnih otpadnih voda. Čest je uzrok eutrofikacije u ekosustavu. [13]

U vodenim otopinama fosfor je najzastupljeniji u obliku ortofosfata, zatim u obliku polifosfata i organskih fosfata. Negativno nabijeni ortofosfati, npr. fosfatni ion (PO_4^{3-}), hidrogenfosfatni ion (HPO_4^{2-}), dihidrogenfosfatni ion ($H_2PO_4^-$), fosforna kiselina (H_3PO_4) dostupni su mikroorganizmima bez daljnje razgradnje. Polifosfate čine molekule koje sadrže atom kisika, dva ili više atoma fosfora te vodikov atom kombiniran u kompleksne molekule. Polifosfati se u vodi razgrađuju i transformiraju u oblik ortofosfata, ali taj proces je relativno spor. Organski vezani fosfor manje je bitan za većinu komunalnih otpadnih voda, ali u nekim slučajevima može biti važan dio sadržaja industrijskih otpadnih voda i otpadnog mulja. [12]

3. CILJ ISTRAŽIVANJA

Cilj istraživanja je točno odrediti koncentraciju dušika i fosfora u dehidriranom mulju s pročištača otpadnih voda kako bi se utvrdila njegova pogodnost korištenja u poljoprivredne svrhe.

4. MATERIJALI I METODE

Ovaj rad sadrži sažete i obrađene dijelove standardnih operativnih procedura te izvješća analiza mulja preuzete iz Laboratorija za ekologiju tvrtke Bioinstitut d.o.o. Čakovec u kojemu su izvršena ispitivanja prema metodama kojima su određene koncentracije ukupnog dušika te fosfora u mulju. Ispitivani uzorci mulja dolaze s Pročištača otpadnih voda Čakovec.

4.1. Određivanje ukupnog dušika u mulju modificiranom Kjeldahlovom metodom

Ukupni dušik (N) u mulju i tlu obuhvaća amonijski dušik, dušik u obliku nitrata i nitrita te organski dušik. Metoda je bazirana na Kjeldahl digestiji. Sastoji se od faze razaranja uzorka, destilacije i titracije.

U prvom koraku se uzorak mulja zagrijava sa sumpornom kiselinom, koja razgrađuje organsku tvar oksidacijom, kako bi se oslobodio reducirani dušik. Dodaje se kalijev sulfat kako bi se povećalo vrelište medija.

Kemijska razgradnja uzorka je završena kada uzorak postane proziran. Otopina se zatim destilira s malom količinom natrijevog hidroksida koji pretvara amonijeve soli u amonijak. Količina prisutnog amonijaka, a time i količina dušika prisutna u uzorku, određuje se titracijom. [14]

4.1.1. Kemikalije

- **Salicilna kiselina** ($C_7H_6O_3$) / **sumporna kiselina** (H_2SO_4)
- Otopiti 25 g salicilne kiseline u 1 l koncentrirane sumporne kiseline ($\rho=1,84g/cm^3$)
- **Kalijev sulfat** (K_2SO_4) - mješavina katalizatora
- Izdrobiti i pomiješati 200 g kalij sulfata (K_2SO_4), 6 g **bakar (II) sulfata pentahidrata**, ($CuSO_4 \times 5H_2O$) i 6 g **titanij dioksida** (TiO_2)
- **Natrij tiosulfatpentahidrat** ($Na_2S_2O_3 \times 5H_2O$)
- Kristale izmrviti u puder tako da mogu proći kroz sito 0,25 mm.
- **Natrijev hidroksid** ($NaOH$) = 10 mol/l.
- **Borna kiselina**, H_3BO_3 = 20g/l

- **Mješavina indikatora:** Otopiti 0,1 g bromkrezol zelene i 0,02 metil crvene u 100 ml etanola.
- **Sumporna kiselina,** H_2SO_4 $c(\text{H}^+) = 0,01 \text{ mol/l}$

4.1.2. Oprema

- uređaj za razaranje i destilaciju
- bireta
- analitička vaga
- odmjena tikvica od 50 ml
- Erlenmayerova tikvica 100 ml

4.1.3. Postupak

Uzorci se pripremaju prema normi ISO 11464. Naime, gubitak dušika može se dogoditi u uzorcima s visokim sadržajem amonijskog dušika te nitratnog ako uzorak pretjerano sušimo.

Paralelno sa uzorcima, pripremaju se i mjere potvrđena referencijska tvar i slijepa proba radi kontrole kvalitete mjerenja. U slijepoj probi je kao i kod uzorka potrebno zabilježiti potrošnju sumporne kiseline.

4.1.3.1. Razaranje uzorka

U svaku digestijsku kivetu odvagane se otprilike 1 g mulja te se doda 10 ml mješavine salicilne i sumporne kiseline. Kivete treba lagano vrtjeti rukom dok se kiseline ne pomiješaju s uzorkom. Nakon toga u njih se dodaje 0,5 g natrij tiosulfata te 1,1 g mješavine katalizatora.

U laboratoriju svaki uzorak ima svoj pripadajući interni broj koji se sastoji od oznake vrste uzorka (npr. „O“ kao „otpad“), rednog broja uzorka te godine tokom koje je uzorak zaprimljen. Neki uzorci imaju kraći opis ili broj otpada radi lakšeg svrstavanja u analize. Pažljivo pratimo koji uzorak stavljamo u koju kivetu.



