

DS-174

DS-174

UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET

ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ-РО
са неограниченом солидарном одговорношћу
НОВИ САД

Примљено: 17.04.1990			
Орг. јед.	број	ИЗДАЦИ	ФРЕДИТОТ
06	135		

mr Mile Klačnja, dipl.ing. tehnologije

**VIŠESTEPENO ANAEROBNO BIOLOŠKO
PREČIŠĆAVANJE JAKO OPTEREĆENIH
OTPADNIH VODA**

- doktorska disertacija -

Novi Sad, april 1990. g.

SAŽETAK

1980

000000000

ASPEKTI SMERENJA BILANCIJE DISERTACIJE

- 1.1. Cilj i svrha
- 1.2. Metodologija i tehnika izrade
- 1.3. Organizacija

BIOHIMIJA I BIOMOLEKULSKA GENETIKA

- 2.1. NUCLEINICNE KISELINE
- 2.2. AMINOKISELINE
- 2.3. ENZIMI

KINEZIKA ANABOLNE DISERTACIJE

- 3.1. KINETIKA DOPADNE
VANJE

TEHNOLOGIJA ANABOLNE PREDISERTACIJE

- 4.1. KONTROLA
4.1.1. Temperatura
4.1.2. pH vrednost
4.1.3. Nivoi kisline
4.1.4. Inhibitor

Zahvaljujem se svom cenjenom profesoru dr Slobodanu Gaćeši koji je svojim dragocenim savetima dao velik doprinos u koncipiranju i tokom izrade disertacije.

Zahvaljujem se svima koji su mi na bilo koji način pomogli u radu.

S A D R Ž A J

UVOD

1

OPŠTI DEO

1. ASPEKTI ANAEROBNOG BIOLOŠKOG PREČIŠĆAVANJA	2
Zaštita životne sredine	2
Obrada, korišćenje i odlaganje efluenta (čvrste i tečne frakcije)	4
Korišćenje biogasa	6
2. BIOHEMIJA I MIKROBIOLOGIJA METANSKOG VRENJA	9
2.1. HIDROLIZA - ACIDOGENEZA	10
2.2. ACETOGENEZA	17
2.3. METANOGENEZA	19
3. KINETIKA ANAEROBNOG BIOLOŠKOG PREČIŠĆAVANJA	25
3.1. KINETIKA DVOFAZNOG PROCESA ANAEROBNOG PREČIŠĆAVANJA	31
4. TEHNOLOGIJA ANAEROBNOG BIOLOŠKOG PREČIŠĆAVANJA	34
4.1. KONTROLA PROCESA	34
4.1.1. Temperatura	34
4.1.2. pH vrednost	35
4.1.3. Nutricione potrebe	35
4.1.4. Inhibicije	35

Akceptori elektrona	36
Isparljive masne kiseline. Amonijak	36
Alkalni i zemnoalkalni metali. Teški metali	36
Toksične organske materije	37
4.1.5. Parametri funkcionisanja anaerobnog fermentora	38
4.2. OTPADNE VODE	39
Komunalne otpadne vode	40
Agroindustrijske otpadne vode	40
Industrijske otpadne vode	40
4.3. TEHNOLOŠKI POSTUPCI	40
4.3.1. Digestori prve generacije	42
4.3.1.1. Digestor sa klipnim tokom	42
4.3.1.2. Anaerobni reaktor sa potpunim mešanjem	42
4.3.1.3. Anaerobni kontakt postupak	43
4.3.2. Anaerobni reaktori druge generacije	44
4.3.2.1. Anaerobni filter	45
Anaerobni filter sa uzlaznim tokom	46
Anaerobni filter sa silaznim tokom	46
Anaerobni biodisk	46
4.3.2.2. Digestor sa ekspanovanim i/ili fluidizovanim slojem mulja	47
4.3.2.3. Anaerobni reaktor sa slojem mulja	47
4.3.3. Višestepeni postupci. Dvofazni postupci	48
4.3.4. Poredjenje tehnoloških postupaka. Tendencije razvoja tehnologije anaerobnog biološkog prečišćavanja	49
Poredjenje tehnoloških postupaka	49
Tendencije razvoja tehnologije anaerobnog biološkog prečišćavanja	51
EKSPERIMENTALNI DEO	
5. MATERIJAL I METODE	55
5.1. METODE ANALIZA	55
5.1.1. Analiza sirove i obradjene otpadne vode	55

5.1.2. Analiza biogasa	56
5.2. APARATURA	57
5.2.1. Dvostepeni laboratorijski uređjaj sa impulsnim napajanjem	57
Fermentorski sistem	57
Sistem za napajanje. Sistem za održavanje radne temperature	59
Sistem za prihvata i merenje biogasa	60
5.2.2. Dvostepeni laboratorijski uređjaj sa ciklično-šaržnim napajanjem	61
Fermentorski sistem. Sistem za prihvata i merenje biogasa	61
Napajanje digestora	62
5.3. POSTUPAK RADA	64
5.3.1. Vodjenje procesa anaerobnog prečišćavanja	64
Način funkcionisanja digestora	64
Inicijalni anaerobni mulj	65
Vodjenje procesa anaerobnog prečišćavanja	65
5.3.2. Kontrola i analitičko praćenje procesa anaerobnog prečišćavanja	66
5.4. OTPADNA VODA	66
5.4.1. Melasna džibra kao modelska otpadna voda	66
5.4.2. Melasna džibra korišćena u ogledima	69
6. REZULTATI I RAZMATRANJA	72
6.1. DVOSTEPENI PROCES ANAEROBNOG BIOLOŠKOG PREČIŠĆAVANJA MELASNE DŽIBRE KAO MODELSKE JAKO OPTEREĆENE OTPADNE VODE	72
6.1.1. Postavka i način vodjenja ogleda. Kontinualni dvostepeni proces anaerobnog prečišćavanja	73
6.1.2. Karakterizacija procesa. Prečišćavanje otpadne vode. Proizvodnja biogasa	76
6.1.2.1. Prečišćavanje otpadne vode	76
6.1.2.2. Proizvodnja biogasa	97
6.1.3. Kinetika dvostepenog procesa anaerobnog prečišćavanja	113

6.1.3.1. Kinetika prvog stepena	116
6.1.3.2. Kinetika drugog stepena	141
6.2. DVOSTEPENI PROCES ANAEROBNOG PREČIŠĆAVANJA JAKO OPTEREĆENE OTPADNE VODE BOGATE U SUL- FATIMA	164
6.2.1. Problematika anaerobnog prečišćavanja otpadnih vo- da koje sadrže prekursore sulfida ili sulfide	164
6.2.1.1. Identifikacija problema. Sulfati u otpadnoj vodi kao prekursori vodoniksulfida. Inhibici- ja metanogeneze vodoniksulfidom	164
Redukcija sulfata i nastajanje vodoniksulfida	164
Inhibicija metanogeneze rastvorenim vodonik- sulfidom	165
6.2.1.2. Putevi rešavanja problema. Mogući način sma- njenja koncentracije vodoniksulfida	166
Uklanjanje prekursora sulfida	167
Intervencije u procesu anaerobnog prečišćava- nja sa ciljem smanjenja koncentracije vodonik- sulfida	168
6.2.2. Dvostepeni proces anaerobnog prečišćavanja jako opte- rećene otpadne vode bogate u sulfatima sa odvojenim korišćenjem biogasa iz svakog stepena	169
Postavka ogleda	169
Način vodjenja ogleda	169
6.2.2.1. Prethodni ogledi	170
6.2.2.2. Povećanje količine metana i smanjenje koncen- tracije vodoniksulfida u bioqasu drugog stepena u odnosu na prvi stepen	180
6.2.2.3. Sulfatredukcija u dvostepenom procesu anaerob- nog prečišćavanja. Učinak. Posledice	215
Učinak sulfatredukcije	215
Posledice sulfatredukcije	221
7. ZAKLJUČAK	226
8. LITERATURA	230
9. SUMMARY	247
10. TUMAČ SIMBOLA KORIŠĆENIH U EKSPERI- MENTALNOM DELU	249

UVOD

Zagadjivanje vode, vazduha i zemljišta dostiglo je uistinu globalne razmere. Rešavanje tog problema nije prvenstveno ni stvar tehnike ni ekonomije, već spremnosti društva da smanji zagadjivanje i da leči posledice dosadašnjeg upropašćavanja prirode. Kada se odluka donese, sredstva i način se nadju čak i u najsiromašnijim zemljama.

Sve izraženija nestašica vode prihvatljivog kvaliteta za stanovništvo i privredu tera zajednice ka konsenzusu o neminovnosti prečišćavanja otpadnih voda kao najvažnije mere zaštite voda. To snažno utiče na razmah istraživanja u oblasti prečišćavanja otpadnih voda kao osnove za usavršavanje postojećih i razvoj novih procesa i postupaka prečišćavanja.

Medju biološkim postupcima, anaerobno prečišćavanje, kao jedinstven način smanjenja zagadjenja uz istovremeno dobijanje energije, poslednje dve decenije zauzima sve značajnije mesto u obradi otpadnih voda. Kao rezultat ekonomisanja vodom ili zbog karaktera proizvodnje, nastaju tzv. opterećene i jako opterećene otpadne vode koje karakteriše povećana ili velika koncentracija, u prvom redu organskog, zagadjenja. U obradi takvog tipa otpadnih voda anaerobno prečišćavanje teško da ima alternativu; a višestepeni, u pravilu dvostepeni, proces anaerobnog prečišćavanja po svoj prilici je najefikasniji način obrade jako opterećenih otpadnih voda. U tom kontekstu treba posmatrati ovaj rad.

Zadatak rada je da se koncipira dvostepeni proces anaerobnog prečišćavanja sa korišćenjem samo biogasa iz drugog stepena kao energanta, i da se ispita u obradi jako opterećenih otpadnih voda. Istražena su dva ključna aspekta ovog procesa: prečišćavanje otpadne vode, i proizvodnja biogasa. Formulirana je kinetika dvostepenog procesa. Iz sulfata, veoma raširenog sastojka otpadnih voda, u anaerobnim uslovima nastaje vodoniksulfid što otežava ili sprečava primenu anaerobnog procesa prečišćavanja značajnog dela otpadnih voda. Zbog toga je ovako koncipirani dvostepeni proces anaerobnog prečišćavanja ispitan i u obradi jako opterećenih otpadnih voda bogatih u sulfatima.



1. ASPECTUL ANTERIORULUI BICICLETEI [PREȘTINȚĂ]

Într-un timp îndepărtat, oamenii au încercat să se deplaseze pe
distanțe lungi folosind căruțe sau animale. Cu toate acestea, în secolul al XIX-lea,
a fost inventat primul biciclete modernă. Aceasta a fost o revoluție în
transportul personal și a deschis noi oportunități pentru recreație și
transport. Bicicletele au devenit populare datorită faptului că sunt
ecologice, economice și ușor de utilizat. În prezent, bicicletele sunt
folosite atât pentru sport, cât și pentru transportul zilnic.

OPȘTI DEO

Există două tipuri principale de biciclete: bicicletele de drum și
bicicletele de oraș. Bicicletele de drum sunt concepute pentru
deplasarea rapidă pe asfalt, în timp ce bicicletele de oraș sunt
mai robuste și sunt echipate cu accesorii precum bătăi și
cârlă pentru a facilita deplasarea pe drumuri neasfaltate și în
mediul urban. În plus, bicicletele de oraș sunt adesea echipate
cu iluminare și reflectoare pentru siguranță în timpul nopții.
În prezent, există și biciclete electrice, care oferă o alternativă
mai ușoară și mai puțin fizică pentru deplasare.

Beneficiile utilizării bicicletei sunt multiple. În primul rând,
bicicletele sunt un mijloc de transport ecologic și sănătos. Ele
ajută la reducerea emisiilor de carbon și la îmbunătățirea
sănătății fizice a utilizatorilor. În al doilea rând, bicicletele
sunt foarte economice și ușor de întreținut. În plus, ele oferă
o modalitate plăcută de a explora orașul și împrejurimile sale.

Există două tipuri principale de biciclete: bicicletele de drum și
bicicletele de oraș. Bicicletele de drum sunt concepute pentru
deplasarea rapidă pe asfalt, în timp ce bicicletele de oraș sunt
mai robuste și sunt echipate cu accesorii precum bătăi și
cârlă pentru a facilita deplasarea pe drumuri neasfaltate și în
mediul urban. În plus, bicicletele de oraș sunt adesea echipate
cu iluminare și reflectoare pentru siguranță în timpul nopții.

Beneficiile utilizării bicicletei sunt multiple. În primul rând,
bicicletele sunt un mijloc de transport ecologic și sănătos. Ele
ajută la reducerea emisiilor de carbon și la îmbunătățirea
sănătății fizice a utilizatorilor. În al doilea rând, bicicletele
sunt foarte economice și ușor de întreținut. În plus, ele oferă
o modalitate plăcută de a explora orașul și împrejurimile sale.

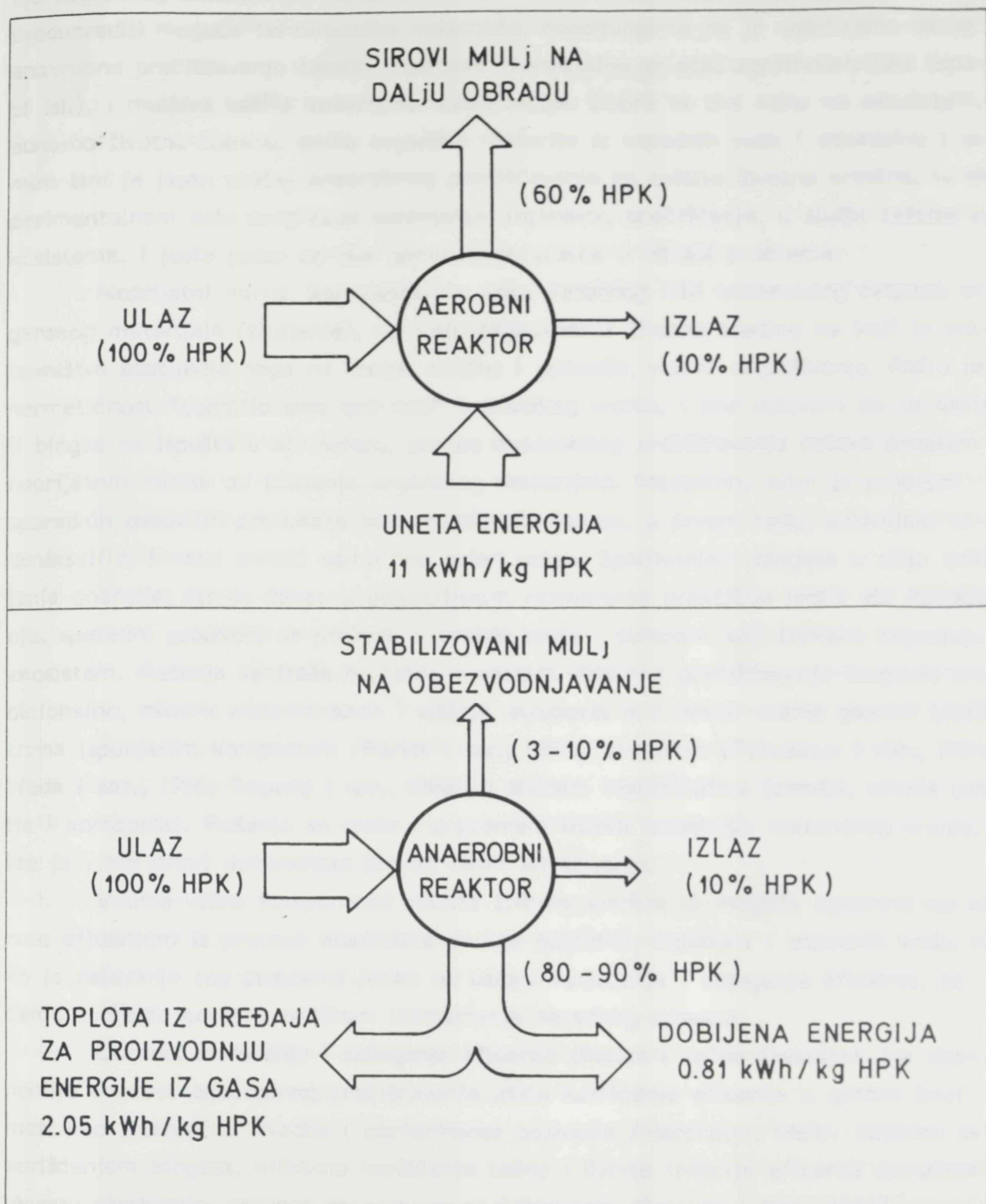
1. ASPEKTI ANAEROBNOG BIOLOŠKOG PREČIŠĆAVANJA

Anaerobno (mikro) biološko prečišćavanje zasnovano je na metanskom vrenju organske komponente otpadaka i otpadnih voda. Svoj nagli razvoj, od druge polovine sedamdesetih godina do danas, proces anaerobnog prečišćavanja duguje prvenstveno dvema tendencijama savremenog sveta: (1) povećanju cena energije, i (2) nastajanju sve zagadjenijih otpadnih voda, odnosno povećanju mase otpadaka urbanog porekla i otpadaka industrijske i poljoprivredne proizvodnje. Anaerobno biološko prečišćavanje se javlja kao dopuna ili zamena aerobnog biološkog prečišćavanja, naročito u obradi otpadnih voda sa velikim sadržajem organske materije (jako zagadjene, jako opterećene otpadne vode). Poznato je da anaerobni proces prečišćavanja podnosi daleko veće organsko opterećenje od aerobnog. Aerobna obrada je povezana sa velikim utroškom energije (za aeraciju, i dalju obradu viška aktivnog mulja), dok anaerobno prečišćavanje troši, na primer, samo oko 30% energije potrebne za aerobni sistem sa aktivnim muljem /Pitt i Genug, 1980/. Sem toga, dobro izvedeni anaerobni sistemi su u pravilu energetski pozitivni zbog korišćenja nastalog biogasa. To ilustruje slika 1.

Medjutim, treba istaći da je anaerobno prečišćavanje u tehnološkom i tehničkom pogledu složen postupak, skopčan sa velikim investicionim ulaganjima, a često i velikim eksploatacionim troškovima. Kako na odluku o uvođenju nekog postupka prečišćavanja u industrijskim razmerama ravnopravno sa tehničko-tehnološkim karakteristikama utiču i ekonomski parametri, to ćemo u razmatranju aspekta procesa anaerobnog prečišćavanja ukazivati i na ekonomsku stranu problema.

Osnovni aspekti procesa anaerobnog biološkog prečišćavanja su (a) zaštita životne sredine, (b) obrada, korišćenje i odlaganje efluenta (čvrste i tečne frakcije), i (c) korišćenje smeše gasova (biogas) koji nastaju u toku anaerobne razgradnje (metanskog vrenja) organskog dela otpadnih materija.

Zaštita životne sredine je dominantan aspekt kada se metansko vrenje posmatra prvenstveno kao postupak prečišćavanja. Pri tome je osnovni zadatak uklanja-



Slika 1. Poredjenje energije upotrebijene za aerobnu i anaerobnu obradu, zasnovano na 90%-tnom uklanjanju hemijske potrošnje kiseonika (HPK) i korišćenju otpadne toplote uređaja za proizvodnju energije iz biogasa /Oleszkiewicz i Olthof, 1982/

nje organskog onečišćenja otpadnih voda, odnosno organskog dela otpadaka. Da bi predupredili moguće terminološke nejasnoće, napominjemo da je uobičajeno da se anaerobno prečišćavanje čvrstih otpadaka (komunalno smeće, agroindustrijski otpaci isl.), i muljeva naziva anaerobna stabilizacija. Dobro se zna kako na ekosistem, odnosno životnu sredinu, utiču organske materije iz otpadnih voda i otpadaka; i samim tim je jasan značaj anaerobnog prečišćavanja za zaštitu životne sredine. U eksperimentalnom delu ovog rada uklanjanje organskog onečišćenja, u službi zaštite ekosistema, i jeste jedan od dva dominantna pravca u obradi problema.

Neprijatni mirisi, koji nastaju u toku aerobnog i/ili anaerobnog raspada organskog materijala (truljenje), su oblik zagadjivanja životne sredine na koji je stanovništvo osetljivije nego na druge, obično i opasnije, vidove zagadjivanja. Pošto je hermetičnost "conditio sine qua non" metanskog vrenja, i pod uslovom da se nastali biogas ne ispušta u atmosferu, proces anaerobnog prečišćavanja rešava problem neprijatnih mirisa od truljenja organskog materijala. Medjutim, ovim je problem sporednih gasovitih produkata kao zagadjivača (to su, u prvom redu, amonijak, vodoniksulfid, i razni amini) samo "do pola" rešen. Spaljivanjem biogasa u cilju dobijanja energije, što je danas u industrijskim razmerama praktično jedini vid korišćenja, sporedni proizvodi se prevode u okside azota i sumpora koji itekako zagadjuju ekosistem. Rešenja se traže najčešće u raznim vidovima prečišćavanja biogasa: tradicionalno, raznim vrstama suvih i vlažnih skrubera; a u novije vreme gasnim biofiltrima ispunjenim kompostom /Rands i sar., 1981/, tresetom /Furusawa i sar., 1984; Wada i sar., 1986; Togashi i sar., 1986/, i sličnim materijalima (zemlja, smeša zemlje i komposta). Rešenja se traže i u promeni uslova izvodjenja metanskog vrenja, što je i bio drugi dominantan pravac naših istraživanja.

Veoma važna komponenta zaštite životne sredine je moguća opasnost od zaraze efluentom iz procesa anaerobne obrade pojedinih otpadaka i otpadnih voda. Kako je rešavanje tog problema jedan od uslova korišćenja i odlaganja efluenta, to ćemo o njemu govoriti prilikom razmatranja narednog aspekta.

Obrada, korišćenje i odlaganje efluenta (čvrste i tečne frakcije). Na ekonomiju procesa anaerobnog prečišćavanja utiče korišćenje efluenta u gotovo istoj meri kao i tehnička izvedba i performanse postupka /Marchaim, 1983/. Zajedno sa korišćenjem biogasa, efikasno korišćenje tečne i čvrste frakcije efluenta povećava ukupnu ekonomiku procesa anaerobnog prečišćavanja /Calzada i Rolz, 1983/.

Efluent anaerobnog procesa prečišćavanja se može koristiti na razne načine, u zavisnosti od osobina otpadnih voda i otpadaka koji se podvrgavaju anaerobnoj obradi: kao đubrivo, za navodnjavanje, kao stočna hrana, sirovina za proizvodnju SCP, i slično. Medjutim, u slučaju većine otpadnih voda industrije efluent (tečna frakci-

ja) se ne upotrebljava ili ne može da se upotrebi u navedene svrhe, i tada se mora dalje prečistiti pre ispuštanja u recipijente.

Poznato je da se otpadne vode i otpaci, koji se inače mogu koristiti kao đubrivo (tečni stajnjak, i drugi otpaci poljoprivrede) stabilizuju metanskim vrenjem i da im se osobine kao đubriva poboljšavaju, najviše zahvaljujući smanjenju odnosa ugljenik/azot i prevodjenju organskog azota u amonijak. Djubrenje se vrši i tečnom frakcijom - navodnjavanjem, i čvrstom frakcijom, tzv. anaerobnim muljem. Međutim, u nekim slučajevima može da dodje do problema ukoliko se efluent upotrebljava kao đubrivo. Na primer, povećan sadržaj nekih metala (bor, gvozdje, a naročito bakar) koji se akumuliraju u anaerobnom mulju, negativno će uticati na zemljište koje se đubri /Hungate, 1977/.

Poznata je i težnja da se anaerobni mulj upotrebi kao dodatak u stočnu hranu, naročito kada se metanskom vrenju podvrgava govedji stajnjak i feces živine. Navodi se, na primer, da se efluent od metanizacije stajnjaka može po hranidbenoj vrednosti porediti sa sojinim brašnom /Hashimoto i sar., 1978/, ili lucerkom /Maciel, 1980/.

U poslednje vreme pokušava se da se anaerobni efluent koristi kao sirovina za proizvodnju SCP, na primer, iz fotosintetskih bakterija /Vrati, 1984/.

Korišćenje efluenta iz procesa metanizacije za sve ove namere, pogotovo korišćenje efluenta kao dodatka u stočnu hranu, zatim za navodnjavanje i djubrenje, može doći u pitanje ili biti onemogućeno ukoliko efluent sadrži nepoželjne vrste bakterija, viruse, i sl. Rizici te vrste postoje kod obrade otpadnih voda i otpadaka stočarstva (tečni stajnjak, stajnjak); komunalnih otpadnih voda, muljeva i smeća; otpadnih voda i otpadaka klanica. Čak i prilikom obrade otpadnih voda drugih industrija može postojati ova vrsta rizika po ekosistem ukoliko se te otpadne vode prečišćavaju zajedno sa sanitarnim otpadnim vodama fabrike, do čega može doći iz tehnoloških razloga: potreba za nutrijentima, korekcija organskog opterećenja, i slično. Doduše, u široj stručnoj javnosti vlada uverenje da u procesu metanizacije, pogotovu termofilne, dolazi do inaktivacije svih bakterija i virusa koji mogu izazvati bolesti ljudi i životinja, i da je to još jedna od prednosti anaerobnog nad aerobnim procesom prečišćavanja koji je sem toga i opasan po širu okolinu zbog stvaranja aerosola bogatih u bakterijama i virusima (ovo poslednje je, po svoj prilici, preneglašeno; Fannin i Cahill, 1984). Što se tiče bakterija, uverenje o efikasnosti anaerobne razgradnje se, uglavnom, potvrđuje kao tačno /Abdul i Lloyd, 1985; Abdul i Venables, 1986/. Međutim, kada su virusi u pitanju, čini se da treba posebno ispitati svaki efluent, odnosno svaku frakciju efluenta. Jer, za razliku od nekih veoma ohrabrujućih podataka /Bertucci i sar., 1977/, novija istraživanja pokazuju, na primer,

da su neke grupe virusa do određene mere zaštićene suspendovanim česticama anaerobnog mulja /Sanders i sar., 1979/, da se pojedini virusi uništavaju mnogo sporije od bakterija /Berg i Berman, 1980/, da amonijak, recimo, povećava brzinu inaktivacije nekih virusa /Fenters i sar., 1979/, da se pojedini virusi slabo razgrađuju i u toku termofilne metanizacije /Spillmann i sar., 1987/, itd. Pokazalo se, zatim, da parazitske nematode prilično dobro preživljavaju proces anaerobne razgradnje, i da ih još uvek dosta preživljava nakon višegodišnjeg čuvanja efluenta u lagunama /Fitzgerald i Ashley, 1977; Arther i sar., 1981/.

Tehnike koje se primene za uklanjanje (ili smanjenje koncentracije) nepoželjnih komponenti efluenta anaerobnog procesa (nepoželjne bakterije i virusi, teški metali, vodoniksulfid, itd.) poboljšaće opštu upotrebljivost efluenta i njegovu ekonomsku vrednost /Fannin i sar., 1984/, a samim tim i ukupnu ekonomiku procesa anaerobne stabilizacije odnosno prečišćavanja.

Korišćenje biogasa. Metanskim vrenjem, kao što se zna, nastaje smeša gasova u kojoj ima najviše metana i ugljendioksida. Brojni su nazivi za tu smešu: metan, metanski gas, deponijski gas (produkt metanizacije komunalnog smeća u posebno izvedenim deponijama), biogas. Prvobitno je pod biogasom podrazumevana samo smeša gasova nastala metanizacijom tečnih i čvrstih stajnjaka i otpadaka poljoprivrede. Medjutim, danas je to najrašireniji izraz za gasovite produkte metanskog vrenja bilo kog supstrata, i mi ćemo ga u našem radu takodje usvojiti.

Mora se reći da se metansko vrenje više posmatralo, ai danas se posmatra, kao proces za dobijanje biogasa, odnosno energije, nego kao proces prečišćavanja otpadnih voda i stabilizacije muljeva i čvrstih otpadaka. Sasvim je jasno, naravno, da nema proizvodnje biogasa bez anaerobne razgradnje organskog materijala - bez prečišćavanja, i obratno; no radi se o naglasku, o prioritetima. Opšte je poznato da je proces anaerobne razgradnje postao veoma aktuelan i da se na njemu počelo jako puno raditi nakon energetske krize početkom sedamdesetih, posle "prvog naftnog udara"; i nesporna je činjenica da je upravo energetski aspekt odlučujuće doprineo današnjem nivou razvijenosti procesa i postupaka anaerobnog prečišćavanja. Medjutim, upravo u interesu daljeg razvoja procesa anaerobnog prečišćavanja u našim uslovima treba kritički sagledati ovaj aspekt korišćenja biogasa.

Euforične tvrdnje u stručnoj javnosti sedamdesetih godina o biogasu kao značajnom izvoru energije na nacionalnom nivou počele su da ustupaju mesto trezvenim i objektivnijim mišljenjima. Procenjeno je da je mogući udeo energije iz biogasa u ukupnim energetske potrebama zemlje mali: tako, na primer, za SR Nemačku se navodi cifra od 1% /Loll, 1977/, za EEZ - Evropsku ekonomsku zajednicu 3% /anon., 1983/; a udeo svih oblika energije iz biomase i otpadaka u ukupnoj pot-

rošnji energije u SAD početkom osamdesetih iznosio je oko 3,5% /Klass, 1983/ (u-porediti taj podatak, recimo, sa procenom da bi se energijom iz biomase moglo pokriti 15% globalnih potreba za energijom /Poole, 1976/. Tražena je i šansa u proizvodnji tzv. energetske kulture, tj. biomase koja bi služila kao sirovina za proizvodnju biogasa: kulture druge žetve i kulture sa siromašnih zemljišta, razne vrste algi i vodenog bilja. Procenjeno je da bi se u EEZ na ovaj način dobilo, zajedno sa biogasom iz otpadaka, i do 10% potrebne energije /Hall, 1983/; biogasom iz algi gajenih na komunalnoj otpadnoj vodi bi se zadovoljilo 2-10% energetske potreba grada /Benemann i sar., 1976/, itd. Međutim, postoje brojna ograničenja vezana za moguću proizvodnju energetske kulture, počevši od raspoloživog zemljišta, pa preko raspoloživih količina vode i nutrijenata /Povich, 1978/, do povećanog opterećenja ekosistema /Kuo i Jones, 1978/ i rizika po plodnost zemljišta /Chassin, 1981/; uz, naravno, nedoumice vezane za ekonomiku ovakvog načina proizvodnje metana, na primer nesaglasnost oko ekonomičnosti /Inden i Rautenbach, 1978/ odnosno neekonomičnosti /Benemann i sar., 1977/ metanizacije algi. Na osnovu toga se može reći da će se i u doglednoj budućnosti proizvodnja biogasa temeljiti na procesu anaerobnog prečišćavanja otpadnih voda i anaerobnoj stabilizaciji muljeva, agroindustrijskih otpadaka i komunalnog smeća.

Za razliku od nacionalnog, biogas može biti značajan energent na regionalnom nivou, a još veću ulogu može igrati u pojedinim industrijama, i u poljoprivredi. Na primer, tvrdi se da se metanizacijom vinske džibre može pokriti 48% energetske potreba destilacije vina /Bories, 1985/, a metanizacijom melasne džibre i do 60% potrebe za energijom fabrike alkohola /Stover i sar., 1985/; da se biogasom iz anaerobnog prečišćavanja otpadnih voda može zadovoljiti 80% potreba za energijom postrojenja za obradu otpadnih voda /Mc Millan, 1981/; da se metanizacijom surutke može obezbediti 46% energetske potreba pogona za proizvodnju sira /Switzenbaum i Danskin, 1982/, itd. Velika su i očekivanja od biogasa iz deponija komunalnog smeća, na čemu se naročito mnogo radi u SAD. Procenjuje se da bi se iz deponija u SAD moglo dobiti tri milijarde kubnih metara biogasa godišnje, a u svetu oko 30 milijardi kubnih metara /Dessanti i Peter, 1984/. Međutim, kada se sagledaju uslovi pod kojima se isplati prihvatanje gasa iz deponija, i koje u SAD, na primer, ispunjava samo oko 2% deponija /Pacey, 1980/, i veoma niska energetska efikasnost deponija /Boyle, 1977/; onda se može slobodno reći da u dogledno vreme ovaj vid dobijanja energije neće igrati u našoj zemlji vidnu ulogu. Znači da, za naše prilike, pored metanizacije otpadnih voda i otpadaka nekih industrija ili pogona u njima, kao potencijalno jedini značajniji proizvođač biogasa ostaje metanizacija otpadnih voda i otpadaka stočarstva i (eventualno) otpadaka ratarske proizvod-

nje. Zagovornici dobijanja biogasa iz otpadaka poljoprivrede su, često veoma nekritički, navodili raširenost proizvodnje biogasa u ruralnim predelima Kine i Indije. Tačno je da su veoma imponantne cifre od 1-3 miliona - procena za 1976. - malih metanskih tankova u Kini, najčešće od 10 kubnih metara /Blobsaum, 1980/ ili 45500 fermentora - procena za 1977. - u Indiji /Prakasam, 1980/, ali je tačno i to da su uslovi u tim oblastima potpuno neprimereni: stanju u našoj zemlji, a pogotovo ne u razvijenim zemljama. Kao prvo, radi se o različitom tipu poljoprivredne proizvodnje, o potpuno različitoj energetskej situaciji, itd. Uostalom, dokazuje se, upravo na primeru Indije, preteranost navoda o biogasu kao značajnom energantu /Malik, 1979/. A kada se radi o savremenim, grejanim, fermentorima, rigoroznija analiza faktora koji utiču na tzv. neto proizvodnju energije (kao što je ona Ghosh-a iz 1981) ukazuje na prilično uske okvire u kojima se ostvaruje ekonomična proizvodnja biogasa.

Sumiramo li naša razmatranja o energetskej aspektu metanske fermentacije, možemo se u potpunosti složiti sa mišljenjem Boyles-a /1986/ da je teško govoriti o održivosti procesa anaerobne razgradnje samo na osnovu njegove vrednosti kao izvora energije. Čak i u tzv. trećem svetu, gde je rad jeftin a potreba za energijom velika, pokazalo se da su metanski fermentori previše investiciono skupi, nepouzdan i sezonski, i da nedostaje sirovina.

Metan (biogas) se, osim kao energant, može upotrebiti i kao sirovina: za proizvodnju SCP /Hamer i Hedèn, 1967; Bewersdorff i Dostàlek, 1971; Wilkinson i sar., 1974/, za proizvodnju biodegradabilnog polimera /Asenjo i Suk, 1986/, i sl.; ali se, za sada, u ove svrhe u industrijskim razmerama ne koristi.

Na osnovu razmatranja osnovnih aspekata procesa anaerobnog biološkog prečišćavanja se može zaključiti da ovaj proces ima svoje mesto u modernoj praksi obrade otpadnih voda i otpadaka, i sigurnu perspektivu daljeg razvoja, ukoliko je zasnovan i izveden kao kompleksan proces koji obuhvata prečišćavanje odnosno stabilizaciju, i racionalno korišćenje efluenta i nastalog biogasa.

2. BIOHEMIJA I MIKROBIOLOGIJA METANSKOG VRENJA

Metansko vrenje se može definisati kao niz biohemijskih reakcija, posredovanih složenom bakterijskom mikroflorom, kojima se organska materija prevodi u smešu gasova (biogas) u kojoj su osnovne komponente metan i ugljendioksid. Bakterije metanskog vrenja svoju aktivnost ostvaruju u definisanim uslovima koje karakteriše odsustvo kiseonika, redukciona sredina i određeni interval pH.

Metansko vrenje je, klasično, bilo opisivano kao proces koji se sastoji iz dve faze: (1) ACIDOGENEZE, koja obuhvata hidrolizu biopolimera i fermentaciju proizvoda hidrolize u organske kiseline i alkohole, i (2) METANOGENEZE, nastajanja metana (i ostalih gasova) iz organskih kiselina i alkohola. Novija istraživanja su dovela do promene shvatanja da je metansko vrenje dvofazni proces. Pokazalo se da bakterije koje proizvode metan ne mogu da koriste organske kiseline i alkohole, sem acetata i metanola; odnosno, utvrđeno je postojanje obavezne (medju)faze prevodjenja organskih kiselina i alkohola u acetat, ugljendioksid i vodonik, tzv. ACETOGENEZA. Metansko vrenje je, prema tome, definisano kao proces koji se odvija u tri sukcesivne faze: hidroliza - acidogeneza, acetogeneza i metanogeneza; odatle sledi da je metansko vrenje posredovano sa tri glavne grupe bakterija. Opšta šema metanskog vrenja, sa procentualnim odnosima glavnih metabolitskih puteva u nastajanju metana u fermentoru (digestoru), pokazana je na slici 2. Izgleda, međutim, da odnos količina metana nastalog razgradnjom acetata i redukcijom ugljendioksida varira u zavisnosti od supstrata (tako, na primer, 28% metana nastaje redukcijom ugljendioksida prilikom metanizacije govedjeg stajnjaka /Bhadra i sar., 1984/, a 30% u slučaju sirovog komunalnog mulja /Kaspar i Wuhrmann, 1978/); pa i od radne temperature (u mezofilnom digestoru udeli metana nastalog iz acetata i redukcijom ugljendioksida su 72-75% i 24-29%, a u termofilnom digestoru 75-86% i 19-27% /Mackie i Bryant, 1981/).

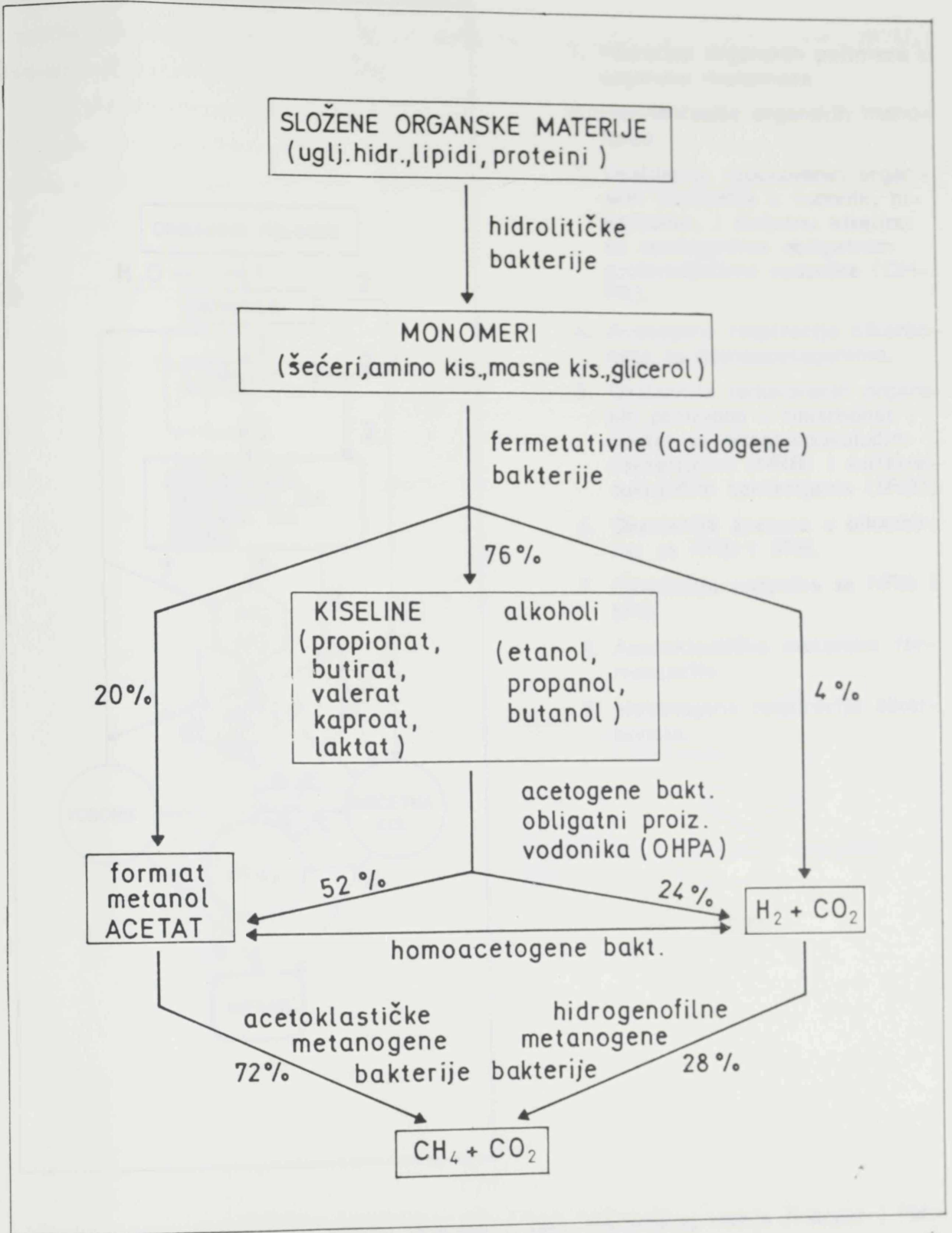
Dalja istraživanja su upotpunjavala i usložnjavala ovu opštu šemu. Današnji nivo znanja o metanskom vrenju može se prikazati šemom (slika 3) u kojoj se ras-

poznaje 9 etapa, od kojih je svaka posredovana sa specifičnom grupom bakterija.

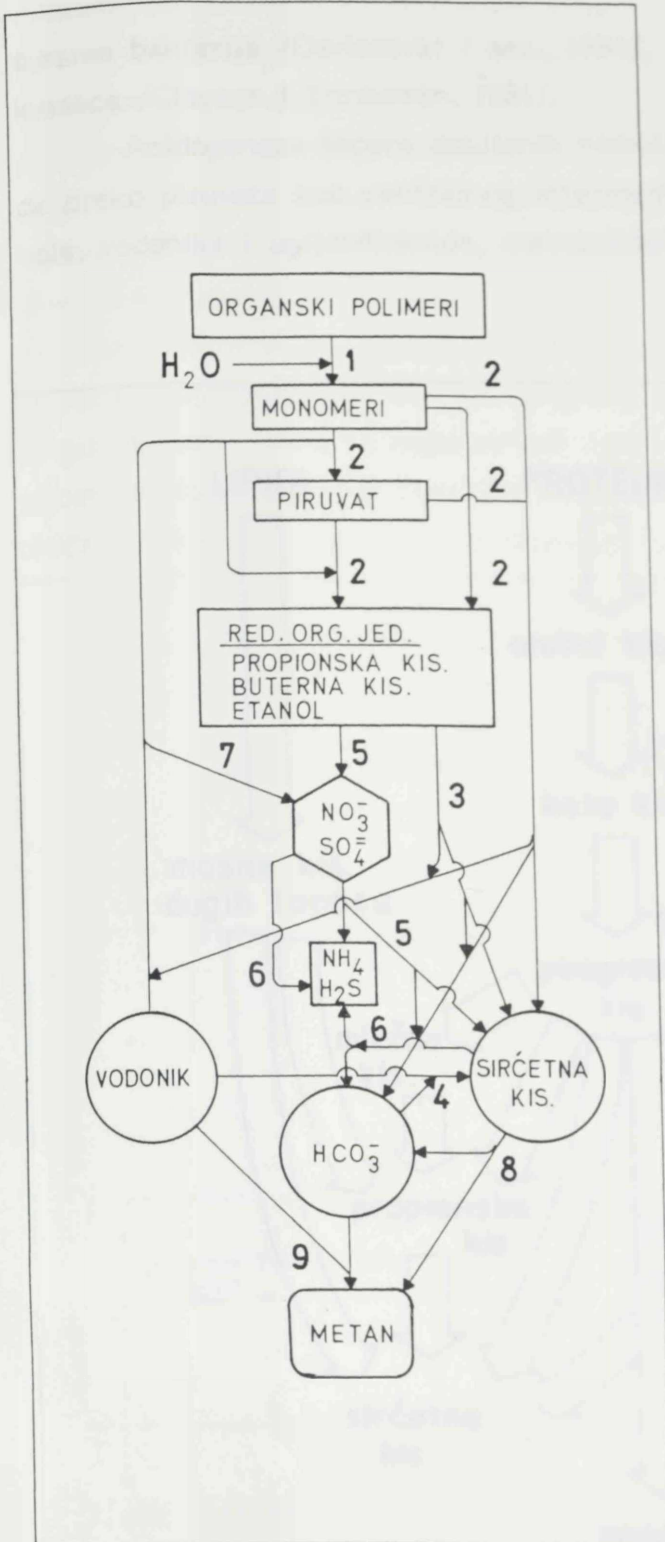
2.1. HIDROLIZA - ACIDOGENEZA

Hidroliza biopolimera (ugljeni hidrati, lipidi, proteini) se ostvaruje hidrolitičkim i fermentativnim bakterijama, odnosno hidrolitičkim egzoenzimima. Biopolimeri se prevode u rastvorljive sastojke i dalje fermentišu acidogenim bakterijama do organskih kiselina, alkohola, amonijaka, ugljendioksida i vodonika. Bakterijska flora koja obavlja hidrolizu i acidogenezu, a koja je, u principu, veoma raznovrsna, sastoji se od obligatnih bakterija i nekih fakultativno anaerobnih bakterija. Sreću se rodovi: Bacillus, Clostridium, Streptococcus, Escherichia, Micrococcus, Proteus, Pseudomonas, Streptomyces, itd. Koji će rodovi i u kojoj meri biti zastupljeni zavisi najviše od supstrata.