Slika 7. Označeni uzorak mulja



Slika 8. Vaganje natrijeva tiosulfatapentahidrata i mješavine katalizatora koji se stavljaju u kivetu s izvaganim uzorkom



Slika 9. Vaga i Petrijeve zdjelice s izvaganim sadržajem



Slika 10. Aparatura za razaranje uzoraka po Kjeldahlu

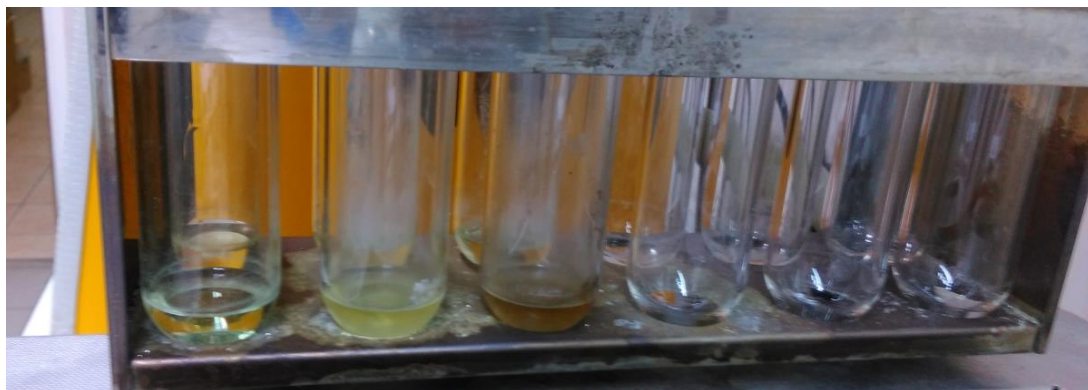


Slike 11. i 12. *Stavljanje uzoraka mulja u kivete*

Kivete se zatvore čepovima te se pokrene grijanje pazeći da temperatura ne prelazi 400 °C. Uzorci se griju dok ne postanu bistri. Uzorke u kivetama treba polako kuhati do 5 sati, ali u većini slučajeva dovoljno je vrenje od 2 sata.



Slika 13. *Zatvorena Kjeldahlova aparatura za razaranje uzoraka*



Slika 14. *Razoreni uzorci*

Nakon završetka pričekati da se kivete ohlade te u svaku sporo miješajući dodati otprilike 20 ml destilirane vode. Sadržaj u kivetama treba laganim kružnim pokretima promiješati da netopive tvari prijeđu u otopinu. Nakon toga uzorci se prenose u destilacijski aparat.

4.1.3.2. Destilacija

Pripremimo onoliko tikvica koliko ima uzoraka te na njih upišemo oznaku uzorka kako bismo lakše pratili njegovo kretanje. U označene prazne tikvice od 100 ml dodaje se po 5 ml borne kiseline.



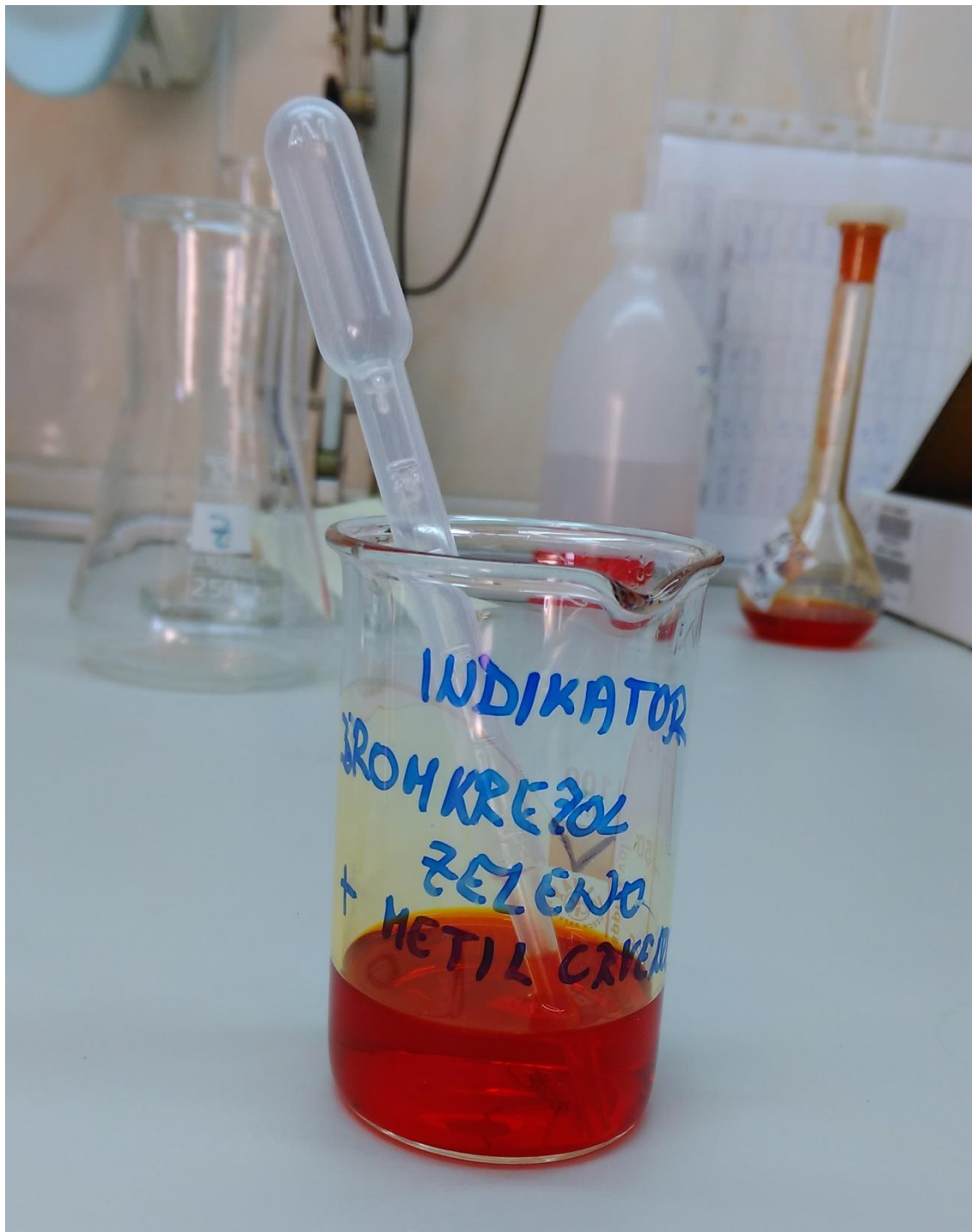
Slika 15. *Dodavanje 5 ml borne kiseline u tikvice od 100 ml prije destilacije*