Brzina i intenzitet hidrolize zavisi od prirode (bio)polimera. Poznato je da je prilikom metanizacije (pojam "metanizacija" se koristi u ovom radu kao sinonim za "metansko vrenje" i treba ga razlikovati od metanogeneze) materijala biljnog porekla, tzv. lignoceluloznih sirovina, upravo hidroliza korak koji ograničava brzinu konverzije u metan (biogas), a takodje odlučujuće utiče i na prinos gasa. Tako, Ghosh i sar. /1980/ navode da se hemiceluloza, celuloza, sirovi proteini i lignin prevode u biogas sa sledećom efikasnošću: 86, 32, 24 i 0%. Poznavanje hidrolize lignoceluloznih materijala je od suštinskog značaja za metanizaciju lignoceluloznih otpadaka biljne proizvodnje, dela stočarstva (govedji stajnjak), otpadaka i otpadnih voda dela industrije (pojedine fabrike prehrambenih proizvoda, fabrike celuloze i papira), komunalnog smeća, i tzv. energetskog bilja. Stepem lignifikovanosti u odlučujućoj meri utiče na brzinu hidrolize celuloze, kao glavnog sastojka biljnih materijala. Preovladjuje mišljenje da se lignin anaerobno ne razgradjuje. To izgleda, nije sasvim tačno: Benner i Hodson /1985/ su dokazali da dolazi do značajne, mada male razgradnje (2-4%) lignina, a do mnogo jače razgradnje tzv. kraft lignina (ostatka od proizvodnje celuloze po sulfatnom postupku) - 13 do 23%. Medjutim, kako je to dokazano za termofilnu (koja se pokazala mnogo efikasnijom od mezofilne) metanizaciju u trajanju od čak 60 dana, može se reći da se lignin praktično anaerobno ne razgradjuje. Dalji put optimizacije hidrolize (metanizacije) lignoceluloze je logičan i poznat: izvršiti delignifikaciju. To se izvodi na razne načine i sa različitim efektima. Po efikasnosti prednjači alkalna ili kisela obrada. Tako se, na primer, navodi povećanje proizvodnje metana iz delignifikovane slame za 1,8 puta /Robbins i sar., 1979/, iz treseta čak za oko tri puta /Ghosh i Klass, 1979/. Koliko je takva obrada ekonomična, pitanje je za sebe. Budućnost verovatno imaju sofisticiraniji prilazi kao što je prethodna obrada, delignifikacija, sa odredjenim vr-



Slika 2. Opšta šema metanskog vrenja /Bories, 1986/



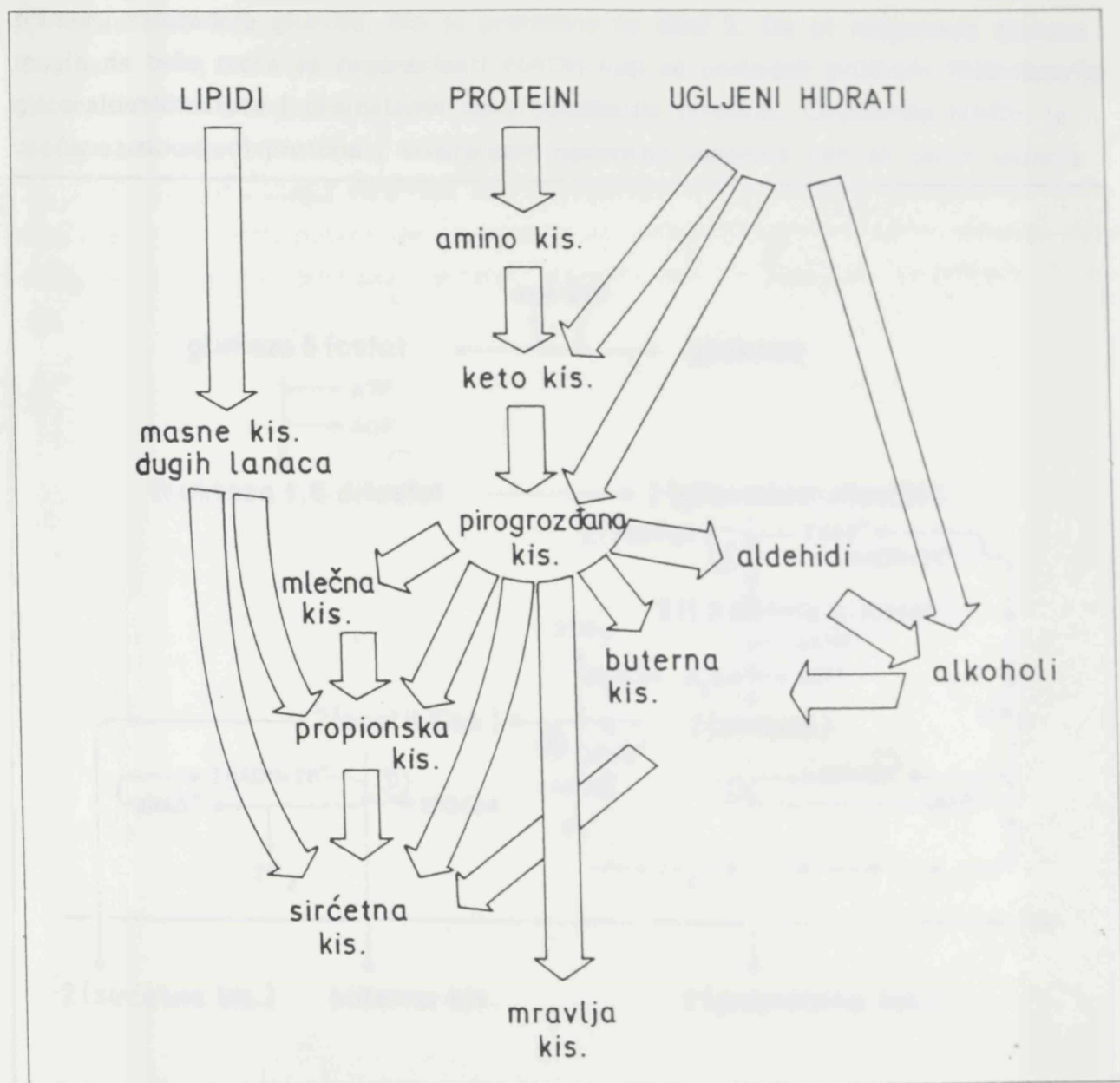
1. Hidroliza organskih polimera u organske monomere
2. Fermentacija organskih monomera
3. Oksidacija redukovanih organskih jedinjenja u vodonik, bikarbonat, i sirćetnu kiselinu sa acetogenima obligatnim proizvođačima vodonika (OH-PA).
4. Acetogena respiracija bikarbonata sa homoacetogenima.
5. Oksidacija redukovanih organskih proizvoda u bikarbonat i acetat sa nitratredukujućim bakterijama (NRB) i sulfatredukujućim bakterijama (SRB).
6. Oksidacija acetata u bikarbonat sa NRB i SRB.
7. Oksidacija vodonika sa NRB i SRB.
8. Acetoklastička metanska fermentacija
9. Metanogena raspiracija bikarbonata.

Slika 3. Šematski prikaz redoks procesa u toku metanskog vrenja /Harper i Pohland, 1986/

stama plesni: Müller i Trösch /1986/ navode da se iz slame obradjene sa Pleurotus sp. "florida" dobija dva puta više biogasa. Slični rezultati postižu se mešanim kul-

turama bakterija /Devlesaver i sar., 1984/, plesni i bakterija /Phelan i sar., 1979/, kvasaca /Clayton i Srinivasan, 1981/.

Acidogeneza šećera dobijenih hidrolizom celuloze, hemiceluloze ili skroba ide preko piruvata kao centralnog intermedijera do isparljivih masnih kiselina, alkohola, vodonika i ugljendioksida, metabolitskim putevima koji su naznačeni na slici 4.



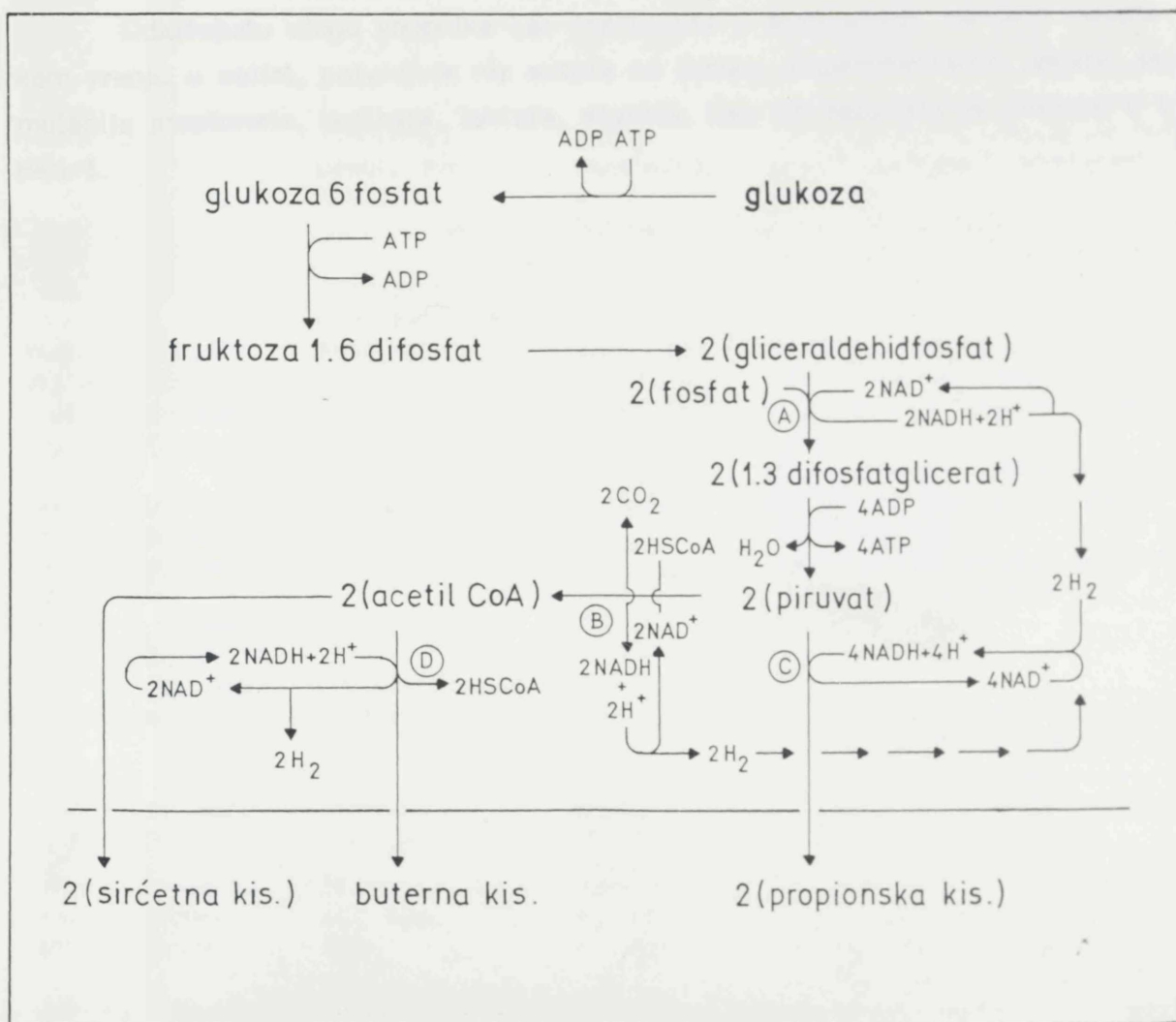
Slika 4. Šematski prikaz reakcija acidogeneze /Racault, 1986/

Lipidi se hidrolizuju do masnih kiselina dugih lanaca, i dalje transformišu

sukcesivnim beta-oksidacijama do isparljivih masnih kiselina (slika 4).

Proteini se razgrađuju na amino-kiseline, a amino-kiseline se zatim, uglavnom poznatim metaboličkim putevima dezaminacije, transaminacije i dekarboksilacije prevode u isparljive masne kiseline, ugljendioksid i amonijak.

Prema dosadašnjim saznanjima, uloga vodonika je ključna za razumevanje bi-ohemije metanskog vrenja, a samim tim i za razumevanje acidogeneze. To se da shvatiti i iz opšte šeme metanskog vrenja date na slici 2, a osobito iz šeme redoks procesa metanizacije, slika 3. Bliže ćemo objasniti ulogu vodonika u acidogenezi na primeru razgradnje glukoze, što je prikazano na slici 5. Da bi razgradnja glukoze mogla da teče mora se regenerisati NADH koji se proizvodi prilikom fosforizacije gliceraldehidfosfata i oksidativne dekarboksilacije piruvata. Oksidacija NADH je praćena redukcijom protona i stvaranjem gasovitog vodonika koji se zatim uklanja



Slika 5. Putevi razgradnje glukoze regulisani vodonikom u anaerobnim sistemima za obradu otpadne vode /Harper i Pohland, 1986/

Tabela 1. Odnos koncentracije (parcijalnog pritiska) vodonika i krajnjih proizvoda anaerobnog metabolizma /Harper i Pohland, 1986/

Izvor kulture	Supstrat	Vodonik	Posledica prisustva vodonika
Burag: Vrećica za dializu	Tečnost iz buraga, H ₂	10 ⁻⁶ M	Normalna metanogeneza.
<u>Methanobacterium omelianskii</u>	Etanol	0,5 bar	Inhibisana razgradnja etanola.
Mulj iz komunalnog digestora	Glukoza impulsno: 4,4 g/l	0,001 bar	Akumulacija propionske kiseline do 0,3 g/l, pad pH na 6,6; 3 dana za razgradnju kiseline i vraćanje pH na prethodnu vrednost.
	8,8 g/l	0,02 bar	Akumulacija propionske kiseline do 1,2 g/l, pad pH na 6,1; 5 dana za vraćanje pH
	13,3 g/l	0,5 bar	Akumulacija buterne kiseline do 1,8 g/l, pad pH na 5,0; ne vraća se na prethodnu vredn.
Komunalni digestor	Sirćetna i propionska kiselina	nije saopšteno	Razgradnja propionata do acetata inhibisana u atmosferi vodonika
<u>Clostridium cellobioparum</u> , čista kultura	Tečnost iz buraka sa dodatkom glukoze	0,3 bar	Stvaranje vodonika se smanjilo za 50%; akumulacija butirata, etanola, laktata
Mulj iz komunalnog digestora	Mulj, sirćetna kis.	0,015 bar	Linearno povećanje koncentracije propionske kiseline.
Mulj iz komunalnog digestora	Mulj, propionska kis. Etanol	0,005 bar	Inhibisana razgradnja propionata.
Mulj iz komunalnog digestora	Mulj iz otpadne vode	0,07 bar	Inhibisana razgradnja etanola.
<u>Thermoanaerobium brockii</u>	Glukoza	0,18 bar	Inhibisana razgradnja propionske kiseline.
Mulj iz komunalnog digestora	Mulj	0,5 bar	Akumulacija laktata, etanola; inhibisano nastajanje H ₂ .
Mulj iz komunalnog digestora	Melasa i kvasac	1,2 uM	Normalan rad
		2 x 10 ⁻⁴ bar	
		1,5 x 10 ⁻³ bar	Organsko šok opterećenje koje izaziva porast H ₂ praćeno akumulacijom propionske kiseline.
Govedji stajnjak, šaržni digestori	Govedji stajnjak	dodatak 70:30	Akumulacija propionske kiseline.
Podloga obogaćena propionskom kiselinom	Propionska kiselina	H ₂ :CO ₂ 5 6,5 x 10 ⁻⁵ (a) 4,3 x 10 ⁻⁵ (b) bar	(a) Normalan rad kod HVZ* od 8,2 dana (b) Normalan rad kod HVZ* 14,5 dana

* HVZ - Hidrauličko vreme zadržavanja

2.2. ACETOGENEZA

Proizvode acidogeneze, organske kiseline i alkohole, metaboliše posebna grupa bakterija obligatnih proizvodjača vodonika, tzv. acetogene bakterije, u direktne prekursorspre metana: acetat, ugljendioksid i vodonik.

Medjutim, reakcije stvaranja acetata iz produkata acidogeneze su bionenergetski negativne ($\Delta G'^0 > 0$, tj. pozitivne vrednosti promene slobodne energije). To ilustruje prva kolona u tabeli 2. Samo održavanje vrlo niskog parcijalnog pritiska vodonika učiniće mogućim odvijanje ovih reakcija ($\Delta G' < 0$), što je prikazano u drugoj koloni tabele 2, i na slici 5. Održavanje niskog parcijalnog pritiska vodonika je omogućeno aktivnošću hidrogenofilnih bakterija (metanogeni, sulfatiredukujući i nitratiredukujući) koje troše vodonik. Na slici 6 su jasno naznačeni uslovi proizvodnje metana.

Tabela 2. Termodinamika acetogeneze /Racault, 1986/

R e a k c i j a	Slobodna energija kJ/reakcija	
	$\Delta G'^0$	$\Delta G'(\ast)$
Laktat + 2H ₂ O \longrightarrow Acetat + 2H ₂ +HCO ₃ ⁻ +H ⁺	-4,2	-61,8
Etanol + H ₂ O \longrightarrow Acetat + 2H ₂ +H ⁺	+9,6	-37,9
Butirat + 2H ₂ O \longrightarrow 2 Acetat + 2H ₂ +H ⁺	+48,1	-17,4
Propionat + 3H ₂ O \longrightarrow Acetat + 3H ₂ +HCO ₃ ⁻ +H ⁺	+76,1	- 5,4
Palmitat + 14H ₂ O \longrightarrow 8 Acetat + 14H ₂ +7H ⁺	+390,7	-66,7
Benzoat + 7H ₂ O \longrightarrow 3 Acetat + 3H ₂ +HCO ₃ ⁻ +H ⁺	+89,7	-15,7

(*) $\Delta G'$ je izračunavan za 37⁰C i pH 7, prema Nernst-ovoj jednačini:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

$$\Delta G' = \Delta G'^0 + 5,94 \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Izabrane su sledeće koncentracije:

Benzoat: 10 mM

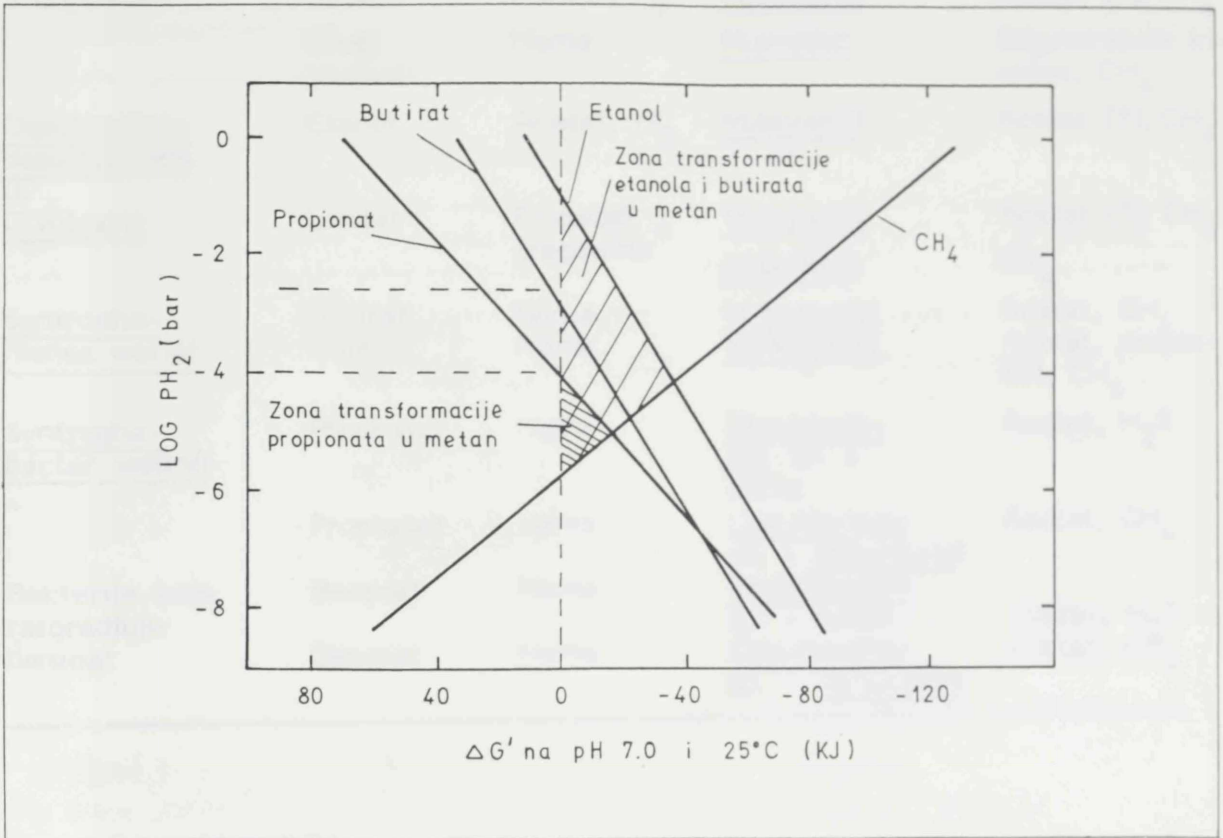
Acetat, laktat, etanol, butirat, propionat, palmitat: 1 mM

HCO₃⁻ : 20 mM, pCH₄ : 0,6 bar, pH₂ : 10⁻¹ bar

Prema tome, acetogeneza ne može da se odvija ukoliko nemamo udruživanje, tzv. sintropiju, acetogenih i hidrogenofilnih (metanogenih) bakterija.