Uzorci se destiliraju pojedinačno. Smještaju se jedan po jedan u aparat za destilaciju. Kod svake se destilacije tikvica s oznakom uzorka smješta ispod spušenog kondenzatora na destilacijskom aparatu. Nakon što se stave kivete s uzorkom i tikvica, pokreće se aparat koji pri izvođenju ovog postupka koristi destiliranu vodu te 20 ml natrijeva hidroksida. Nakon svake destilacije obavezno je pokrenuti ispiranje uređaja.



Slika 16. Uređaj za destilaciju

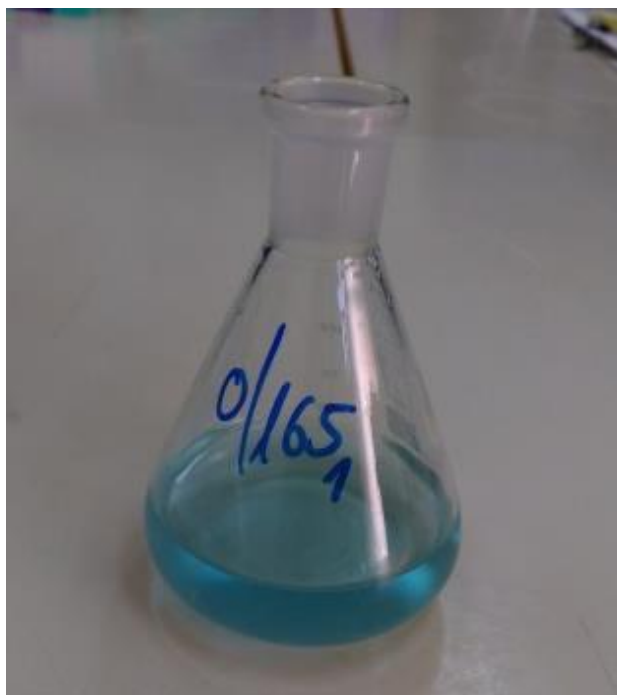
Nakon završetka destilacije slijedi titracija. U svaku tikvicu u kojoj se nalazi destilat potrebno je dodati po dvije kapi indikatora i titrirati sumpornom kiselinom do ljubičaste boje. Potrebno je zabilježiti potrošnju sumporne kiseline jer je bitna kod izračuna.



Slika 17. Indikator (mješavina bromkrezol zeleno i metil crveno) za titraciju



Slike 18. i 19. Bireta u kojoj se nalazi sumporna kiselina koncentracije $0,01 \text{ mol/dm}^3$ ($0,01 \text{ M}$)



Slika 20. Uzorak prije titracije sumpornom kiselinom



Slika 21. *Uzorak nakon titracije sumpornom kiselinom*

4.1.4. Izačun

Koncentracija ukupnog dušika izračunava se prema formuli:

$$N = \frac{(V_n - V_0) \cdot c(H) \cdot M}{m_n}$$

u kojoj je:

N - Sadržaj ukupnog dušika [mg/g]

V_n - Volumen sumporne kiseline korištene za titraciju uzorka [ml]

V_0 - Volumen sumporne kiseline korištene kod slijepe probe [ml]

$c(H)$ - Koncentracija H u sumpornoj kiselinu [mol/l] = 0,02

M - molarna masa N [g/mol] = 14

m_n - masa uzorka mulja izražena [g].

Iz analize provedene 25. veljače 2016. godine, u navedenu formulu se uvrštavaju podaci o uzorku mulja „O/165/16“ sa Pročištača otpadnih voda Čakovec. Uzimaju se podaci dvaju mjerenja vođena pod oznakama „165/1“ te „165/2“:

Uzorak 165/1:

$$V_1 = 16,05 \text{ [ml]}$$

$$V_0 = 0,5 \text{ [ml]}$$

$$c(H) = 0,02 \text{ [mol/l]}$$

$$M = 14 \text{ [g/mol]}$$

$$m_1 = 1,2758 \text{ [g]}$$

$$N_1 = \frac{(V_1 - V_0) \cdot c(H) \cdot M}{m_1} = \frac{(16,05 - 0,5) \cdot 0,02 \cdot 14}{1,2758} = 3,413 \left[\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right]$$

Uzorak 165/2:

$$V_2 = 16,70 \text{ [ml]}$$

$$V_0 = 0,5 \text{ [ml]}$$

$$c(H) = 0,02 \text{ [mol/l]}$$

$$M = 14 \text{ [g/mol]}$$

$$m_2 = 1,4442 \text{ [g]}$$

$$N_2 = \frac{(V_2 - V_0) \cdot c(H) \cdot M}{m_2} = \frac{(16,70 - 0,5) \cdot 0,02 \cdot 14}{1,4442} = 3,141 \left[\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right]$$

Rezultat se prikazuje kao srednja vrijednost najmanje dvaju mjerenja i zaokružuje se na dvije decimale.

$$\bar{N} = \frac{(N_1 + N_2)}{2} = 3,28 \left[\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right]$$

$$N = 0,33 \%$$

Udio ukupnog dušika u dehidriranom mulju iznosi 0,33 %.

4.2. Određivanje fosfora u mulju metodom ekstrakcije zlatotopkom

Laboratorijski uzorak priprema se razaranjem i ekstrakcijom pomoću smjese dušične (HNO_3) i kloridne kiseline (HCl) u omjeru 5:1 u mikrovalnoj peći, te filtracijom i kvantitativnim prenašanjem istog u odmjereno posuđe. Koncentracija fosfora određuju se spektrofotometrijski.