Radovima Bryant-a i sar. /1967/ otpočinje izolovanje i izučavanje acetogenih bakterija. Vremenom je utvrđen odredjen broj vrsta (tabela 3). Izučavanje a-

cetogenih bakterija je otežano činjenicom da deluju samo u sintropiji sa hidrogenofilnim bakterijama. Tako je, na primer, tek nedavno utvrđen metabolički put razgradnje propionata sa obligatno sintropskom bakterijom Syntrophobacter wolli-
nii /Mucha i sar., 1988/.



Slika 6. Uticaj parcijalnog pritiska vodonika na promenu slobodne energije reakcije razgradnje etanola, butirata i propionata u metan /Racault, 1986/

Tabela 3. Primer sintropije acetogenih i hidrogenofilnih, metanogenih i sulfatredukujućih, bakterija /Bories, 1986/

Acetogeni proizvođači H ₂	Supstrat monokulture	Proizvodi monokulture	Metanogeni i dr. konzumenti H ₂	Proizvodi mešane kulture
<u>Thermoanaerobium brockii</u>	Etanol	Acetat, H ₂	<u>M.thermoautotrophicum</u>	Acetat (↑), CH ₄
S organizmi	Etanol	Acetat, H ₂	<u>M.bryantii</u>	Acetat (↑), CH ₄
	Drugi alkoholi	Nema	<u>M.smithii</u>	Odgovarajuća kiseline, CH ₄
<u>Desulfovibrio desulfuricans</u> ili <u>D.vulgaris</u>	Etanol	Acetat, H ₂	<u>M.bryantii</u>	Acetat (↑), CH ₄
	Laktat	Proizvodi u tragovima	<u>M.bryantii</u> <u>M.barkeri</u>	Acetat (↑), CH ₄ CH ₄
<u>Syntrophomonas wolfei</u>	Butirat Valerat	Nema Nema	<u>M.hungatei</u> <u>M.hungatei</u>	Acetat, CH ₄ Acetat, propionat, CH ₄
<u>Syntrophobacter wolinii</u>	Propionat	Nema	<u>Desulfovibrio</u> sp. + sulfat	Acetat, H ₂ S
	Propionat	Nema	<u>Desulfovibrio</u> sp. + <u>M.hungatei</u>	Acetat, CH ₄
Bakterije koje razgradjuju benzoat	Benzoat	Nema	<u>Desulfovibrio</u> sp. + sulfat	Acetat, H ₂ S
	Benzoat	Nema	<u>Desulfovibrio</u> sp. + <u>M.hungatei</u>	Acetat, CH ₄

2.3. METANOGENEZA

Stvaranje metana iz metanogenih supstrata posreduje posebna grupa bakterija, tzv. metanogene bakterije. Iako morfološki veoma različite (bacili, spirale, filamenti, koke, sarcine), metanogene bakterije su filogenetski koherentna grupa. Izučavanja sekvence nukleinskih kiselina njihovih gena ukazala su na vrlo stare evolutivne divergencije i situirale metanogene bakterije u grupu Archaeobacteries. Metanogene bakterije poseduju izrazite osobenosti na osnovu kojih se prepoznaju: u stanju su da koriste elektrone u obliku vodonika (vodonik u metanu potiče iz vode, a gasoviti vodonik služi samo kao izvor elektrona /Daniels i sar., 1980/; striktni su anaerobi; veličina metanogena su hemolitotrofi; imaju specifičan sastav ćelijskog zida; poseduju specifične koenzime M i koenzim F 420. Do sada je izolovano tridesetak vrsta metanogenih bakterija /Bories, 1986/.

Metanogeni supstrati su vodonik, jedinjenja sa jednim ugljenikovim atomom (ugljenmonoksid, ugljendioksid, metanol, metilamini, formiat) i jedinjenja sa dva atoma ugljenika - acetat. Harper i Pohland /1986/, u svom razmatranju uloge vodonika u metanskom vrenju, vodoniku (uz acetat, naravno) pripisuju ključnu ulogu u fazi metanogeneze; i, shodno tome, metanogene bakterije klasifikuju u tri grupe: acetotrofi koji ne oksidišu vodonik, acetotrofi koji oksidišu vodonik, i metanogeni koji oksidišu vodonik (tabela 4). Većina bakterija metanskog vrenja spada u grupu metanogena koji oksidišu vodonik, i jedinjenja sa jednim atomom ugljenika, ugljendioksid i formiat (HOM u tabeli 4).

Tabela 4. Metanogeni supstrati /Harper i Pohland, 1986/

Tip metanogena	Vrste metanogena	Supstrati koji se koriste
(NHOA)	<u>Methanotrix soehngeni</u>	Samo acetat
	<u>Methanosarcina mazei</u>	Svi niže navedeni, ali H_2/CO_2 samo izuzetno
	<u>Methanosarcina</u> soj TM-1	Svi niže navedeni, izuzev H_2/CO_2
(HOA)	<u>Methanosarcina barkeri</u>	Acetat
		Metanol
		Metilamini
		Ugljenmonoksid
(HOM)	<u>Methanobacterium</u>	H_2/CO_2
	<u>Methanobrevibacter</u>	H_2/CO_2 , formiat
	<u>Methanococcus</u>	H_2/CO_2 , formiat
	<u>Methanomicrobium</u>	H_2/CO_2 , formiat
	<u>Methanogenium</u>	H_2/CO_2 , formiat
	<u>Methanospirillum</u>	H_2/CO_2 , formiat

(NHOA) - acetotrofi koji ne oksidišu vodonik (Non Hidrogen Oxidizing Acetotrophs)

(HOA) - acetotrofi koji oksidišu vodonik (Hidrogen Oxidizing Acetotrophs)

(HOM) - metanogeni koji oksidišu vodonik (Hidrogen Oxidizing Methanogens)

Metanogeni koji mogu da koriste praktično sve (metanogene) supstrate, HOA u tabeli 4, pokazuju obično ztv. diauksički rast: prioritet ima korišćenje vodonika i ugljendioksida u odnosu na acetat, odnosno vodonik inhibira razgradnju acetata, što je prikazano u tabeli 5.

Tabela 5. Uticaj vodonika na metanogenezu acetata u čistim i mešanim kulturama /Harper i Pohland, 1986/

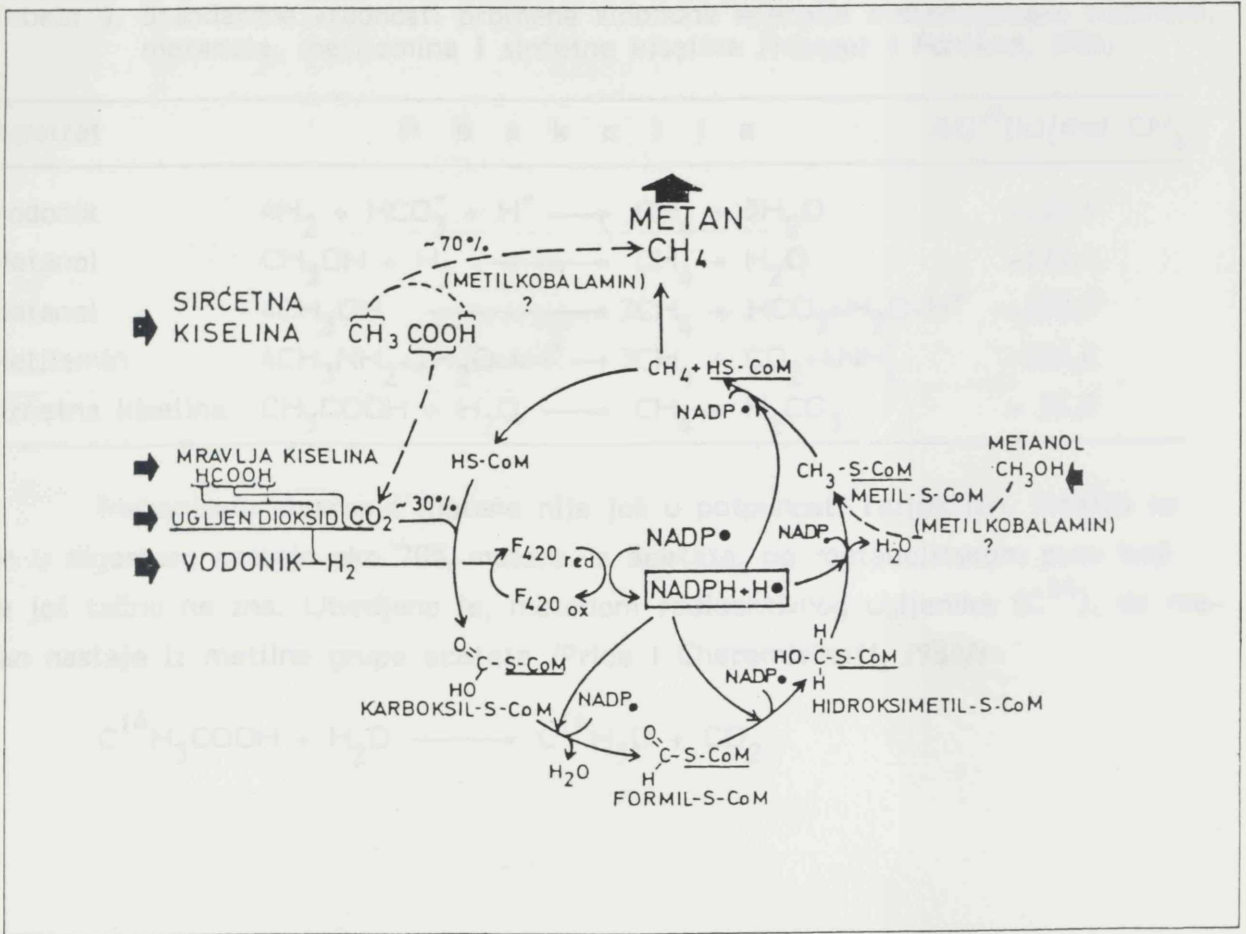
Kultura	H ₂ (bar)	Uticaj dodatog vodonika
<u>Methanosarcina barkeri</u>	1,0	Potpuna, brza inhibicija razgradnje acetata.
<u>Methanosarcina barkeri</u> soj 227	0,22	Vodonik i metan inhibišu razgradnju acetata.
<u>Methanosarcina</u> soj TM-1	0,1	Potpuno inhibisana razgradnja acetata.
Kultura obogaćena acetatom	0,2	Inhibisana razgradnja acetata.
<u>Methanosarcina barkeri</u> soj MS	0,02	Inhibisana razgradnja acetata dok H ₂ ne dostigne 0,22 bar.
<u>M.barkeri</u> plus fungi iz buraga	0,01-0,04	Acetat se nakuplja sa porastom H ₂
<u>M.Barkeri</u> sp.227	0,8	Smanjenjem H ₂ (iz vode) ispod 1mM započinje razgradnja acetata.
<u>Methanosarcina mazei</u>	1,75	Potpuna inhibicija acetata, sve dok se H ₂ ne oksidiše.
Kultura obogaćena acetatom	0,5-0,8	Bez uticaja na razgradnju acetata.
Digestorski mulj	0,014	Bez uticaja na razgradnju acetata.
<u>Methanotrix soehngenii</u>	1,3	Bez uticaja na razgradnju acetata.
Digestorski mulj	0,7	Bez uticaja na razgradnju acetata.
<u>M. barkeri</u> , fungi iz buraga i <u>Methanobrevibacter</u>	0,01-0,04	Nema akumulacije H ₂ ni acetata.

Zapaženo je da i neki metanogeni prioritetno metabolišu metanol /Smith i Mah, 1978/, ili trimetilamin /Blaut i Gottschalk, 1982/, u odnosu na acetat. Oko diauksičkog rasta na metanolu/acetatu izgleda da ima još kontroverzi jer se saopštava da se istovremeno metabolišu i metanol i acetat /Weim i Zeikus, 1970; Hutten i sar., 1980; Krzycki i Zeikus, 1984/. Pokazalo se (tabela 5) da vodonik inhibiše razgradnju acetata i sa metanogenima koji ne koriste vodonik (Methanosarcina soj TM1) ili ga koriste vrlo sporo (Methanosarcina mazei), i njihova aktivnost će zavisiti od hidrogenofilnih metanogena. Methanotrix vrste nisu osetljive na prisustvo vodonika, razgradjuju acetat i pri parcijalnom pritisku vodonika od 1,3 bar (tabela 5).

Preostalih 30% metana u digestoru nastaje redukcijom ugljendioksida. Jedna od mogućih šema ovog metabolitskog puta prikazana je na slici 7.

Količina i sastav gasa mogu se izračunati na osnovu stehiometrijskih odnosa, kao maksimalne teorijske vrednosti. Dobro je poznata tzv. Buswell-ova formula za izračunavanje (predviđanje) odnosa metana i ugljendioksida u biogasu na os-

novu poznatog hemijskog sastava supstrata. No, ova formula se retko koristi zato što je većina supstrata metanskog vrenja složenog sastava i necelishodno je određivati ga, a i u praksi se najčešće količina organskog materijala u otpadnim vodama i otpacima izražava preko kumulativnih pokazatelja (hemijska potrošnja kiseonika - HPK, biohemijska potrošnja kiseonika - BPK, ukupni organski ugljenik - TOC: Total Organic Carbon, organska suva materija), tako da se i količina i sastav gasa određuju, po pravilu, eksperimentalno. Pregledan i jednostavan način za grubu procenu sastava biogasa u zavisnosti od supstrata prikazan je na slici 8.



Slika 7. Šema metanogeneze u digestoru /Gašević i ostali, 1985/

Prioritet u korišćenju metanogenih supstrata zasnovan je na termodinamičkim odnosima. Kao što pokazuje tabela 6, termodinamički je najpovoljnija metanogeneza vodonika/ugljendioksida, a slede metanol i metilamin. Metanogeneza aceta-

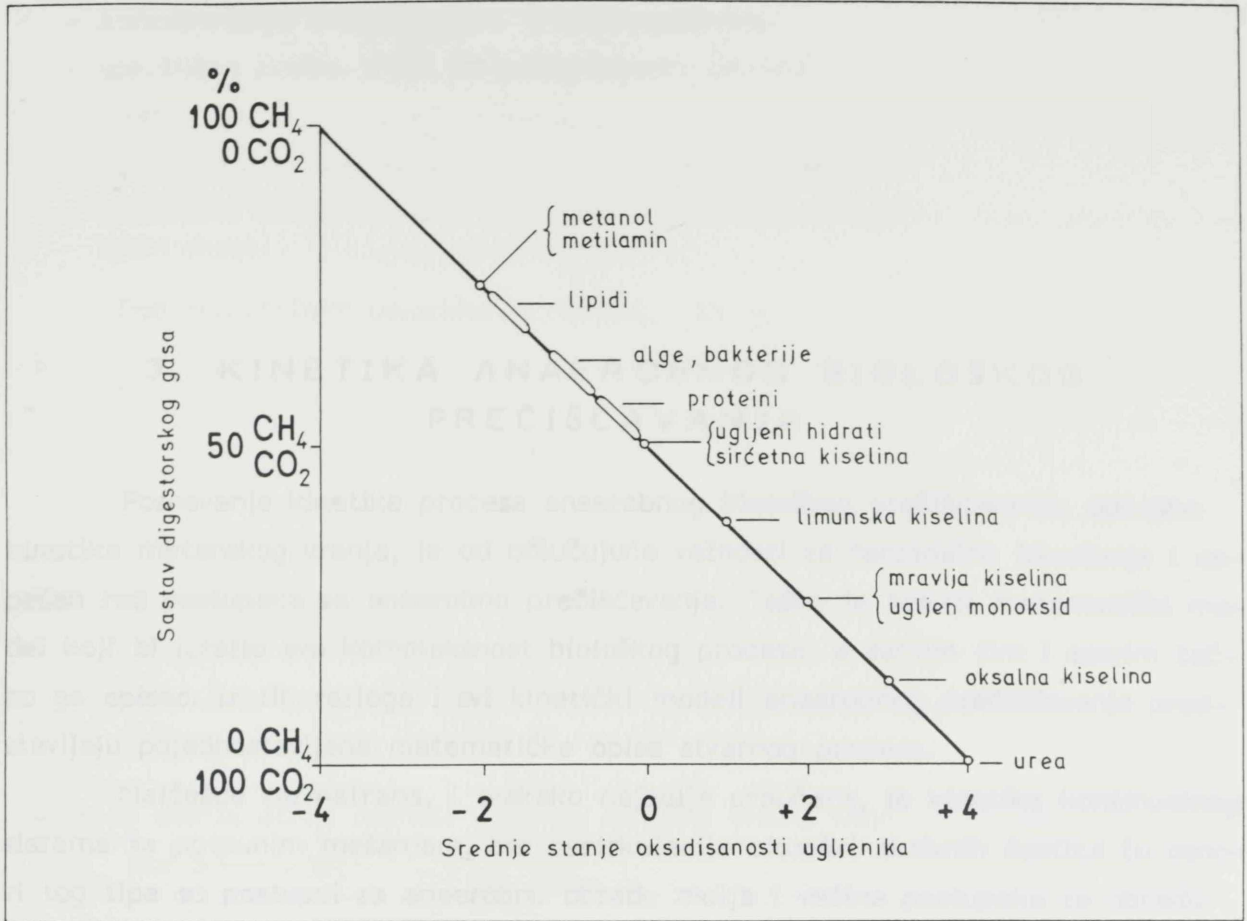
ta u energetskom pogledu daleko zaostaje. Sem što je ovaj metabolički put najmanje favorizovan, posledica je i mali rast bakterijske mase /Smith i Mah, 1980/, a korišćenje acetata postaje korak koji ograničava ukupnu brzinu metanogeneze /Ahring i Westermann, 1987/. Medjutim, srećemo se sa činjenicom da u digestorima najveći deo metana potiče upravo od acetata (slika 2), mada je taj metabolički put najnepovoljniji. Razlozi su sledeći: Termodinamički odnosi dati u tabeli 6, računati su za tzv. standardne uslove, što podrazumeva i parcijalni pritisak vodonika od 1 bar. U digestorima koji dobro rade, koji su u ravnoteži, koncentracije vodonika su daleko niže, 10 do 1000 ppm /Boone, 1982/, čak ispod 6 ppm /Mosey, 1982/, što omogućava da se razgradnja acetata odvija pod mnogo povoljnijim uslovima.

Tabela 6. Standardne vrednosti promene slobodne energije metanogeneze vodonika, metanola, metilamina i sirćetne kiseline /Harper i Pohland, 1986/

Supstrat	R e a k c i j a	$\Delta G'^0$ (kJ/mol CH ₄)
Vodonik	$4H_2 + HCO_3^- + H^+ \longrightarrow CH_4 + 3H_2O$	-135,6
Metanol	$CH_3OH + H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$	-121,1
Metanol	$4CH_3OH \longrightarrow 3CH_4 + HCO_3^- + H_2O + H^+$	-102,5
Metilamin	$4CH_3NH_2 + 2H_2O + 4H^+ \longrightarrow 3CH_4 + CO_2 + 4NH_4^+$	-101,6
Sirćetna kiselina	$CH_3COOH + H_2O \longrightarrow CH_4 + H_2CO_3$	- 31,0

Mehanizam stvaranja metana nije još u potpunosti razjašnjen. Smatra se da u digestoru nastaje oko 70% metana iz acetata, po metabolitskom putu koji se još tačno ne zna. Utvrđeno je, metodom radioaktivnog ugljenika (C¹⁴), da metan nastaje iz metilne grupe acetata /Price i Cheremisinoff, 1981/:





Slika 8. Sastav biogasa u zavisnosti od stanja oksidisanosti ugljenika u supstratu /Racault, 1986/

3. KINETIKA ANAEROBNOG BIOLOŠKOG PREČIŠĆAVANJA

Poznavanje kinetike procesa anaerobnog biološkog prečišćavanja, odnosno kinetike metanskog vrenja, je od odlučujuće važnosti za racionalno izvodjenje i uspešan rad postupaka za anaerobno prečišćavanje. Teško je razviti matematički model koji bi izrazio svu kompleksnost biološkog procesa, a samim tim i sasvim tačno ga opisao. Iz tih razloga i svi kinetički modeli anaerobnog prečišćavanja predstavljaju pojednostavljene matematičke opise stvarnog procesa.

Najčešće razmatrana, i svakako najbolje proučena, je kinetika kontinualnog sistema sa potpunim mešanjem, bez recirkulacije biološki aktivnih čestica (u osnovi tog tipa su postupci za anaerobnu obradu mulja i većina postupaka za obradu tečnog stajnjaka). Za ovakav sistem je, sem utvrđivanja promene koncentracije supstrata (zagadjenja vode), a to je osnovno što se mora znati kod svakog procesa prečišćavanja, jednako važan i rast aktivne biomase. Chen i Hashimoto /1978/ pri tome ne uvrštavaju izraz za uginuće bakterija u svom pojednostavljenom modelu:

$$\frac{dS}{dt} = -F + \frac{S_0 - S}{\theta}$$

$$\frac{dX}{dt} = \mu X - \frac{X}{\theta}$$

Specifična brzina rasta mikroorganizama povezana je sa brzinom utroška supstrata:

$$\mu = Y_q = \frac{Y}{X} F$$

S - koncentracija biorazgradljivog supstrata u digestoru ili efluentu (masa/zapremina)

S₀ - koncentracija biorazgradljivog supstrata u influentu (masa/zapremina)

F - brzina trošenja supstrata (masa/zapremina/vreme)

θ - hidrauličko vreme zadržavanja ili srednje vreme zadržavanja čvrstih čestica (vreme)

X - koncentracija ćelijske mase (masa/zapremina)

μ - specifična brzina rasta mikroorganizama (vreme⁻¹)

t - vreme

Y - konstanta prinosa rasta (g ćelijske mase/ g supstrata)

q - specifična brzina utroška supstrata (masa/zapremina/vreme/koncentracija ćelijske mase)

Pod ravnotežnim uslovima se dobija: $\mu = \frac{1}{\theta}$

$$F = \frac{S_0 - S}{\theta}$$

$$X = Y (S_0 - S)$$

Specifična brzina rasta zavisi od koncentracije supstrata:

$$\frac{\mu}{\mu_m} = \frac{S/S_0}{K + (1-K)S/S_0}$$

μ_m - maksimalna specifična brzina rasta mikroorganizama (pri $S = S_0$)

K - kinetička konstanta

odakle se dobija dobro poznati izraz za kritično vreme zadržavanja, θ_m , (tj.