4.2.1. Kemikalije

U ovom postupku koriste se sljedeće kemikalije:

- Koncentrirana **dušična kiselina** HNO_3 , 65%-tna
- Koncentrirana **kloridna kiselina** HCl , 37%-tna
- **Potvrđena referencijska tvar fosfora**, koncentracije $\text{P} = 1 \text{ g/L}$
- **Voda** stupnja čistoće 1, prema normi HRN EN ISO 3696 („voda za uporabu u analitičkom laboratoriju - specifikacija i metode ispitivanja“), ili voda namijenjena spektroskopskim analizama

4.2.2. Oprema

Tijekom provedbe ove metode koristi se sljedeća oprema:

- ICP-OES optički emisijski spektrofotometar Perkin Elmer Optima 8000
- Mikrovalna peć Mars Xpress 5
- Odmjerne tikvice
- Pipete različitih volumena
- Staklene čaše

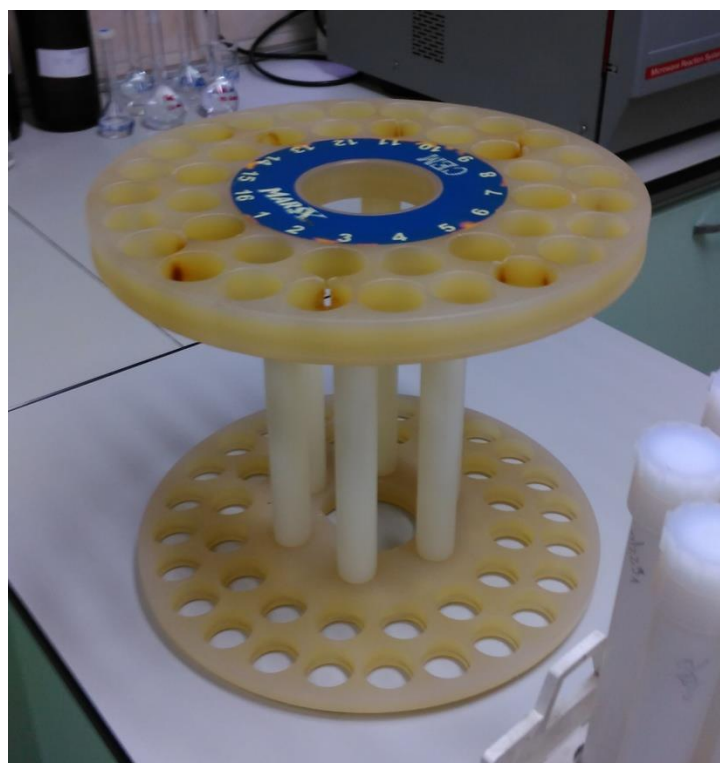
4.2.3. Postupak

4.2.3.1. Priprema uzorka i ekstrakcija u mikrovalnoj peći

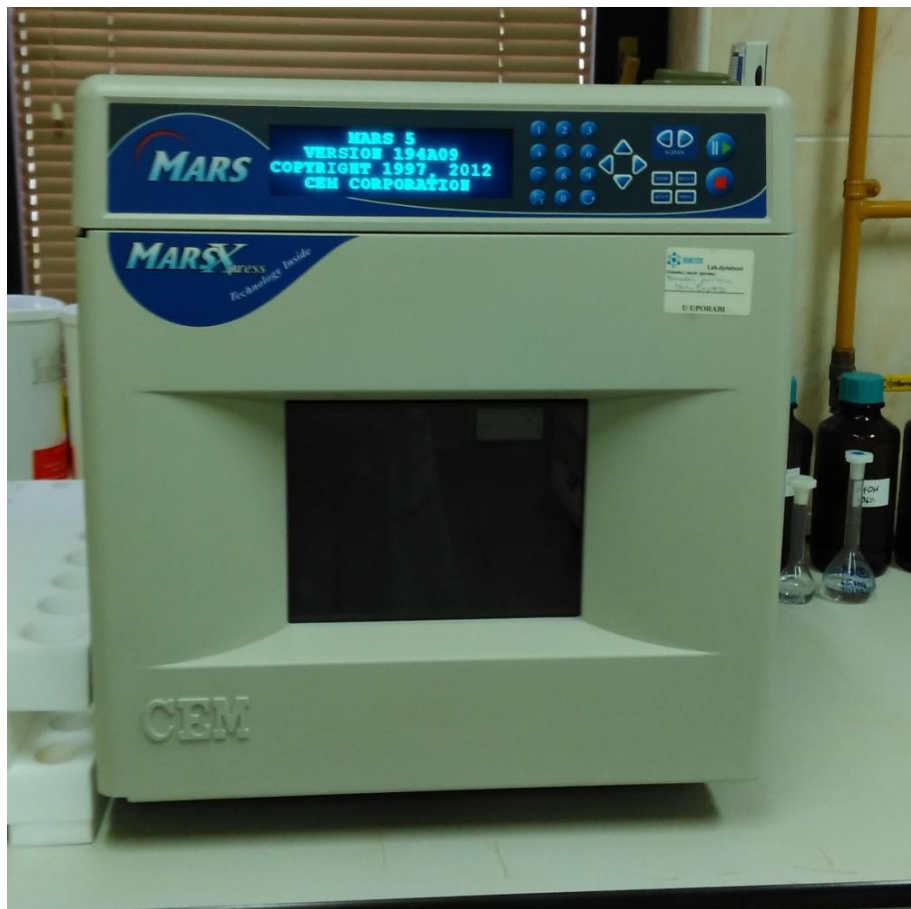
Homogenizirani uzorak važe se direktno u kivetu za razaranje uzoraka, pri čemu se pazi da masa uzorka iznosi približno 0,3 g. Uzorku se dodaje 5 ml koncentrirane dušične kiseline i 1 ml koncentrirane kloridne kiseline. Zatvorena kiveta stavlja se u mikrovalnu peć te se pokreće program za razaranje uzoraka.



Slika 22. Vaganje uzoraka u kivetama



Slike 23. Bubanj za kivete koji se stavlja u mikrovalnu



Slika 24. Mikrovalna peć za razaranje uzorka



Slika 25. Uzorci smješteni u mikrovalnu pećnicu

Nakon završetka programa kivete se hlade. Poslije razaranja sadržaj kiveta je potrebno profiltrirati preko filter papira u odmjerne tikvice te isprati kivete i čepove od kiveta. Sljedeći korak je nadopunjavanje tikvica destiliranom vodom do oznake „50 ml“. Uzorci su nakon toga spremni za analizu.



Slika 26. *Filtriranje uzoraka*

4.2.3.2. Mjerenje na instrumentu

Prije početka mjerenja koncentracije fosfora u uzorcima, potrebno je kalibrirati instrument. To se radi na način da se umjesto uzorka kroz sustav spektrofotometraпусти destilirana voda u svrhu ispiranja; zatim se vrši mjerenje slijepe probe, odnosno zlatotopke. Dobivena vrijednost potrebna je kod izračuna. Na kraju se mjeri potvrđena referencijska tvar za fosfor, tj. fosfatna kiselina (H_3PO_4) koncentracije 10 mg/l.

Fosfor se u svakom uzorku mjeri pojedinačno. Uzorak se raspršuje te se u obliku aerosola uvodi u induktivno spregnutu plazmu, gdje se odviju ekscitacije atoma i emisija zračenja. Emisijom zračenja dobivaju se karakteristični linijski emisijski spektri. Iz intenziteta signala izračunava se koncentracija mjenog elementa, te preračunava na masu uzorka. Koncentracija fosfora svakog mjenog uzorka iščitava se pomoću računalnog programa koji je tome posebno namijenjen.

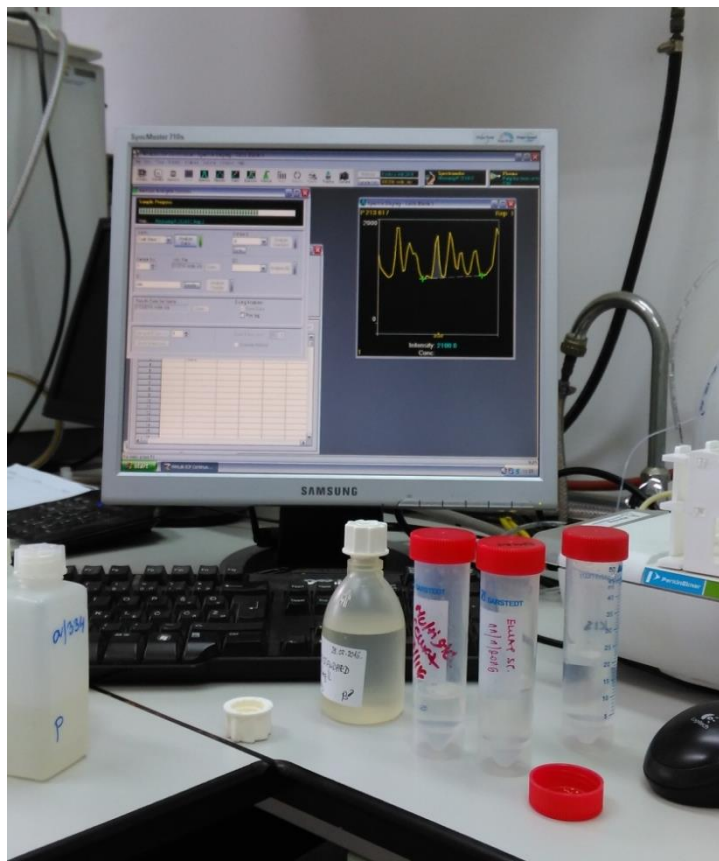
Za kvalitativnu identifikaciju fosfora primjenjuje se valna duljina $\lambda = 213,618 \text{ nm}$ koja je za njega preporučena u odabiru metode na samom instrumentu.



Slika 27. Kemikalije koje se koriste pri kalibraciji instrumenta za mjerenje fosfora



Slika 28. Optički emisijski spektrofotometar Perkin Elmer Optima 8000



Slika 29. Program za interpretaciju mjerenja na ICP-OES induktivno spregnutoj plazmi

4.2.3.2. Izračun

Od dobivenih rezultata oduzima se vrijednost dobivena za slijepu probu. Ukoliko se uzorak razrjeđuje, prilikom prikazivanja rezultata u obzir se uzima i faktor razrjeđenja.

Rezultat se preračunava na masu uzorka, tj. množi se s razrjeđenjem otopine od 20 ml i odvagom uzorka, te izražava u miligramima fosfora po kilogramu uzorka. Rezultat se izražava do tri značajne znamenke. U konačnom ispitnom izvještaju rezultati se preračunavaju prema sadržaju suhe tvari u uzorku.