$\mu \rightarrow \mu_m$ ako $S \rightarrow S_0$):

$$\theta_m = \frac{1}{\mu_m}$$

Preko jednačine:

$$\theta = \frac{1}{\mu_m} + \frac{K}{\mu_m} \frac{S_0 - S}{S}$$

se μ_m i K određuju jednostavno grafički preko odsečka i koeficijenta pravca. Zatim se može predvideti koncentracija supstrata u efluentu, tj. preostalo zagađenje vode nakon prečišćavanja (S):

$$S = S_0 \left[\frac{K}{(\mu_m \theta - 1 + K)} \right]$$

koja, kao što se vidi, zavisi od početne koncentracije supstrata.

Prilikom anaerobnog prečišćavanja kompleksnih supstrata se koncentracija supstrata izražava preko HPK ili preko organske suve materije (oSM). Pri tome, deo supstrata (zagađenja) nije biološki razgradljiv. Koncentracija preostalog zagađenja u efluentu, uzimajući u obzir deo supstrata koji je biološki nerazgradljiv (S_r) nalazi se iz sledećeg izraza:

$$S_T = S_{T0} \left[R + \frac{(1-R)K}{u_m \theta - 1 + K} \right]$$

R - koeficijent nerazgradljivosti supstrata, $R = S_r/S_{T0}$

S_T - koncentracija ukupnog, i biorazgradljivog i bionerazgradljivog, supstrata u efluentu

S_{T0} - koncentracija ukupnog supstrata u influentu

S_r - koncentracija bionerazgradljivog supstrata

Za anaerobne postupke prečišćavanja je količina proizvedenog metana (biogasa) jednako važna kao i efekat prečišćavanja. Chen i Hashimoto /1978/ predlažu sledeći način za određivanje maksimalno moguće količine metana (B_0) koja se može dobiti iz supstrata (važne za procenu prihvatljivosti nekog supstrata, otpadne vode ili otpatka, sa ekonomskog aspekta) i za određivanje proizvedene količine metana (B) pri izabranom vremenu zadržavanja:

$$B = B_0 \left[1 - K/(u_m \theta - 1 + K) \right]$$

Pod uslovom da je $u_m \theta > |1 - K|$, grafik B prema $1/\theta$ biće prava linija i na taj način će se moći odrediti B_0 za svaki ispitivani supstrat.

Merenjem količine proizvedenog metana, što se može pokazati kao tačnije, u slučaju prečišćavanja jako opterećenih otpadnih voda, od merenja i koncentracije zagadjenja (supstrata), može se takodje doći do osnovnih kinetičkih konstanti u_m i K :

$$\theta = \theta_m + \theta_m K \left(\frac{B}{B_0 - B} \right)$$

Za jedan sistem za prečišćavanje najvažnija je efikasnost uklanjanja biodegradabilnog zagadjenja (E), data izrazom /Chen i Hashimoto, 1980/:

$$E = \frac{S_0 - S}{S_0} 100$$

Zapreminska brzina utroška supstrata (F), tj. kapacitet prečišćavanja pri datom organskom opterećenju (S_0/θ ili S_{T0}/θ) definiše se sa:

$$F = (S_0/\theta) \left[1 - K/(u_m \theta - 1 + K) \right]$$

ili

$$F = [(1 - R) S_{T0}/\theta] \left[1 - K/(u_m \theta - 1 + K) \right]$$

Proizvodnja metana pri datom organskom opterećenju Y_v , (važno za ukupnu ekonomiku procesa), može se dobiti iz izraza /Chen i Hoshimoto, 1978/:

$$Y_v = (B_0 S_{T0}/\theta) \left[1 - K/(u_m \theta - 1 + K) \right]$$

Kinetički modeli su uglavnom izvedeni za slučaj ravnotežnog stanja. Međutim, u praksi, usled nelinearnosti ulaznih veličina, velika većina postupaka za anaerobnu obradu se ne nalazi u ravnotežnom stanju. Jedan od prvih dinamičkih modela koji opisuje rad anaerobnog fermentora u nestacionarnom stanju je Andrews-ov /1971/, koji takodje ne polazi od Monod-ove funkcije, već od funkcije (modifikovana Haldane-ova jednačina) u koju je uključena inhibicija nejonizovanom frakcijom isparljivih masnih kiselina:

$$\mu = \frac{\mu_m}{1 + \frac{K_s K_a}{(S)(H^+)} + \frac{(S)(H^+)}{K_i K_a}}$$

K_s - konstanta saturacije

K_a - konstanta jonizacije kiselina

K_i - koeficijent inhibicije

H^+ - koncentracija vodonikovih jona

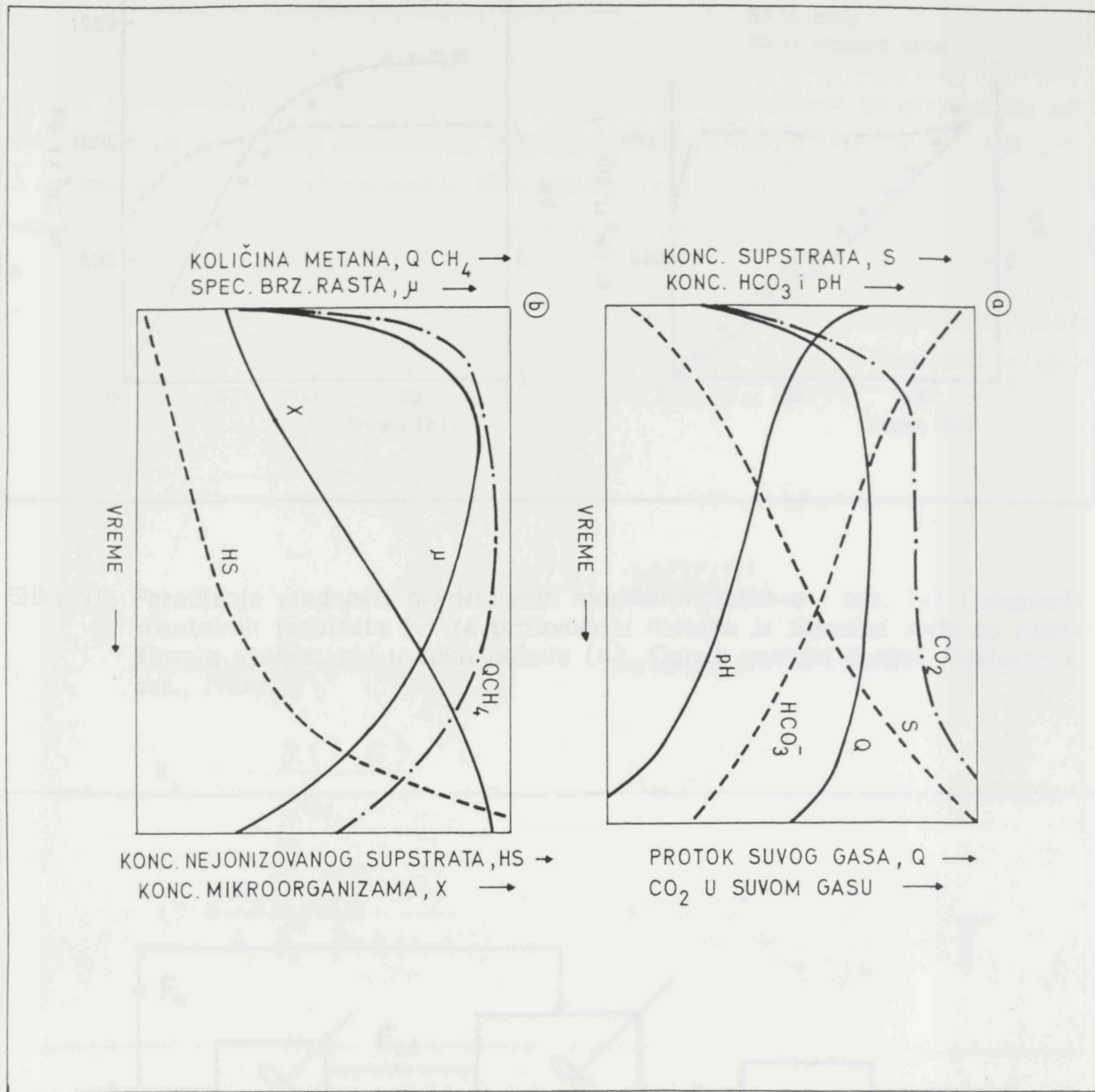
S - ukupna koncentracija kiselina

Andrews-ov dinamički model predviđa ponašanje anaerobnog fermentora prilikom promene (1) koncentracije isparljivih kiselina, (2) pH, (3) bikarbonatnog alkaliteta, (4) protoka proizvedenog gasa, i (5) sastava gasa.

Promena parametara sistema u slučaju organskog preopterećenja, što je svakako najčešći poremećaj u praksi, izračunata pomoću modela, data je na slici 9.

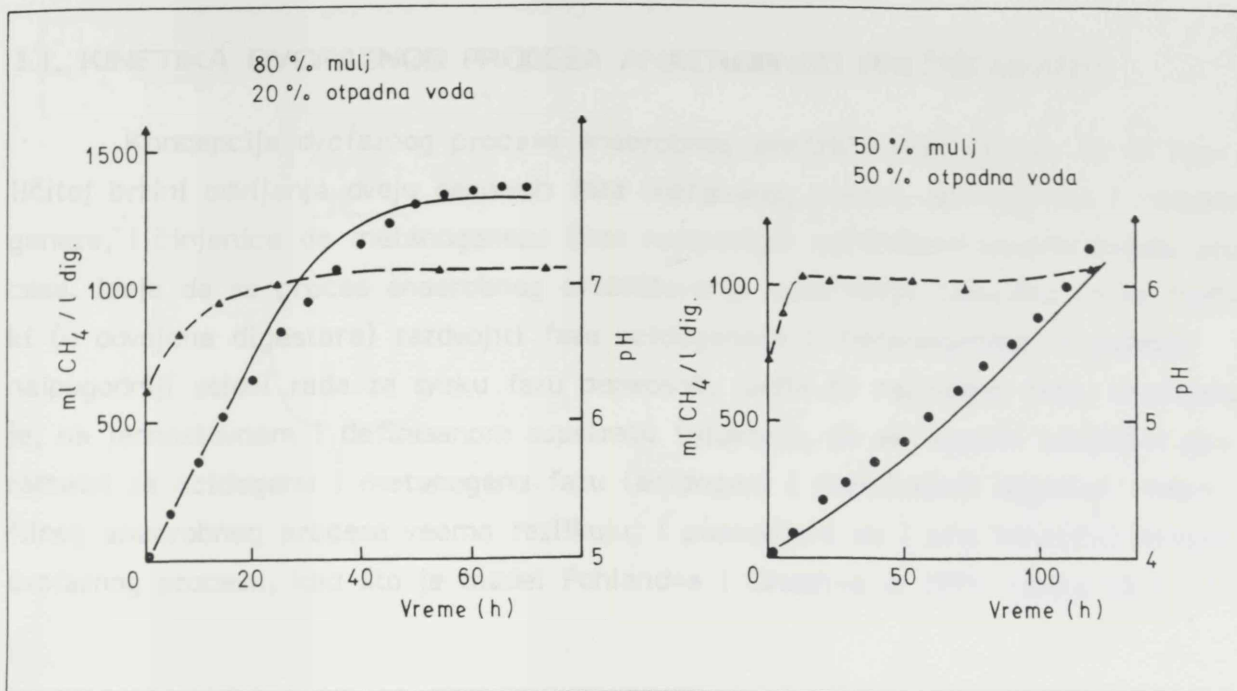
Isto polazište, inhibiciju isparljivim masnim kiselinama, ima i dinamički model mezofilne anaerobne razgradnje lako razgradljivih supstrata (digestor sa potpunim mešanjem) koji su predložili Moletta i sar. /1986/, sa tom razlikom da se posebno izračunavaju parametri acidogeneze i metanogeneze. Dobijeno je dobro slaganje sa eksperimentalnim vrednostima prilikom primene modela na anaerobnoj razgradnji kompleksnih supstrata, u šaržnim uslovima (slika 10).

Razmatrali smo kinetičke modele zasnovane na sistemu sa potpunim mešanjem bez recirkulacije kao najčešće zastupljenim i najbolje razradjenim modelima u radovima o kinetici anaerobne razgradnje (razradjena je, naravno, i za druge sisteme, odnosno postupke: kontakt postupak, anaerobni filter, fluidizovani sloj). Kinetika tog sistema je od značaja i za ovaj rad pošto su korišćeni digestori sa slojem mulja, tzv. UASB - tipa (Upflow Anaerobic Sludge Blanket - digestor sa uzlaznim tokom kroz sloj mulja), a pokazalo se da se UASB digestor može prikazati kao dva digestora sa potpunim mešanjem /van der Meer i Heertjes, 1983/ (slika 11).

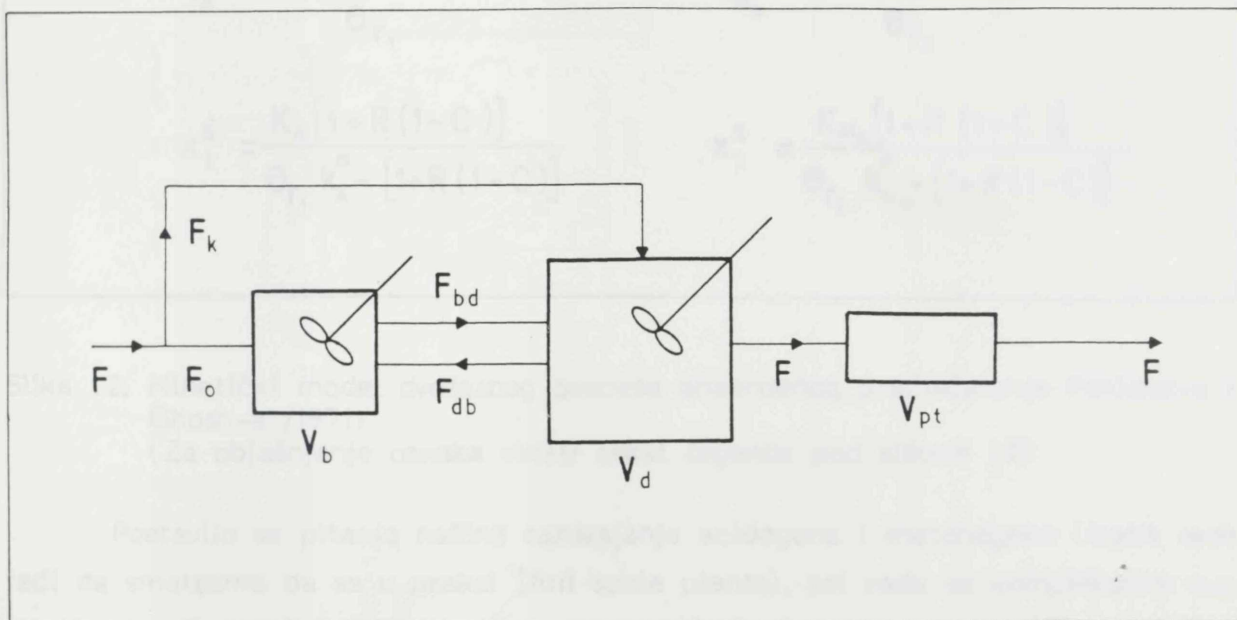


Slika 9. Promena vrednosti parametara procesa izazvana organskim preopterećenjem, izračunato preko Andrews-ovog dinamičkog modela

- Promena koncentracije supstrata u efluentu, alkaliteta, pH, protoka gasa i koncentracije CO_2 u gasu.
- Promena protoka metana, specifične brzine rasta, nejonizovane frakcije kiseline, i koncentracije bakterija /Andrews, 1971/.



Slika 10. Poredjenje vrednosti predvidjenih modelom Moletta-e i sar. (-) i eksperimentalnih rezultata (.) za proizvodnju metana iz otpadne vode od blanširanja graška. pH u toku ogleda (Δ). Ogledi vodjeni šaržno /Moletta i sar., 1986/.



Slika 11. Model toka fluida u digestoru sa slojem mulja za anaerobno prečišćavanje otpadne vode /van der Meer i Heertjes, 1983/

- | | |
|-------------------------------|------------------------------|
| F - protok fluida (m^3/h) | b - sloj mulja |
| 0 - influent | d - sloj suspendovanog mulja |
| k - baipas | pf - klipni tok |
| V - zapremina (m^3) | |

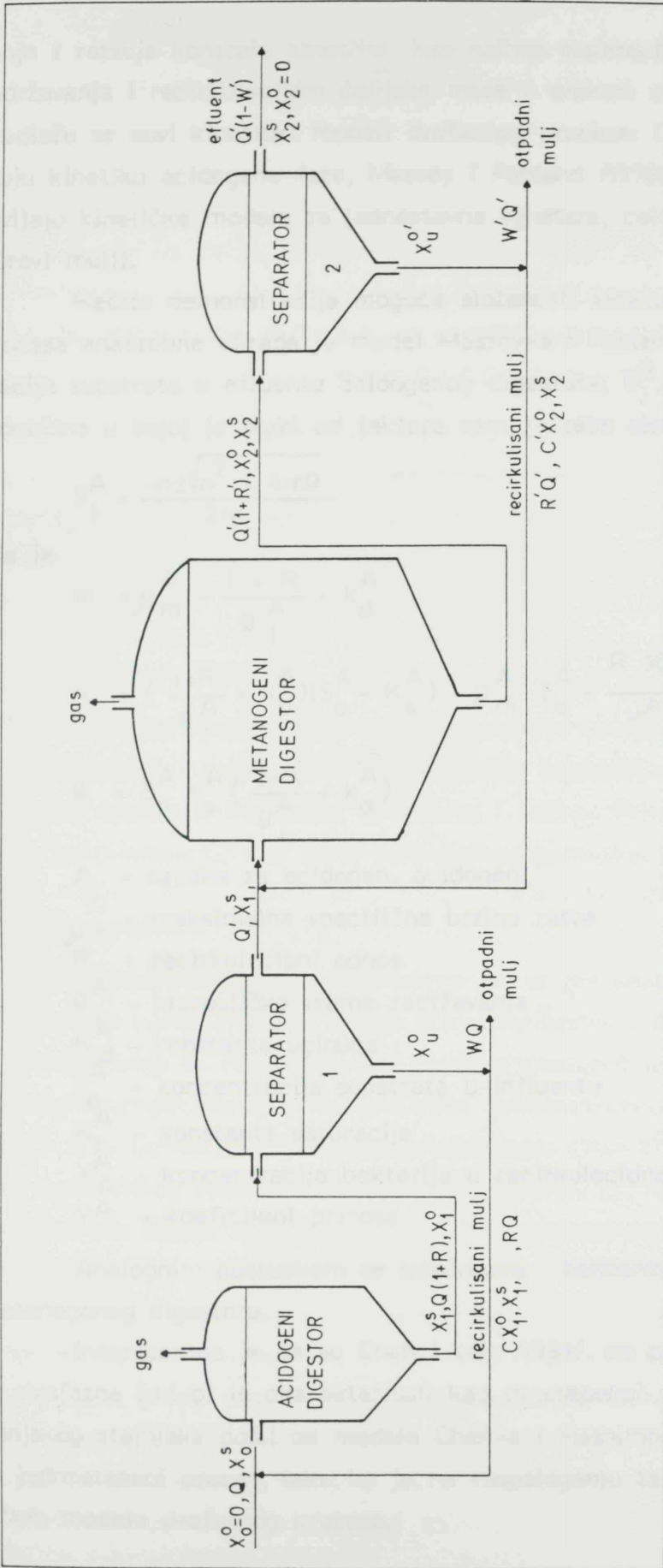
3.1. KINETIKA DVOFAZNOG PROCESA ANAEROBNOG PREČIŠĆAVANJA

Koncepcija dvofaznog procesa anaerobnog prečišćavanja zasniva se na različitoj brzini odvijanja dveju osnovnih faza metanskog vrenja, acidogeneze i metanogeneze, i činjenice da metanogeneza (kao najsporija) ograničava ukupnu brzinu procesa. Ideja da se proces anaerobnog prečišćavanja optimizuje tako što će se fizički (u odvojene digestore) razdvojiti faze acidogeneze i metanogeneze, i podesiti najpogodniji uslovi rada za svaku fazu ponaosob, javila se razmerno rano. Utvrđeno je, na jednostavnom i definisanom supstratu (glukozi), da se osnovni kinetički parametri za acidogenu i metanogenu fazu (acidogeni i metanogeni digester) mezofilnog anaerobnog procesa veoma razlikuju, i postavljeni su i prvi kinetički modeli dvofaznog procesa, kao što je model Pohland-a i Ghosh-a iz 1971. (slika 12 i 13).