Za izračun ukupnog fosfora u uzorku koristi se sljedeća formula:

$$P = \frac{(X - SP) \cdot 50}{m}$$

u kojoj je:

P - sadržaj ukupnog fosfora [mg/kg]

X - koncentracija fosfora u uzorku dobivena mjerenjem na instrumentu [mg/l]

SP - koncentracija fosfora u slijepoj probi dobivena mjerenjem na instrumentu [mg/l]

m - masa uzorka mulja [g]

U danu formulu uvrštavaju se podaci provedenih mjerenja uzorka mulja s Pročištača otpadnih voda Čakovec, u laboratoriju označenim internim brojem „O/165/16“, od kojega su uzeta dva manja uzorka koja su tokom analize bilježena oznakama „165/1“ te „165/2“:

za uzorak 165/1:

$$X_1 = 5,325 \text{ [mg/l]}$$

$$SP = 0,00252 \text{ [mg/l]}$$

$$m_1 = 0,2994 \text{ [g]}$$

$$P_1 = \frac{(X_1 - SP) \cdot 50}{m_1} = \frac{(5,325 - 0,00252) \cdot 50}{0,2994} = 888,858 \left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$$

za uzorak 165/2:

$$X_2 = 4,789 \text{ [mg/l]}$$

$$SP = 0,00252 \text{ [mg/l]}$$

$$m_2 = 0,3818 \text{ [g]}$$

$$P_2 = \frac{(X_2 - SP) \cdot 50}{m_2} = \frac{(4,789 - 0,00252) \cdot 50}{0,3818} = 626,831 \left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$$

Određivanjem srednje vrijednosti dobiva se koncentracija ukupnog fosfora u mulju:

$$\bar{P} = \frac{(P_1 + P_2)}{2} = 757,845 \left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right]$$

$$P = 0,08 \%$$

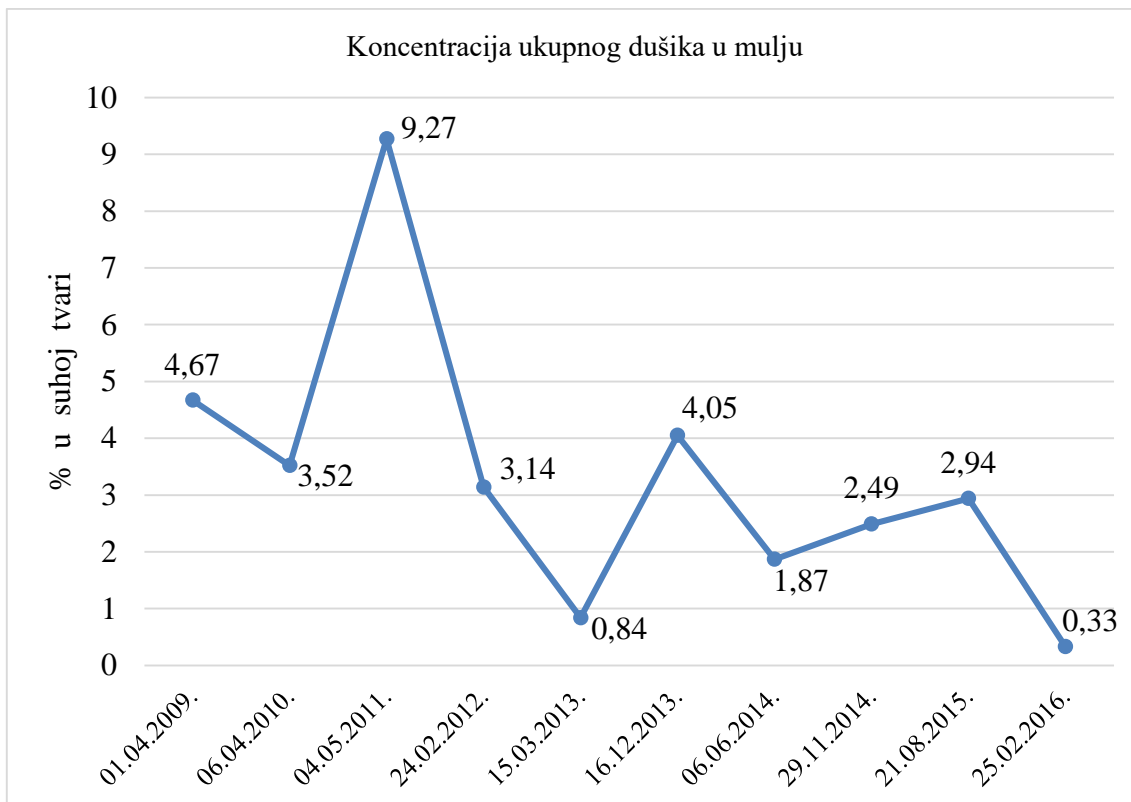
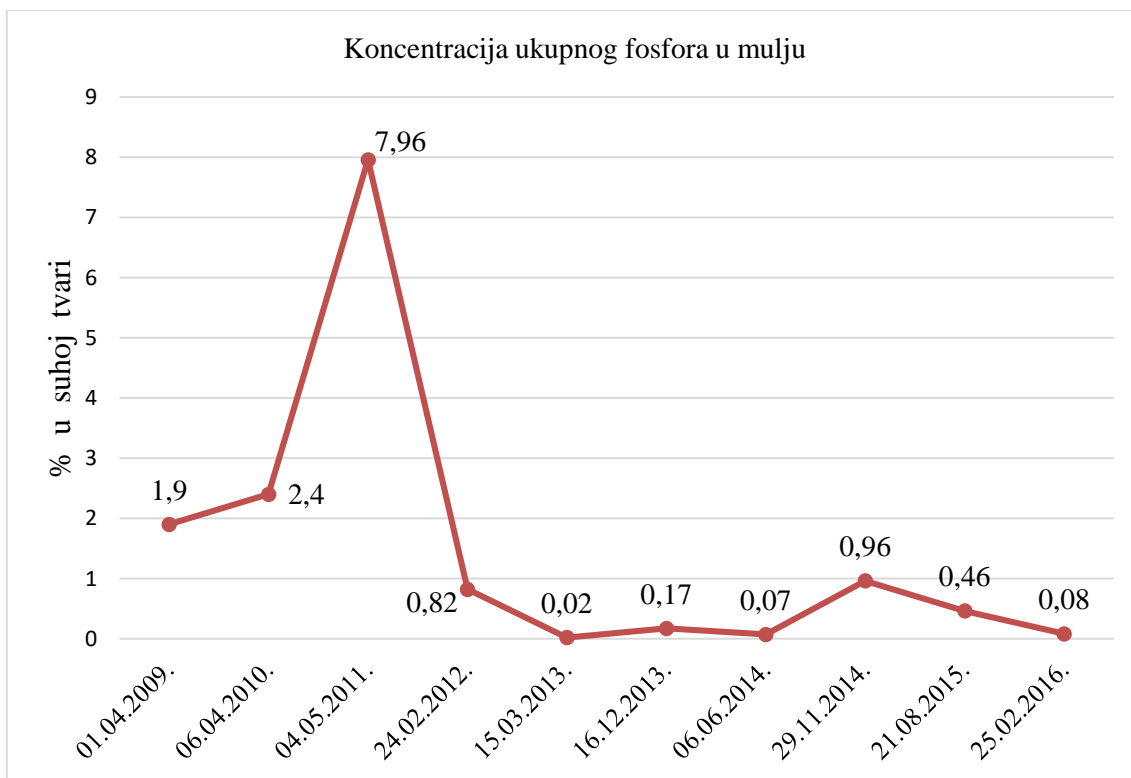
Koncentracija ukupnog fosfora u dehidriranom mulju iznosi 0,08 %.