KINETIČKI MODEL	
Acidogeni digester	Metanogeni digester
$k_A = \frac{1+R(1-C)}{\theta_{r_1}}$	$k_{Me} = \frac{1+R(1-C)}{\theta_{r_2}}$
$x_1^S = \frac{K_A [1+R(1-C)]}{\theta_{r_1} k_A^m - [1+R(1-C)]}$	$x_2^S = \frac{K_{Me} [1+R(1-C)]}{\theta_{r_2} k_{Me}^m - [1+R(1-C)]}$

Slika 12. Kinetički model dvofaznog procesa anaerobnog prečišćavanja Pohland-a i Ghosh-a /1971/
(Za objašnjenje oznaka videti tekst legende pod slikom 13)

Postavilo se pitanje načina razdvajanja acidogena i metanogena (treba ovde reći da smatramo da se u praksi (full scale plants), pri radu sa kompleksnim supstratima, teško može doći do potpunog razdvajanja faza i da, kada kažemo "acidogena" i "metanogena" faza, mislimo na digestore u kojima se pretežno nalaze acidogene i metanogene bakterije). Predlagane su razne tehnike: dijaliza, selektivna inhibicija, kontrola kinetike. Kasniji razvoj je nedvosmisleno krenuo putem etabli-



Slika 13. Šema dvofaznog procesa anaerobnog prečišćavanja Pohland-a i Ghosh-a /1971/

k_A - specifična brzina rasta acidogena, X_0^S - supstrat za acidogene u influentu acidogenog digestora, X_1^S - supstrat acidogena u influentu acidogenog digestora, X_1^0 - koncentracija mulja u influentu acidogenog digestora, X_0^0 - koncentracija mikroorganizama u influentu, Q - protok influenta u acidogeni digestor, R - frakcija Q recikulisana iz separatora 1 u acidogeni digestor, W - frakcija Q uklonjena sa otpadnim muljem, X_U^0 - koncentracija mulja u donjem toku separatora 1, $c = X_U^0/X_1^0$, θ - nominalno vreme zadržavanja u acidogenom digestoru, θ_{f2} - nominalno vreme zadržavanja u metanogenom digestoru, $Q=Q(1-W)$ - protok influenta u metanogeni digestor, K_{Me} - specifična brzina rasta metanogena, X_2^S - preostali supstrat iz metanogenog digestora, k_m - maksimalna specifična brzina rasta, K - konstanta saturacije: indeksi A i Me za k i K označavaju, redom, acidogene i metanogene; R', X_U^0, W', c, X_0^0 i X_2^0 za metanogeni digestor su definisani slično kao R, X_U^0, W, c, X_0^0 i X_1^0 za acidogeni digestor

ranja i razvoja kontrole kinetike kao načina separacije faza, regulacijom vremena zadržavanja i recirkulacijom ćelijske mase u svakom od digestora dvofaznog sistema. Predlažu se novi kinetički modeli dvofaznog procesa: Gosh i Pohland /1974/ razrađuju kinetiku acidogene faze, Massey i Pohland /1978/ i Ghosh i Klass /1978/ postavljaju kinetičke modele za jednostavne (glukoza, celuloza) i kompleksne supstrate (sirovi mulj).

Rečita demonstracija moguće složenosti kinetičke interpretacije dvofaznog procesa anaerobne obrade je model Massey-a i Pohland-a /1978/. Tako se koncentracija supstrata u efluentu acidogenog digestora, S_1^A , dobija kao rešenje kvadratne jednačine u kojoj je svaki od faktora sam za sebe složen izraz:

$$S_1^A = \frac{-n \pm \sqrt{n^2 - 4m\theta}}{2m}$$

gde je

$$m = \mu_m^A - \frac{1+R}{\theta_1^A} - k_d^A$$

$$n = \left(\frac{1+R}{\theta_1^A} + k_d^A \right) (S_0^A - K_s^A) - \mu_m^A \left(S_0^A + \frac{R X_R^A}{Y^A} \right)$$

$$\theta = S_0^A K_s^A \left(\frac{1+R}{\theta_1^A} + k_d^A \right)$$

A - oznaka za acidogen, acidogeni

μ_m^A - maksimalna specifična brzina rasta

R - recirkulacioni odnos

θ_1^A - hidrauličko vreme zadržavanja

k_d^A - konstanta uginuća

S_0^A - koncentracija supstrata u influentu

K_s^A - konstanta saturacije

X_R^A - koncentracija bakterija u recirkulacionom toku

Y^A - koeficijent prinosa

Analognim postupkom se izračunava i koncentracija supstrata u efluentu metanogenog digestora.

Interesantno je da su Cheh i sar. /1984/, na primer, u razmatranju kinetike dvofazne (mi bi je okarakterisali kao dvostepenu) anaerobne razgradnje tečnog svinjskog stajnjaka pošli od modela Chen-a i Hashimoto-a /1978, 1980/ razvijenih za jednostepeni proces, iako im je na raspolaganju tada već stajalo nekoliko kinetičkih modela dvofaznog procesa.

4. TEHNOLOGIJA ANAEROBNOG BIOLOŠKOG PREČIŠĆAVANJA

Tehnologija anaerobnog biološkog prečišćavanja je zasnovana na procesu metanskog vrenja, čije smo osnovne aspekte razmatrali u prethodnim poglavljima. Tehnologija obuhvata pouzdano vodjenje i kontrolu procesa, primeren tehnološki postupak, i odgovarajuće (tehničko) tehnološko rešenje; to ćemo razmotriti u ovom poglavlju.

4.1. KONTROLA PROCESA

Uspešno vodjenje i kontrola procesa je zasnovano na poznavanju bitnih parametara stanja i uslova rada mikrobiološke populacije, kao što su: radna temperatura, pH, nutrienti, inhibicije, toksikanti i slično. Poznavanje tih parametara neophodno je, u ostalom, i za izbor tehnološkog postupka.

4.1.1. Temperatura

Temperatura metanskog vrenja je, uz pH anaerobne sredine, sigurno najviše ispitivana karakteristika, i njen uticaj na brzinu i efikasnost anaerobnog procesa prečišćavanja se dobro zna. Svi moderni postupci anaerobnog prečišćavanja sa kontrolom temperature, tj. sa grejanim fermentorima, rade ili u mezofilnoj (30-40°C) ili u termofilnoj temperaturnoj oblasti (50-75°C). Poznate su, takodje, prednosti termofilnog rada: kraće vreme zadržavanja, tj. manji fermentor, bolje prečišćavanje, veća brzina nastajanja gasa, bolje obezvodnjavanje anaerobnog mulja, povećana inaktivacija patogenih mikroorganizama. Medjutim, korišćenje termofilne anaerobne razgradnje je delikatnije zbog veće potrebe u energiji za održavanje povišene temperature, i osetljivosti već i na veoma mala kolebanja radne temperature; dozvoljeni opseg iznosi svega +/-0,8°C /Garber 1982/ ili samo +/-0,3°C /Gosh i Klass, 1978/. Kontrolu temperature unutar tako malog opsega je veoma teško postići na uređajima industrijskih razmera. To su razlozi da najveći broj uređaja za anaerobno prečišćavanje radi u mezofilnoj oblasti.

4.1.2. pH vrednost

pH optimum acetogenih bakterija je oko 7 /Mc Inerney i Bryant, 1979/, metanogenih izmedju 6 i 8 /Zehnder i sar., 1982/, a acidogenih izmedju 5,5 i 6 /Zoetemeyer i sar., 1982/. Medjutim, metansko vrenje se sreće u iznenadjujuće velikom rasponu pH, od 3,1 (!) /Williams i Crawford, 1985/, do 9 /Clark i Speece, 1970/. Usvaja se da je normalan pH raspon metanizacije, kada se radi o jednostepenim procesima, izmedju 6 i 8. pH metanskog vrenja je rezultat interakcije puferskog sistema ugljendioksid-bikarbonati i isparljivih masnih kiselina i amonijaka. Zna se da je važno obezbediti dovoljan puferski kapacitet kako isparljive masne kiseline, glavni supstrat metanogeneze, ne bi snizile pH u fermentoru ispod vrednosti optimalnih za delovanje metanogenih bakterija.

4.1.3. Nutricione potrebe

Nutricione potrebe anaerobnog procesa prečišćavanja su male, u poredjenju sa aerobnim prečišćavanjem (oko 1/5 potreba aerobnog procesa) /Britz i sar., 1988/, a posledica su malog rasta bakterijske biomase. To je razlog da odnos makroelemenata (ugljenika, azota, fosfora, sumpora) u otpadnim vodama može da bude jako visok, računat kao odnos N i P prema ugljeniku, a da se anaerobno prečišćavanje normalno odvija. Navodi se da čak i odnos C/N/P = 700/5/1 zadovoljava potrebe metanskog vrenja /Bories, 1986/; a ako se zna da su minimalno potrebne količine azota 3 mM /Britz i sar., 1988/, fosfora 10 μ M /Archer, 1985/ i sumpora 1-5 μ M/Scherer i Sahm, 1981/, jasno je da će malo kojoj otpadnoj vodi prilikom prečišćavanja biti potreban dodatak ovih nutrienata. Potrebe za različitim metalima (Fe, Co, Mo) su veoma male, sem donekle većih za niklom koji ulazi u sastav F430, hidrogenaze i ugljenmonoksid-hidrogenaze /Murray i Zinder, 1985/, i zadovoljavaju se bez problema. Takodje se tzv. organski nutrienti, aminokiseline i vitamini, u opštem slučaju nalaze u dovoljnim količinama za normalan metabolizam /Whitman i sar., 1987/.

4.1.4. Inhibicije

Postojanje inhibicija metanskog vrenja i inhibitora u otpadnim vodama može odlučujuće da utiče na uspešnost, i na samu mogućnost primene, anaerobnog procesa prečišćavanja; odnosno, uspešna kontrola inhibicija može da veoma proširi polje primene ovakvog načina prečišćavanja. To je dovoljan razlog da se, u okviru ovih razmatranja, inhibitorima posveti nešto veća pažnja.

Akceptori elektrona, kao što su sulfati i nitrati, inhibiraju metanogenezu.

Mehanizam inhibicije sulfatima biće objašnjen u sklopu razmatranja rezultata sopstvenih eksperimenata. Napomenimo samo da se, za razliku od sulfata, nitrati redje nalaze u velikim koncentracijama u otpadnim vodama.

Isparljive masne kiseline. Amonijak. Isparljive masne kiseline (formiat, acetat, butirrat, propionat) su glavni metanogeni supstrati. Njihova akumulacija, izazvana poremećajem procesa metanskog vrenja bilo koje vrste, posledica je činjenice da je, u opštem slučaju, metanogeneza faza koja ograničava ukupnu brzinu procesa.

Pri tome je toksična nejonizovana frakcija kiselina jer lakše prodire u ćeliju /Petroff, 1983/, a do toga dolazi na nižim pH, s obzirom da se radi o slabim kiselinama. Prema tome, i pH i ukupna koncentracija kiselina je važna kod utvrđivanja ove vrste inhibicija, a kao prag inhibicije (nezavisno od pH) navodi se koncentracija od oko 30 mg/l kao sirćetna kiselina /Anderson i sar., 1982/, ali i manje - 0,12 M acetata /Yang i Okos, 1987/. Na vrednostima pH dobro vodjenog procesa metanskog vrenja, koje su obično 7-8, retko dolazi do inhibicije isparljivim masnim kiselinama, tako da je povećanje koncentracije isparljivih masnih kiselina obično posledica, a ne uzrok inhibicije metanogeneze.

U anaerobnim uslovima se organski azot redukuje do amonijaka. U malim koncentracijama esencijalan, amonijak u velikim koncentracijama uzrokuje inhibiciju metanogena, kao najosetljivije grupe bakterija u procesu metanskog vrenja. Inhibitorno dejstvo potiče od slobodnog amonijaka (na pH 7 od ukupne koncentracije amonijaka samo je 1% slobodni amonijak, na pH 8 oko 10%), tako da će inhibitorna koncentracija amonijaka zavisiti od pH. Navodi se kao prag inhibicije koncentracija amonijaka od 700 mg/l /Koster i Lettinga, 1984/; a najmanja inhibitorna koncentracija slobodnog amonijaka, nezavisno od pH, da je 80 mg/l /Santhanthan, 1981/. Inhibitorno delovanje amonijaka zavisi, sem od pH i od temperature /Koster i Koomen, 1988/. Toksične koncentracije amonijaka iznose 1900-2000 mg/l /Koster, 1986/. Medjutim, adaptacijom metanogenog mulja na povišene koncentracije amonijaka može se ostvariti uspešna metanogeneza pri daleko većim koncentracijama amonijaka: 4000 mg/l /Ripley i sar., 1985/, 6000 mg/l /Perkin i Miller, 1983/ ili čak na 7800 mg/l /De Baere i sar., 1984/.

Alkalni i zemnoalkalni metali. Teški metali. Male koncentracije metala stimulatивно utiču na metabolizam bakterija metanskog vrenja. Čak i tako toksični metali kao što su olovo i živa imaju stimulatívni efekat na veoma malim koncentracijama. Metali mogu da imaju inhibitorno i toksično dejstvo, ako su u dovoljno velikoj koncentraciji. U opštem slučaju toksičnost raste sa porastom valence i atomske mase metala. Alkalni i zemnoalkalni metali, kao laki metali, imaju in-

hibitorno, i toksično, dejstvo tek u velikim koncentracijama, za kalijum čak oko 12000 mg/l, a redosled po rastućoj inhibiciji je Na, K, Ca, Mg, /Kugelman i Mc Carty, 1965/. U otpadnim vodama se tolike koncentracije alkalnih i zemnoalkalnih metala retko dostižu, a aklimatizacijom mikroflora se može postići normalno odvijanje procesa metanskog vrenja i pri relativno velikim koncentracijama tih metala.

Toksičnost teških metala je nesporna. Razlikuju se samo procene toksičnih koncentracija i redosled teških metala po toksičnosti, na primer: po Hayes-u i Theis-u /1978/ je $Ni > Cu > Pb > Cr > Zn$, a po Matsumoto-u /1978/ je $Ni > Cd > Zn > Cu > Cr$. Povećanu rezistentnost prema niklu potvrđuju Jarrell i Saulnier /1987/, a prema hromu Fradkin i Kremer /1981/ i Matsumoto i Noike /1979/. Obično se navodi da se inhibicija teškim metalima može kontrolisati dodatkom sulfida ili prekursora sulfida, pošto dolazi do stvaranja teško rastvornih sulfida teških metala koji su daleko manje toksični, mada se tvrdi da sulfidni joni kontrolišu rastvorljivost nikla, ali ne i svih drugih teških metala, a da karbonatni joni kontrolišu cink, i verovatno, kadmijum i olovo, dok hidroksilni joni izgleda kontrolišu rastvorljivost bakra /Hao, 1979/. Interesantan je način suzbijanja inhibicije teškim metalima sa sintetičkim alumosilikatom Zeolitom /Roland i Schmid, 1978/. U opštem slučaju, dakle, smanjenje toksičnosti teških metala se može postići dodatkom odgovarajućeg anjona za taloženje, i radom na maksimalno mogućem pH pošto je većina hidroksida teških metala veoma malo rastvorna /Price i Cheremisinoff, 1981a/. Ali se zatim otvara drugi problem, nemogućnost odlaganja anaerobnog mulja na poljoprivredno zemljište zbog velikog sadržaja teških metala, koji se mora rešavati posebnim metodama, hemijskim ili biološkim /Tyagi i Couillard, 1987/.

Toksične organske materije su medju najtežim zagadivačima životne sredine i predstavljaju ogroman rizik za ljudsko zdravlje. Biološka razgradnja takvih materija, a naročito anaerobna razgradnja (kada se ne stvaraju potencijalno veoma opasni aerosoli kao kod aerobne razgradnje, a nastaje mali višak anaerobnog aktivnog mulja koga treba dalje obradivati) je, zato, od izuzetnog značaja.

Najviše je, čini se, uradjeno na uklanjanju fenola i fenolnih jedinjenja, mahom iz otpadnih voda od prerade (gasifikacije) uglja. Utvrđeni su intenziteti inhibicije u zavisnosti od koncentracije i vrste fenolnih jedinjenja /Fedorak i Hrudey, 1984/, redosled po razgradljivosti /Fedorak i Hrudey, 1986/, potrebe za nutrientima /Fedorak i Hrudey, 1986a/. Aklimatizacijom mikrobialne zajednice omogućava se daleko bolja razgradnja fenolnih jedinjenja /Young i Rivera, 1985/, kao i cijanida koga sadrže neke od fenolnih otpadnih voda /Yang i Speece, 1985; Fedorak i sar.,

1986b/. Aklimatizacija se pospešuje dugim vremenima zadržavanja ćelija /Parkin i sar., 1982, 1983; van den Heuel i Zoetemeyer, 1982/. U prečišćavanju fenolnih otpadnih voda naročito efikasnim su se pokazali postupci sa granulisanim biološki aktivnim ugljem /Wang i sar., 1986; Kim i sar., 1986; Fox i sar., 1988/.

Halogenovana, najčešće hlorovana, organska jedinjenja spadaju medju najopasnije supstance: zna se za jedan broj njih da su kancerogeni. Saopštava se o uspešnoj anaerobnoj razgradnji halogenovanih alifatičnih ugljovodonika, na primer: dibrometana /Bouwer i Mc Carty, 1985/, tetrahloretilena /Vogel i Mc Carty, 1985/, dibrometilena, dihloretana /Belay i Daniels, 1987/, perhloretena /Fathepure i sar., 1987/, dihlormetana trihloretana /Vargas i Ahlert, 1987/, formaldehida /Bhattacharya i Parkin, 1988/, hloroforma /Vargas i sar., 1987a/, itd.; i hlorovanih aromatičnih ugljovodonika /Grbić-Galić i Young, 1985; Hakulinen i sar., 1985; Field i Lettinga 1987; Dolfing i Tiedje, 1987; Berry i sar., 1987; Grbić-Galić i Vogel, 1987; Krumme i Boyd, 1988/. Aklimatizacijom aktivnog anaerobnog mulja postižu se daleko bolji rezultati u razgradnji halogenovanih organskih jedinjenja, na primer, aklimatizovane kulture mogu da metabolišu 25 puta veću koncentraciju pentahlorfenola, veoma raširenog pesticida /Guthrie i sar., 1984/, ili tridesetostruko veću koncentraciju hloroforma /Yang i Speece, 1986/.

U opštem slučaju, može se reći da je inhibitorni uticaj toksičnih organskih jedinjenja povezan sa njihovom rastvorljivošću, biodegradibilnošću i adsorpcionim svojstvima /Jonson i Young, 1983/.

Šire gledano, u toksične organske materije za bakterije metanskog vrenja možemo da uvrstimo i deterdžente, pa i antibiotike. Ima malo podataka o anaerobnoj razgradnji površinski aktivnih materija, osnovnih sastojaka deterdženata, i uglavnom ograničenih na razgradnju nejonskih površinski aktivnih materija, kao što su, u ekonomskom pogledu najvažniji, alkiletoksilati /Steber i Wierich, 1987/. Utvrđeno je da se veoma razlikuje biodegradabilnost različitih tipova površinski aktivnih materija, i da anjonske površinski aktivne materije mogu da veoma negativno utiču na razgradnju nejonskih, koje se, naročito alkiletoksilati, relativno lako razgradjuju u anaerobnim uslovima /Wagener i Schink, 1987/. Podaci o uticaju antibiotika potvrđuju rašireno shvatanje da se proces anaerobnog prečišćavanja brzo adaptira na antibiotike u otpadnih vodama /Varel i Hashimoto, 1982; Wildenauer i sar., 1984; Jarrell i Hamilton, 1985/.

4.1.5. Parametri funkcionisanja anaerobnog fermentora

Naveli smo bitne i najšire prihvaćene i najčešće korišćene parametre stanja i uslova rada mikrobiološke populacije, na kojima se zasniva uspešno vodjenje

i kontrola procesa anaerobnog prečišćavanja. Moglo bi se govoriti i o redoks-potencijalu, alkalitetu, specifičnom koenzimu metanogeneze (F420) i koncentraciji vodonika u biogasu, kao o parametrima za kontrolu procesa metanskog vrenja, no oni (još) nisu, sem donekle alkaliteta, šire zastupljeni u praksi. Postoji, međutim, ceo set parametara za kontrolu rada anaerobnog fermentora, a koji ovde nisu razmatrani. To su: organsko i zapreminsko opterećenje, hidrauličko vreme zadržavanja i vreme zadržavanja anaerobnog mulja, efikasnost prečišćavanja, prinos i kvalitet (sastav) proizvedenog biogasa isl. Ti parametri nisu ovde razmatrani zato što se o njima ne može govoriti "u principu", u opštem slučaju, jer su najdirektnije vezani za izabrani način, postupak rada. Iz tog razloga o njima će biti više reči i u odeljku posvećenom tehnološkim postupcima, i u sklopu razmatranja rezultata sopstvenih oglada.

4.2. OTPADNE VODE

Materijali koji se anaerobno prečišćavaju mogu da se podele na (i) otpadne vode i muljeve, i (ii) čvrste materijale (komunalno smeće, energetska bilja, otpaci agroindustrije i industrijske proizvodnje). Pošto je tema ovog rada anaerobno prečišćavanje otpadnih voda, i to tzv. jako opterećenih (koncentrovanih, jako zagađenih) otpadnih voda, zadržaćemo se samo na karakterizaciji otpadnih voda.

Čvrste i opšteprihvaćene podele otpadnih voda nema. Sve otpadne vode, možemo, recimo, da podelimo na (i) komunalne, (ii) agroindustrijske, i (iii) industrijske. Obično se uz otpadne vode razmatraju i muljevi, što se može prihvatiti kada su u pitanju tzv. retki muljevi (koji su po konzistenciji slični tečnom stajnjaku), ali ne i kada se radi o ugušćenim muljevima. Kako svi seriozno izvedeni uređaji za prečišćavanje po pravilu obuhvataju i ugušćivanje muljeva, smatramo da anaerobnu obradu muljeva treba posmatrati zasebno.

Drugi bitan kriterijum podele otpadnih voda je po zagadjenju, tj. po količini organskih materija u vodi. Otpadne vode možemo podeliti na (i) slabo zagađene, razblažene, (ii) srednje opterećene, zagadjene, i (iii) jako zagadjene, jako opterećene; a katkad se dele samo na slabo i na jako zagadjene. Podele su uslovne, pošto u ovom pogledu vlada veliko nesaglasje u stručnoj literaturi. Opterećenje, zagadjenost, se obično izražava preko HPK, i moglo bi se reći da razblažene otpadne vode imaju HPK do 1000 ili 2000 mg/l, a jako opterećene otpadne vode preko 20000 ili preko 30000 mg/l. Karakterišu se, mada redje, kao slabo zagadjene i otpadne vode sa HPK 3000 - 4000 mg/l, a često se otpadne vode sa HPK preko 7000 - 8000 mg/l već smatraju zagadjenim ili jako zagadjenim. Nesaglasju dopri-

nosi i često i činjenica da se uz količinu organske materije obično vezuje i njena biorazgradljivost. Tako, na primer, lakše je prečistiti otpadne vode agroindustrije i sa velikim HPK, nego otpadne vode, od recimo, gasifikacije uglja sa daleko manjim HPK, ali sa velikim koncentracijama fenolnih jedinjenja koja su poznati biocidi.

Komunalne otpadne vode, spadaju, po pravilu, u razblažene otpadne vode. Kompleksnog su sastava i lako razgradljive. S obzirom na malu količinu organske materije, što zahteva veoma velika hidraulička opterećenja, i na velike ili enormno velike protoke, komunalne otpadne vode se ne smatraju pogodnim za anaerobnu obradu iz ekonomskih razloga.