5. REZULTATI

Rezultati ispitivanja koncentracija ukupnog dušika i fosfora prikazani su tablično te grafički, a odnose se na metode određivanja ukupnog dušika i fosfora u mulju sa Pročištača otpadnih voda Čakovec. Prikazani su rezultati mjerenja laboratorija Bioinstituta od 2009. do 2016. godine koji su preuzeti iz arhive Pročištača.

Tablica 6. *Koncentracije ukupnog dušika i fosfora u mulju u periodu 2009.-2016.*

Datum analize	Ukupni dušik (% suhe tvari)	Ukupni fosfor (% suhe tvari)
01.04.2009.	4,67	1,90
06.04.2010.	3,52	2,40
04.05.2011.	9,27	7,96
24.02.2012.	3,14	0,82
15.03.2013.	0,84	0,02
16.12.2013.	4,05	0,17
06.06.2014.	1,87	0,07
29.11.2014.	2,49	0,96
21.08.2015.	2,94	0,46
25.02.2016.	0,33	0,08

Grafikon 1. Koncentracija ukupnog dušika u mulju u razdoblju 2009.-2016.**Grafikon2.** Koncentracija ukupnog fosfora u mulju u razdoblju 2009.-2016.

6. RASPRAVA

U radu su obuhvaćeni podaci o metodama određivanja te koncentracijama ukupnog dušika i fosfora u mulju s Pročištača otpadnih voda Čakovec od 2009. do 2016. godine. Uzeti su podaci jednog do dva mjerenja godišnje iz navedenog perioda.

U tablici 4. izneseni su rezultati mjerenja te su u grafičkom obliku (grafovi 1. i 2.) prikazani trendovi. Izmjerene vrijednosti dušika u suhoj tvari mulja kreću se od 0,33-9,27%, a fosfora 0,02-7,96%. Izračunom srednje vrijednosti danih podataka utvrđuje se prosječna koncentracija koja za ukupan dušik u suhoj tvari mulja iznosi 3,31%, a za ukupan fosfor 1,48%. Dobiveni podaci o sadržaju hranjivih tvari u mulju su nešto niži od literaturnih podataka.

Najveće odstupanje izmjereno je 4. svibnja 2011. godine kada je u mulju ukupna koncentracija dušika u suhoj tvari iznosila 9,27%, a ukupnog fosfora 7,96%. Tada je mulj bio najbogatiji hranjivim tvarima.

7. ZAKLJUČAK

Kao jedan od nusprodukata, mulj svojom obradom te zbrinjavanjem predstavlja glavni problem na uređajima za pročišćavanje. Mulj se mora obraditi bez štetnih utjecaja na okoliš. Obrada mulja, kao i način konačnog ispuštanja u okoliš ovise o njegovim karakteristikama.

Podrijetlo mulja, njegov sastav i količina predstavljaju odrednice prema kojima se odlučuje o rješenju zbrinjavanja ili njegovoj daljnjoj uporabi. Dušik i fosfor su najzastupljeniji nutrijenti u mulju. Iz tog razloga provode se ispitivanja njihovih ukupnih udjela u mulju te prisutnost teških metala i drugih toksičnih tvari.

S obzirom na dobivene vrijednosti ukupnog dušika i fosfora u mulju te odsutnost teških metala iskorištavanje u poljoprivredi je dobar način iskorištavanja mulja s Pročištača Čakovec, a ujedno je time završen ciklus tvari u prirodi.

Prema provedenim istraživanjima i analizama, može se zaključiti da je mulj najprikladnije iskoristiti u poljoprivredi i dobar je poboljšivač tla zbog sadržaja hranjivih tvari koje posjeduje.