Agroindustrijske otpadne vode. Pod otpadnim vodama agroindustrije podrazumevamo otpadne vode stočarstva (u prvom redu tečni svinjski i govedji stajnjak), prehrambene i klasičnih fermentacionih industrija (proizvodnja piva, vina, alkohola, kvasca). Te su otpadne vode veoma heterogene po sastavu, koncentraciji organskih i neorganskih sastojaka, sadržaju suspendovanih čestica, temperaturi, količini i dinamici ispuštanja, itd. Tabela 7 samo donekle ilustruje tu raznolikost. Otpadne vode iz ove grupe su najpogodnije za anaerobnu obradu - postupci anaerobnog prečišćavanja se najčešće i primenjuju upravo za otpadne vode agroindustrije.

Industrijske otpadne vode. Pod industrijskim otpadnim vodama podrazumevamo, naravno, otpadne vode onih industrija koje sadrže biorazgradljive organske sastojke (petrohemijska industrija, prerada nafte, uglja i drveta, proizvodnja raznih organskih supstanci itd). Industrijske otpadne vode spadaju većinom u kategoriju zagadjenih ili jako zagadjenih otpadnih voda. Karakteriše ih, najčešće, prisustvo teško razgradljivih organskih sastojaka, a često i toksičnih supstanci. Istraživanjima usmerenim na utvrđivanje mogućnosti, i na razradu postupaka, anaerobnog prečišćavanja ovakvih otpadnih voda veoma se proširuje polje primene procesa anaerobnog prečišćavanja.

4.3. TEHNOLOŠKI POSTUPCI

Zadržaćemo se samo na prikazu tehnoloških postupaka prečišćavanja otpadnih voda i muljeva. Svako se postrojenje za anaerobno prečišćavanje sastoji, u principu, od suda za prihvatanje i egalizaciju otpadne vode, fermentora (digestora) i suda za prihvatanje prečišćene otpadne vode; uz pripadajuću opremu: izmenjivači toplote, pumpe, mešalice, ventili, rezervoar za biogas, uređjaji za vodjenje i kontrolu procesa, isl. Najveće, a često i jedine razlike izmedju postojećih tehnoloških postupaka su u tipu i izvedbi digestora, tj. izvedba digestora je najbitnija karakteristika ne-

Tabela 7. Nekoliko primera za otpadne vode agroindustrije

Parametar	Vrsta, poreklo otpadne vode									
	Feces koka nosilija	Tečni stajnjak	Tečni govedji stajnjak	Prerada pasulja	Proizvodnja sira	Deprotein. surutka	Prerada lucerke	Proizvodnja piva	Melasna džibra (š.repa)	Proizvodnja kvasca (melasa)
Ukupna suva materija, g/l	80,6	68,8	73,8	9,0	-	53,0	-	-	78,5	-
Organska suva materija, % od SM	67,27	82,7	91,6	83,3	-	-	-	-	75,0	-
Suspendovani sastojci, g/l	65,0	-	6,2	1,0	0,59	-	1,35	0,66	5,1	-
Organska SM sus. sastojaka, % od SM	45,6	-	-	11,1	0,49*	-	1,25*	0,22*	-	-
Ukupni HPK, mg/l	82000	73800	68100	9500	1906	59000	34500	2000	77000	36883
HPK rastvorenog dela, mg/l	-	-	-	8000	1410	-	31500	1000	-	36640
BPK ₅	-	-	-	-	1088	-	-	-	35700	25225
Ukupni azot (Kjeldahl), g/l	6,16	3,86	2,91	0,35	0,078	0,80	0,90	0,030	1,78	2,45
Fosfor, g/l	2,44	1,28	0,52	0,09	0,063	0,40	0,14	0,010	0,168	0,160
Kalijum, g/l	1,93	1,56	0,83	0,65	0,043	-	-	-	10,73	-
Celuloza, g/l	8,56	7,06	8,56	-	-	-	-	-	-	-
Lignin, g/l	3,74	2,54	2,36	-	-	-	-	-	-	-
Sulfat, mg/l	-	-	-	16	15	-	-	75	4360	3380
Izvor podataka	Aubart i Fauchille 1983	Iannotti i sar. 1979	Hashimoto 1981	van den Berg. i sar. 1980	Samson i sar. 1984	Canovas-Diaz i Howell 1987	Vicenti i sar. 1985	Rosenwinkel i Seyfried 1980	Sheehan i Greenfield 1980	Rüffer i sar. 1986

*g/l

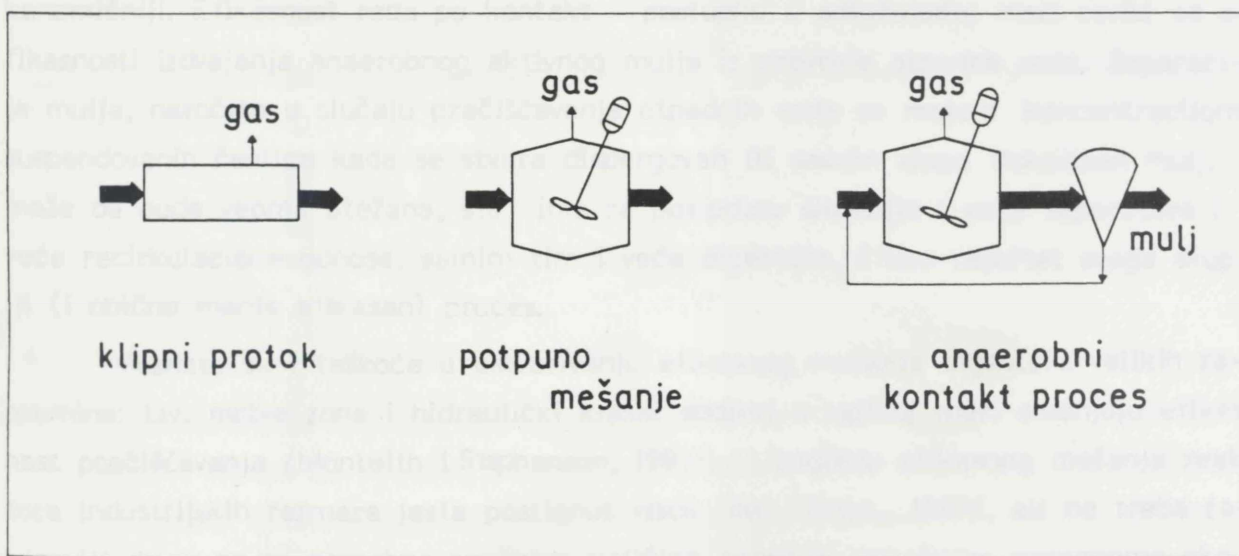
*g/l

kog postupka. Prema tome, razmatranje tehnoloških postupaka anaerobnog prečišćavanja svešćemo na razmatranje tipova digestora. Od više mogućih, odlučili smo se na podelu na tzv. digestore prve i digestore druge generacije.

4.3.1. Digestori prve generacije

4.3.1.1. Digestor sa klipnim tokom

Pojednostavljene šeme digestora prve generacije date su na slici 10. Najjednostavniji po izvedbi je digestor sa klipnim tokom (plug-flow) koji je pogodan za obradu tečnih stajnjaka sa velikom koncentracijom organske materije i suspendovanih čestica. Zbog jednostavne konstrukcije, lakog održavanja i nadzora, i samim tim jeftinog, pogodan je za male kapacitete. Obično se pravi od priručnog materijala, ukopan u zemlji zbog manjih građevinskih troškova i bolje termoizolacije, jer u pravilu radi na ambijentalnim temperaturama. Tog tipa je najveći broj malih digestora u ruralnim oblastima Kine i Indije /Anon.; Taiganides/. Karakterišu ga mala hidraulička i organska opterećenja i relativno slab efekat prečišćavanja, jednom rečju mala efikasnost, mada novija istraživanja tvrde i suprotno /Hayes i sar., 1979/.



Slika 14. Pojednostavljene šeme digestora prve generacije

4.3.1.2. Anaerobni reaktor sa potpunim mešanjem

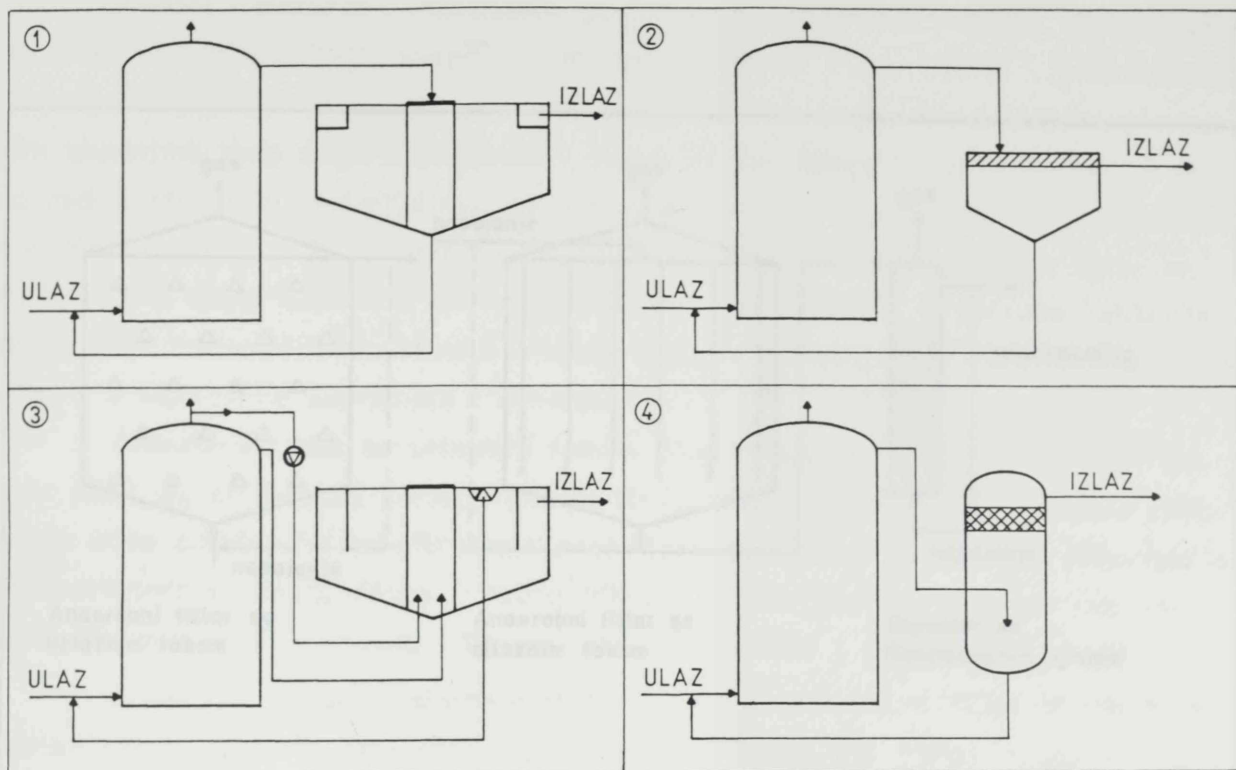
Najzastupljeniji je digestor sa potpunim mešanjem (CSTR - Completely Stirred Tank Reactor), bez recirkulacije, svojevremeno razvijen za anaerobnu obradu primarnog (sirovog) i sekundarnog (aerobnog aktivnog) komunalnog mulja, a zatim

primenjen za prečišćavanje tečnih stajnjaka. Zbog male brzine rasta metanogena, efikasno prečišćavanje se moglo ostvariti samo kod dugih vremena zadržavanja, 20 i više dana, što je kao posledicu imalo veoma velike, investiciono skupe reaktore /Kirsch i Sykes, 1971/. Medjutim, treba istaći da je za anaerobnu obradu muljeva i tečnih stajnjaka sa velikom koncentracijom suspendovanih čestica ovaj postupak, po svoj prilici, i dalje najpogodniji.

4.3.1.3. Anaerobni kontakt postupak

Ograničenja reaktora sa potpunim mešanjem u pogledu vremena zadržavanja, prilikom obrade otpadnih voda sa povećanom koncentracijom suspendovanih čestica, prevladava se tzv. anaerobnim kontakt - postupkom, odnosno kombinacijom digestora sa potpunim mešanjem, i uređaja za separaciju flokulisane aktivne mikrobne biomase (anaerobnog aktivnog mulja) od prevrele otpadne vode i vraćanja mulja u digester. Separator je najčešće izveden kao gravitacioni taložnik, ali se koriste i druga rešenja, slika 15. Ovim se ostvaruje duže vreme zadržavanja aktivne mikroflora od hidrauličkog vremena zadržavanja (HVZ), čime se postiže veća efikasnost prečišćavanja za kraće HVZ, tj. postrojenje za prečišćavanje može biti manje i rad ekonomičniji. Efikasnost rada po kontakt - postupku u odlučujućoj meri zavisi od efikasnosti izdvajanja anaerobnog aktivnog mulja iz prevrele otpadne vode. Separacija mulja, naročito u slučaju prečišćavanja otpadnih voda sa malom koncentracijom suspendovanih čestica kada se stvara dispergovan ili sasvim slabo flokulisan mulj, može da bude veoma otežana, što ima za posledicu složenije i veće separatore i veće recirkulacione odnose, samim tim i veće digestore, i kao rezultat svega skuplji (i obično manje efikasan) proces.

Poznate su i teškoće u ostvarivanju efikasnog mešanja digestora velikih zapremina: tzv. mrtve zone i hidraulički kratki spojevi u velikoj meri smanjuju efikasnost prečišćavanja /Monteith i Stephenson, 1981/. U pogledu efikasnog mešanja reaktora industrijskih razmera jeste postignut visok nivo /Anon., 1987/, ali ne treba zaboraviti da je za to potrebna značajna količina energije, po nekim procenama oko 25% od energije koju sadrži proizvedeni metan /James i Wiles, 1980/.



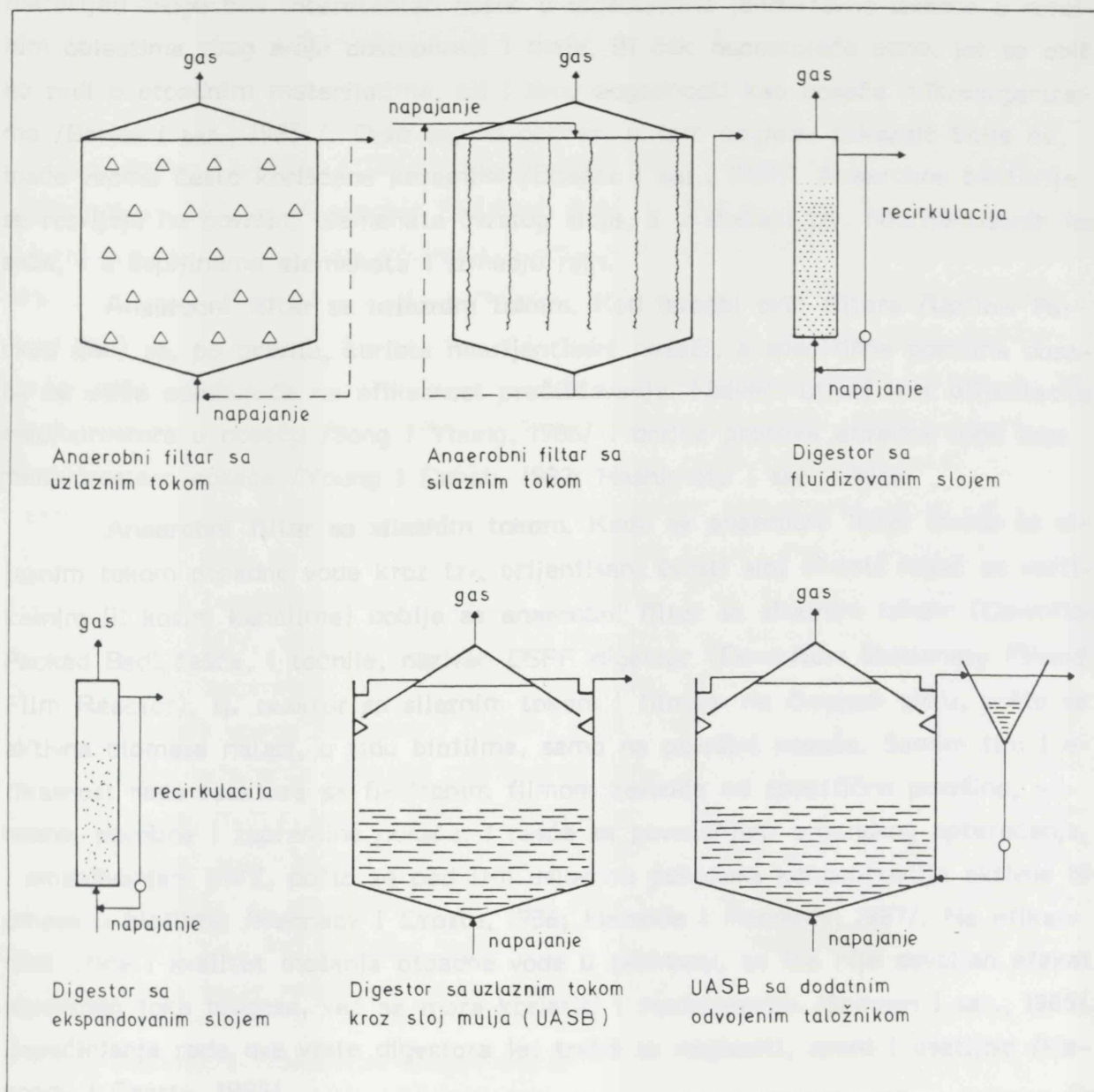
Slika 15. Načini odvajanja anaerobnog aktivnog mulja iz prevrele tečnosti /Neul, 1984/

1. Sedimentacija (flokulacija)
2. Sedimentacija (lamelarni taložnik)
3. Flotacija
4. Filtracija (filtar sa lebdećim filtracionim slojem)

4.3.2. Anaerobni reaktori druge generacije

Pooštavanje kontrole zagađenja okoline i porast cena energije ranih sedamdesetih, veoma su povećali interes za korišćenje anaerobnog procesa prečišćavanja u obradi široke lepeze otpadnih voda. Anaerobni postupci tzv. prve generacije nisu zadovoljavali u obradi slabo i jako opterećenih voda sa malo, ili bez suspendovanih materija (kakva je većina industrijskih otpadnih voda, i komunalne otpadne vode). To je dovelo do razvoja niza novih digestora, odnosno postupaka, tzv. druge generacije, pogodnih za obradu upravo takvih otpadnih voda. Opšta je odlika ovih digestora da je postignuto veoma dugo vreme zadržavanja, samim tim i velike koncentracije aktivne biomase unutar digestora, različitim tehnikama koje se zasnivaju na osobini bakterija da se prilepe na čvrste površine. Pojednostavljene šeme

digestora druge generacije date su na slici 16.



Slika 16. Pojednostavljene šeme digestora druge generacije

4.3.2.1. Anaerobni filter

Potreba da se postigne stabilno i dugo vreme zadržavanja aktivne bakterijske biomase pri velikim hidrauličkim opterećenjima, koja nastaju prilikom obrade razblaženih ili srednje zagadjenih otpadnih voda, dovela je do razvoja postupka, digestora, sa imobilizovanom mikrobnom biomasom na nepokretnom čvrstom inertnom

nosaču, čvrstom sloju, do tzv. anaerobnog filtra. Kao nosači se koriste najraznovidniji prirodni i sintetički materijali: grnčarska glina, granit, školjke, koralni, staklo, aluminijumoksid, PVC, poliestar, poliuretan /Nishio i sar., 1985/. Lignocelulozni materijali mogu biti interesantan nosač u digektorima jednostavne izvedbe u ruralnim oblastima zbog svoje dostupnosti i male, ili čak nepostojeće cene, jer se obično radi o otpadnim materijalima, ali i zbog pogodnosti kao nosača mikroorganizama /Bories i sar., 1985 /. Drvo se, na primer, u tom pogledu pokazalo bolje od, inače veoma često korišćene keramike /Bhadra i sar., 1987/. Anaerobne bakterije se razvijaju na površini elemenata čvrstog sloja, a u slučaju tzv. neorijentisanih nosača, i u šupljinama elemenata i između njih.

Anaerobni filter sa uzlaznim tokom. Kod izvedbi ovih filtera (**Upflow Packed Bed**) se, po pravilu, koriste neorijentisani nosači, a specifična površina nosača ne utiče odlučujuće na efikasnost prečišćavanja. Najveći uticaj ima orijentacija medjuprostora u nosaču /Song i Young, 1986/ i brzina protoka otpadne vode kroz medjuprostore nosača /Young i Dahab, 1982; Hashimoto i sar., 1986/.

Anaerobni filter sa silaznim tokom. Kada se anaerobni filter izvede sa silaznim tokom otpadne vode kroz tzv. orijentisani čvrsti sloj (čvrsti nosač sa vertikalnim ili kosim kanalima) dobija se anaerobni filter sa silaznim tokom (**Downflow Packed Bed**), češće, i tačnije, nazivan **DSFF digektor** (**Downflow Stationary Fixed Film Reactor**), tj. reaktor sa silaznim tokom i filmom na čvrstom sloju, pošto se aktivna biomasa nalazi, u vidu biofilma, samo na površini nosača. Samim tim i efikasnost rada reaktora sa fiksiranim filmom zavisice od specifične površine, odnosno, površine i zapremine nosača, i rašice sa povećanjem organskog opterećenja, i smanjivanjem HVZ, pošto se pod tim uslovima povećava koncentracija aktivne biomase u biofilmu /Kennedy i Droste, 1986; Hamoda i Kennedy, 1987/. Na efikasnost utiče i kvalitet mešanja otpadne vode u reaktoru, za šta nije dovoljan efekat suprotnog toka biogasa, već se mora koristiti i recirkulacija /Samson i sar., 1985/. Započinjanje rada ove vrste digestora je, treba to naglasiti, sporo i osetljivo /Kennedy i Droste, 1985/.

Anaerobni biodisk. U grupu anaerobnih filtera može da se uvrsti i anaerobni biodisk (**AnRBC - Anaerobic Rotating Biological Contactor**), čija je koncepcija zasnovana na poznatim (aerobnim) biodisk uređajima /Tait i Friedman, 1980; Laquidara i sar., 1986/.

Anaerobni filteri su, zbog jednostavnosti konstrukcije, elastičnosti u radu i prilagodljivosti za relativno širok opseg kvaliteta otpadnih voda, verovatno najrasprostranjeniji tip digestora druge generacije.