8. Literatura

- [1] Springer, O. P. (2001.), *Ekološki leksikon*. Zagreb, Barbat, Ministarstvo zaštite okoliša i prostornog uređenja
- [2] Puntarić D., Miškulin M., Bošnjir J. (2012.), *Zdravstvena ekologija*. Zagreb, Medicinska naklada
- [3] Ašperger D., Babić S., Bolanča T., Darbra R. M., Ferina S., Ginebreda A., Horvat A. J. M., Kaštelan-Macan M., Klobučar G., Macan J., Mutavdžić Pavlović D., Petrović M., Saurborn Klobučar R., Štambuk A., Tomašić V., Ukić Š. (2013.), *Analitika okoliša*. Zagreb, Sveučilište u Zagrebu
- [4] Vouk D., Serdar M., Nakić D., Anić-Vučinić A. (2011.), *Korištenje mulja s UPOV-a u proizvodnji cementnog morta i betona*. Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet, Zagreb, Građevinar - časopis Hrvatskog saveza građevinskih inženjera, broj 68-3
- [5] Vouk D., Malus D., Tedeschi S., (2011.), *Muljevi s komunalnih uređaja za pročišćavanje otpadnih voda*, Sveučilište u Zagrebu. Građevinski fakultet, Zagreb, Građevinar - časopis Hrvatskog saveza građevinskih inženjera, broj 63-4
- [6] Tušar B. (2004.), *Ispuštanje i pročišćavanje otpadne vode*. Zagreb, Croatiaknjiga
- [7] Tušar B. (2009.), *Pročišćavanje otpadnih voda*. Zagreb, Kigen d.o.o
- [8] Vuković Ž. (1994.) *Osnove hidrotehnike*. Prvi dio, druga knjiga, Zagreb, Aquamarin
- [9] Vouk D., Malus D., Nakić D. (2016.), *Zbrinjavanje mulja s UPOV-a: pregled svjetske prakse i smjernice za učinkovitija rješenja u Hrvatskoj*. Stručno-poslovni skup Hrvatske grupacije vodovoda i kanalizacija s međunarodnim sudjelovanjem, Pula
- [10] Jurac Z. (2009.), *Otpadne vode*. Karlovac, Veleučilište u Karlovcu
- [11] Klepac R. (1980.), *Osnove ekologije*. Zagreb, Jugoslavenska medicinska naklada
- [12] Ružinski N., Anić Vučinić A. (2010.), *Obrada otpadnih voda biljnim uređajima*. Zagreb, Hrvatska sveučilišna naklada

[13] Džankić N., Makić H., Budimlić A. (2006.) *Prirodni i antropogeni utjecaj na kvalitetu voda slivnog područja rijeke Une*. Bihać, Biotehički fakultet

[14] Obrnuta faza j.d.o.o., *Kjeldahlova metoda*.

www.obrnutafaza.hr/razno_velp.html (26.05.2017.)

[15] Narodne novine, NN 38/2008., *Pravilnik o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi*

Popis slika

Slika 1. <i>Kondicioniranje zagrijavanjem - sustav Porteous</i>	12
Slika 2. <i>Shematski prikaz gravitacijskog statičkog taložnika</i>	13
Slika 3. <i>Gravitacijskimehanički zgušnjivač mulja</i>	13
Slika 4. <i>Shematski prikaz polja za sušenje mulja</i>	16
Slika 5. <i>Mulj nakon obrade na centrifugama</i>	16
Slika 6. <i>Peć s višestrukim ložištem</i>	17
Slika 7. <i>Uzorak sa ispisanim oznakama</i>	26
Slika 8. <i>Vaganje natrijeva tiosulfatapentahidrata i mješavine katalizatora koji se stavljaju u kivetu sa izvaganim uzorkom</i>	26
Slika 9. <i>Vaga i petrijeve zdjelice sa izvaganim sadržajem</i>	27
Slika 10. <i>Aparatura za razaranje uzoraka po Kjeldahlu</i>	27
Slike 11. i 12. <i>Stavljanje uzoraka mulja u kivete</i>	28
Slika 13. <i>Zatvorena Kjeldahlova aparatura na kojoj je pokrenuto grijanje kojim se uzorak razara</i>	28
Slika 14. <i>Razoreni uzorci na kojima je došlo do promjene boje</i>	29
Slika 15. <i>Dodavanje 5 ml borne kiseline u tikvice od 100 ml prije destilacije</i>	29
Slika 16. <i>Uređaj za destilaciju</i>	30
Slika 17. <i>Indikator (mješavina bromkezol zeleno i metil crveno) koji se dodaje prije titracije</i>	31
Slike 18. i 19. <i>Bireta u kojoj se nalazi sumporna kiselina koncentracije 0,01 mol/dm³ (0,01 M)</i>	32
Slika 20. <i>Uzorak prije titracije sumpornom kiselinom</i>	32

Slika 21. <i>Uzorak nakon titracije sumpornom kiselinom.....</i>	33
Slika 22. <i>Vaganje uzoraka u kivetama.....</i>	36
Slike 23. <i>Bubanj za kivete koji se stavlja u mikrovalnu.....</i>	36
Slika 24. <i>Mikrovalna peć za razaranje uzorka.....</i>	37
Slike25. <i>Uzorci smješteni u mikrovalnu pećnicu.....</i>	37
Slika 26. <i>Filtriranje uzoraka.....</i>	38
Slika 27. <i>Kemikalije koje se koriste pri kalibraciji instrumenta za mjerenje fosfora.....</i>	39
Slika 28. <i>Optički emisijski spektrofotometar Perkin Elmer Optima 8000.....</i>	39
Slika 29. <i>Program za interpretaciju mjerenja na ICP-OES induktivno spregnutoj plazmi.....</i>	40

Popis tablica

Tablica 1. <i>Srednje vrijednosti sastava i svojstava mulja različitog podrijetla.....</i>	10
Tablica 2. <i>Procesi i načini ustanovljivanja karakteristika mulja.....</i>	11
Tablica 3. <i>Koncentracija suhe tvari postignute gravitacijskim taloženjem.....</i>	13
Tablica 4. <i>Sadržaj hranjivih tvari u mulju izražen u postocima.....</i>	19
Tablica 5. <i>Usporedba hranjivih tvari u mineralnim gnojivima i mulju u postocima.....</i>	19
Tablica 6. <i>Koncentracije ukupnog dušika i fosfora u mulju u periodu 2009.-2016.....</i>	42

Popis grafikona

Grafikon 1. *Koncentracija ukupnog dušika u mulju u razdoblju 2009.-2016.....43*

Grafikon 2. *Koncentracija ukupnog fosfora u mulju u razdoblju 2009.-2016.....43*