4.3.2.2. Digestori sa ekspanovanim i/ili fluidizovanim slojem

Potreba da se prevladaju glavna ograničenja anaerobnog filtra: pojave zapušavanja međuprostora i kanala u nepokretnom sloju sa anaerobnim muljem, i difuziona ograničenja u debljem biofilmu na nepokretnom sloju zbog, ipak, ograničene specifične površine nosača, dovela je do razvoja novog postupka sa nosačem male granulacije u ekspanovanom ili fluidizovanom sloju, do **digestora sa ekspanovanim slojem** (AAFEB - Anaerobic Attached Film Ekspanded Bed) ili **fluidizovanim slojem** (AFB - Anaerobic Fluidized Bed). U slučaju ekspanovanog sloja se uzlazne brzine otpadne vode podešavaju tako da se zapremina sloja uveća za 10 - 20%, a prilikom fluidizovanja se zapremina sloja uvećava za 100% i više /Jewell i sar., 1981/. U kasnijoj literaturi se i sloj ekspanovan za 10-30% naziva fluidizovanim /Bull i sar., 1984; Stronach i sar., 1987/. Kao nosač biomase koriste se, da bi se olakšalo fluidizovanje, ili laki materijali: aluminijumoksid, polivinilhlorid, jonoizmenjivačka smola; ili sitne i vrlo sitne čestice težih materijala: aktivnog uglja i peska. Velika specifična površina nosača omogućava nakupljanje velike koncentracije bakterija, tako da se razblažene otpadne vode mogu uspešno obradivati i na nižim i niskim temperaturama, 10-20°C na primer /Switzenbaum i Jewell, 1980; Jewell i sar., 1981/. Karakteristično je za digestore sa fluidizovanim slojem da rade sa velikim organskim opterećenjima, ali preko određene granice opterećenja efikasnost naglo opada /Boening i Larsen, 1982; Chen i sar., 1985/, u prvom redu kao posledica skraćenja vremena zadržavanja bakterija /Chen i sar., 1985a/; difuzioni otpori su, naime, veoma mali /Toldrà i sar., 1986/. I pored povoljnih performansi u obradi razblaženih i srednje opterećenih otpadnih voda, digestori sa fluidizovanim slojem su uglavnom za sada na laboratorijskom i poluindustrijskom nivou, uglavnom zato što se teško kontrolišu u radu, a i problematično im je ponovo startanje posle namernog zaustavljanja ili kvarova.

4.3.2.3. Anaerobni reaktor sa slojem mulja

Dobre taložne karakteristike anaerobnog mulja iskorišćene su za koncipiranje **digestora sa slojem mulja** (UASB - Upflow Anaerobic Sludge Blanket) u kome je nakupljanje mulja ostvareno ugradjenim separatorom (unutrašnjim taložnikom) na vrhu digestora, u kome se razdvajaju gas, otpadna voda i mulj koji se zadržava u digestoru i tone ka dnu. U nekim slučajevima spontano nastaje granulirani mulj (čime se znatno povećava vreme zadržavanja) za šta su pogodne otpadne vode koje sadrže organske kiseline /Brummeler i sar., 1985/, a granulisanju, navodno, doprinosi i upotreba flokulanata /Barford i sar., 1986/. Za uspešno funkcionisanje digestora sa slojem mulja industrijskih razmera od odlučujuće je važnosti dinamika strujanja

i raspodela mulja u digestoru /Heertjes i van der Meer, 1978; Bolle i sar., 1986/. Peletizacijom i efikasnom separacijom mulja u unutrašnjem taložniku /van der Meer i de Vletter, 1982/, postižu se velika organska opterećenja. UASB digestor je poznat kao najpogodniji od digestora druge generacije za obradu koncentrovanih otpadnih voda. U slučaju velikih hidrauličnih opterećenja, velika koncentracija mulja u digestoru se može održati dodatkom spoljašnjeg taložnika sa recirkulacijom (slika 16), ili kombinovanjem digestora sa slojem mulja i anaerobnog filtra ugrađenog u gornju trećinu digestora, koji zadržava anaerobni mulj, čime se dobija tzv. UBF (Upflow Sludge Blanket Filter) digestor, ili **hibridni digestor** /Guiot i sar., 1984; Guiot i van den Berg, 1985; Samson i Guiot, 1985a/.

4.3.3. Višestepeni postupci. Dvofazni postupci

Otpadne vode i muljevi veoma heterogeni po razgradljivosti svojih sastojaka, čvrsti otpaci i koncentrovane otpadne vode, se sporo i teško prečišćavaju jednostepenim postupcima; pogotovo za obradu otpadnih voda sa velikom koncentracijom suspendovanih materija nisu pogodni postupci druge generacije. Efikasna anaerobna obrada takvih otpadnih tokova je glavni razlog za uvođenje višestepenih (u pravilu dvostepenih) postupaka anaerobnog prečišćavanja, odnosno rad sa dva ili više serijski vezanih digestora. Sreću se različite konfiguracije dvostepenih postupaka, u zavisnosti od karaktera otpadnog toka i koncentracije organske materije. Obično je drugi stepen anaerobni filter /Colleran i sar., 1982; Girard i sar., 1986/, zbog poznatih svojih dobrih radnih karakteristika.

Pošto je metansko vrenje u osnovi "dvofazni" proces, rano se javila ideja da se dvostepeni postupak, obično pogodnom kontrolom kinetike, prevede u dvofazni postupak: u prvom digestoru (I fazi) pretežno se odvija hidroliza i acidogeneza, a u drugom digestoru (II fazi) pretežno metanogeneza. Dvofazni postupak se dobro pokazao u obradi koncentrovanih otpadnih voda koje sadrže mnogo suspendovanih čestica, kao što su stajnjaci /Ghose i Bhadra, 1981; Cheh i sar., 1984/, koncentrovanih otpadnih voda prehrambene i fermentacione industrije /Bories i Maugenet, 1980; Ghosh i sar., 1985; Ng i sar., 1986; Nishio, 1986/, muljeva /Ghosh, 1986/, a sugeriše se njegova primena za obradu čvrstih otpadaka /Mata-Alvarez, 1987/.

O višestepenim (dvostepenim) i dvofaznim postupcima govoriće se više u okviru razmatranja sopstvenih oglada.

Tabela 8. Poredjenje karakteristika različitih digestora (najbolja ocena 5, najslabija 1) /Oleszkiewicz i Olthof, 1982/

Karakteristike	Anaerobni kontakt proces	Digestor sa slojem mulja (UASB)	Anaerobni filter	Digestor sa fluidizovanim slojem
Lakoća pokretanja procesa	5	2	4	3
Lakoća vodjenja procesa nakon aklimatiz.	2	3	5	3
Mogućnost dobre kontrole procesa	5	3	3	3
Rezistentnost na:				
- nagle promene temp.	3	5	5	5
- toksike	3	5	5	5
- velika organska opterećenja	4	5	5	5
Tolerantnost na promene kvaliteta sirovine	4	5	2	4
Mogućnost podnošenja velikih fluktacija sadržaja suspendovanih čestica u sirovini	3	2	1	2
Mogućnost korišćenja primarnih i sekundarnih (od aerobne obrade) muljeva kao sirovine	4	1	1	1

4.3.4. Poredjenje tehnoloških postupaka. Tendencije razvoja tehnologije anaerobnog biološkog prečišćavanja

Poredjenje tehnoloških postupaka anaerobnog prečišćavanja je teško izvesti, uostalom ti postupci su i razvijeni za različite tipove otpadne vode. Poredjenja koja ćemo ovde dati, kao i većinu sličnih, treba zato primiti sa rezervom.

Poredjenje osnovnih karakteristika postupaka (digestora) sa koncentrisanjem biomase dato je u tabeli 8.

Redje se sreće poredjenje performansi više od dva postupka na istom tipu otpadne vode, kao što je, na primer, poredjenje četiri moguća načina anaerobne obrade vode pivare dato u tabeli 9; ili poredjenje efikasnosti prečišćavanja otpadne vode i mulja, sa najčešće korišćenim postupcima prve generacije (digestor sa potpunim mešanjem i kontakt postupak) i anaerobnim filtrom sa silaznim tokom, prikazano u tabelama 10, 11 i 12.

Svu raznovrsnost materijala koji se obradjuju, i osnovnih performansi primenjenih postupaka ilustruju tabele 13 i 14. Na osnovu rezultata u tabelama vidi se da je ocenu pojedinog postupka i poredjenje sa drugim postupcima najbolje izvesti

pažljivom analizom performansi postupka. Jednako važna, ako ne i odlučujuća, je analiza ekonomičnosti razmatranih postupaka.

Tabela 9. Poredjenje performansi različitih postupaka za anaerobno prečišćavanje otpadne vode pivare /Rosenwinkel i Seyfried, 1984/

Parametar	Kontakt postupak	Digestor sa slojem mulja (UASB)	Anaerobni filter	Digestor sa fluidizovanim slojem
Početni HPK, mg/l	1500	1500	1500	1500
Rezidualni HPK, mg/l	400-500	225	225	320
Efikasnost uklanjanja HPK, %	70	85	85	79
Hidrauličko vreme zadržavanja, dan	2,0	1,5	1,5	1,5
Organsko opterećenje, kg/HPK/m ³ dan	0,75	1,0	1,0	1,0
Iskorišćenje gasa nm ³ /kg uklonj. HPK	0,3	0,3	0,3	0,27
Koncentracija metana u gasu, %	80	80	80	80
Koncentracija CO ₂ u gasu, %	18	15	15	20

Tabela 10. Performanske postupaka prve i druge generacije u obradi otpadne vode od blanširanja pasulja /van den Berg i sar., 1980/

Parametar	Anaerobni filter sa silaznim tokom (a)	Kontakt postupak (b)	Digestor sa potpunim mešanjem
Min.hidrauličko vreme zadržavanja, dani	1	3	8,5
Maks.organsko opterećenje, kgHPK/m ³ dan	10	7	1,2
Efikasnost uklanjanja HPK pri maks.organskom opterećenju, %	85	82	74
Suspendovana HPK u efluentu, %	0,09	0,16	0,20
% od HPK efluenta	65	45	80

(a) A/V 120 m²/m³

(b) HPK otp.vode 20000 mg/l, ostali digestori HPK otp.vode 9500 mg/l (0,95%)

Tabela 11. Performanse postupaka prve i druge generacije u obradi sintetičkog mulja (a) (simulated sewage sludge) /van den Berg i sar., 1980/

Parametar	Anaerobni filter sa silaznim tokom	Kontakt postupak (b)	Digestor sa potpunim mešanjem
Min.hidrauličko vreme zadržavanja, dani	4,5	5,5	8,5
Maks.organsko opterećenje, kg/HPK/m ³ dan	12	10	6,5
Efikasnost uklanjanja HPK, %			
- opterećenje 6-7 kgHPK/m ³ dan	80	78	65
- maks.opterećenje	69	74	65
Suspendovana HPK u efluentu			
- %	1,2	1,15	1,55
- % od HPK efluenta	70	80	80

(a) 5,5% HPK (55000 mg/l)

(b) inokulisano sa tečnošću iz drugog digestora tri puta nedeljno; neinokulisani digestor nema takve performanse

Tabela 12. Uticaj vrste digestora na razgradnju celuloze, masti i proteina sintetičkog mulja (kod opterećenja od 6-7 kg HPK/m³ d /van den Berg i sar., 1980/

Razgradjeno %	Anaerobni filter sa silaznim tokom	Kontakt postupak
Celuloza	70 - 80	90 - 100
Masti	75 - 85	75 - 85
Nerastvorni proteini	70 - 80	70 - 80

Tendencije razvoja tehnologije anaerobnog biološkog prečišćavanja. Nema sumnje da će tehnološka rešenja koja se oslanjaju na dosadašnji fond znanja o procesu metanskog vrenja (dvofaznost procesa, pH i temperaturni optimum, donekle poznati mehanizmi pojedinih inhibicija, itd.) biti uskoro iscrpena, odnosno da je sve manje neistraženog na prostoru optimizacije anaerobnog vrenja i adaptacije mikroflore; mada, treba to naglasiti, ostaje još mnogo da se uradi u rešavanju inženjerskih problema. Dalji radikalni prodori biće mogući tek kada se bude dovoljno znalo o biohemiji metanskog vrenja, i o manipulaciji sa mikroorganizmima (starter kulture, primena metoda genetskog inženjeringa, i slično). Mikrobiološka istraživanja otkrivaju niz definisanih polikultura koje uspešno razgradjuju pojedine organske materijale, ili rade pod ekstremnim uslovima (na primer, defi-

Tabela 13. Otpadni tokovi i performanse primenjenih postupaka /Journal WPCF, vol. 57, br. 6,536,1985/

Sirovina	Tempera- tura [°C]	Opterećenje $\left[\frac{\text{kg oSM}}{\text{m}^3 \text{ d}} \right]$	Retencija [dani]	Prinos metana $\left[\frac{\text{m}^3 \text{ kgOSM}}{\text{dodate}} \right]$	Brzina proizv. metana $\left[\frac{\text{m}^3}{\text{m}^3 \text{ d}} \right]$	Sadržaj metana [mol.%]	Uklanjanje org.suve materije [%]
Primarni mulj (CSTR)	35	1,4	17	0,25	0,35	68	-
Primarni mulj (CSTR)	35	10,1	6,9	0,21	2,12	67	-
Primarni mulj (CSTR)	35	12,1	2,9	0,06	0,73	64	-
Primarni mulj dvofazno	35	6,9	5,5	0,42	2,9	68	-
Primarni mulj dvofazno	35	6,2	5,9	0,48	3,0	68	-
Komunalno smeće dvo- stepeno	25	šaržno	90	0,21	-	75	45
Tečnost tropa od kafe	35	6,5	4	0,34	2,2	91	-
Tečnost tropa od kafe	35	35	2	0,2	2,6	89	-
Voda od blanš.pasulja	35	4,5 ^a	2	0,34 ^b	1,5	-	74 ^c
Otpaci šećerne repe	55	5,7 ^a	2,7	0,14 ^b	0,80	53	74 ^c
Otpaci šećerne repe	35	1,0 ^a	17	0,43 ^b	0,43	58	-
Otpaci konz.povrća	35	4,0 ^a	6	0,33 ^b	1,32	55	85 ^c
Otp.vode destilerija	37	4,0 ^a	45	0,06	0,24	55	80 ^c
Prosej.stajnjak muzara	22	16	2	0,002	0,03	53	-
Prosej.stajnjak (CSTR)	22	16	2	0,002	0,03	53	-
Prosej.stajnjak(CSTR)	35	21	2	0,021	0,44	43	-
Prosej.stajnjak (CSTR)	55	18	2	0,021	0,44	43	-
Pros.stajnjak an.filtar	35	33	1	0,109	3,5	66	-
Pros.stajnjak an.filtar	22	31	1	0,03	0,93	69	-
Svinjski stajnjak	25	4,3 ^a	6	0,22 ^b	0,95	70	66 ^c
Efluent siliranja	28	7,8 ^a	3	0,37 ^b	2,87	85	86 ^c
Efluent siliranja	28	10,0 ^a	3	0,35 ^b	3,54	83	88 ^c
Efluent siliranja	28	14,2 ^a	3	0,36 ^b	5,08	81	89 ^c

^a Opterećenje kao kg HPK/m³ d; ^b Prinos metana kao m³/kg dodate HPK; ^c Uklanjanje HPK; CSTR - Completely Stirred Tank Reactor - digestor sa potpunim mešanjem

Tabela 14. Otpadni tokovi i performanse primenjenih postupaka /Journal WPCF, vol.58,br.6,506,1986/

Sirovina	Temperatura [°C]	Opterećenje $\left[\frac{\text{kg oSM}}{\text{m}^3 \text{ d}} \right]$	Retencija [dani]	Prinos metana $\left[\frac{\text{m}^3 \text{ kgoSM}}{\text{dodate}} \right]$	Brzina proizvodnje metana $\left[\frac{\text{m}^3}{\text{m}^3 \text{ d}} \right]$	Sadržaj metana [mol. %]	Uklanjanje org.suve materije [%]
Govedji stajnjak	35-49	-	15-17	0,12-0,15	-	-	35-40
Prosej.stajnjak (CSTR)	35	2,52	12	0,15	0,38	61,4	19,4
Prosej.stajnjak (CSTR)	35	6,88	6	0,12	0,63	60,7	24,2
Prosej.stajnjak							
anaerobni filter	35	2,43	12	0,31	0,76	67,8	24,2
Neprosecani staj.(CSTR)	35	6,10	10	0,04	0,24	51,6	22,4
Svinjski stajnjak	35-37	13,5 ^a	-	0,20	-	70-80	55=60 ^c
Otp.vode svinjogojstva	30	0,31	2,5	0,08 ^b	-	-	38
Otp.vode destil.vina	35-37	18 ^a	-	0,34 ^b	-	60-70	85=92 ^c
Otpaci destil.alkohola od šećerne trske	35-37	22 ^a	-	0,30 ^b	-	55-65	65-75 ^c
Slatka surutka	35	8 ^a	7,1	-	-	-	99 ^c
Permeat sl.surutke	35	14,8 ^a	1,9	-	-	-	95 ^c
Permeat kisele surutke	35	9,6 ^a	5,7	-	-	-	99 ^c
Otp.vode pšenič.skroba	35	8,2 ^a	4,4	-	-	-	99 ^c
Otp.vode celuli.papira	35-38	-	-	0,14	-	85	60
Vodeni zumbul (mleveni)	29	šaržno	50	0,34	0,28	77	-
Vodeni zumbul (mleveni)	29	1,6	30	0,16	0,45	55	44
Vodeni zumbul (mleveni)	29	1,0	30	0,10	0,18	58	23
Vodeni zumbul (mleveni)	29	0,76	30	0,08	0,10	63	17
Toponambur (svež)	37	2,2	50	0,25	0,55	-	-
Topinambur (zgnječen)	37	2,5	59	0,27	0,67	52	67
Topinambur, klon 1168 (svež)	37	2,6	46	0,31	0,61	52	61
Topinambur, klon 1168 (siliran)	37	2,5	44	0,28	0,70	55	66

^a Opterećenje kao kg HPK/m³ d; ^b Prinos metana kao m³/kg dodate HPK; ^c Uklanjanje HPK; CSTR - Completely Stirred Tank Reactor - digestor sa potpunim mešanjem

nisana starter kultura za fermentaciju surutke, Chartrain i sar., 1987), a metodama genetskog inženjeringa se dobijaju mutanti uspješniji u anaerobnoj razgradnji pojedinih materija (na primer, mutant Methanobacterium ivanovii autotrofan na acetatu /Jain i Zeikus, 1987/; ili poboljšanje razgradnje dehidrodivanilina putem fuzije protoplasta Fusobacterium varium i Enterococcus faecium /Chen i sar., 1987/.

Starter kulture će, nema sumnje, predstavljati optimalno rešenje za definisane otpadne vode i otpadne vode sa malim sadržajem mikroorganizama, kao što su: deproteinisana surutka, melasna džibra, otpadne vode petrohemijske industrije i većina ostalih otpadnih voda hemijske industrije. Međutim, otpadne vode većine pogona prehrambene industrije, a pogotovo otpadne vode stočarstva (tečni stajnjaci), teško da će se, u dogledno vreme, anaerobno prečišćavati drukčije sem adaptacijom i aklimatizacijom anaerobne mikroflore uzete iz pogodnog izvora, kao što je, na primer, aktivni mulj iz aerobnog biološkog postupka prečišćavanja, mulj iz drugog anaerobnog reaktora, ili jednostavno stajski mulj. Razlog je jednostavan: septičnost tih otpadnih voda, i složenost mikroflore. Kao ilustracija neka posluži podatak da u digestoru koji obradjuje svinjski stajnjak ima 10^{10} bakterija po mililitru, od čega 60% sposobnih za život /Iannotti i sar., 1978/, i da je izolovano 130 različitih bakterija /Iannotti i sar., 1982/. Starter kulture u takvim uslovima bile bi "kap u moru".

2. MATERIJAL I METODE

2.1. METODE ANALIZA

Važna analiza radova je po metodom i postupcima određivanje po the Examination of Water and Wastewater, 14th Edition, 1975 godina. I taj se standard iskoristi kao "standardna metoda" u svrhu usporedne analize i kvantitativnog odnosa. Za sve ostale metode radova je korištena "standardna metoda" - "godina". Sveukupno su opisane metode koje su korištene prema našim potrebama i mogućnostima rada u okviru te godine, odnosno su se radovi na određivanje vrijednosti vršili u skladu s tim standardima i postupcima.

E K S P E R I M E N T A L N I D E O

3.1.1. Analiza zraka (određivanje ugljikovog dioksida)

Upravo je radovi određivanja ugljikovog dioksida u zraku vršeni po metodi standardne metode (1) (1975) u skladu s tim standardima i postupcima. Sveukupno su opisane metode koje su korištene prema našim potrebama i mogućnostima rada u okviru te godine, odnosno su se radovi na određivanje vrijednosti vršili u skladu s tim standardima i postupcima. Sveukupno su opisane metode koje su korištene prema našim potrebama i mogućnostima rada u okviru te godine, odnosno su se radovi na određivanje vrijednosti vršili u skladu s tim standardima i postupcima.

5. MATERIJAL I METODE

5.1. METODE ANALIZA

Većina analiza radjena je po metodama STANDARD METHODS fo the Examination of Water and Wastewater, 14th Edition, 1975. godina, i kod tih analiza izvor je označen sa "standardna metoda" a u zagradi su naznačene strane u navedenom izdanju. Za sve ostale metode naveden je izvor po usvojenoj notaciji "autor - godina". Detaljno su opisane metode koje smo modifikovali (prema našim potrebama i mogućnostima rada) u odnosu na izvornu metodu; to se odnosi na određivanje rastvorenog vodoniksulfida, i vodoniksulfida u biogasu.

5.1.1. Analiza sirove i obradjene otpadne vode

pH je meren potenciometrijski, sa pH metrom "Iskra" MA 5704.

Alkalitet je određivan potenciometrijskom titracijom do prethodno odabranog pH, po standardnoj metodi /s. 278-282/.

Hemijska potrošnja kiseonika (HPK) određivana je oksidacijom sa bihromatom po standardnoj metodi (s. 550-554).

Isparljive masne kiseline određivane su metodom direktne destilacije, po standardnoj metodi (s. 531).

Suva materija (ili "ukupni suvi ostatak" ili "suvi ostatak") merena je nakon sušenja na 103-105°C po standardnoj metodi (s. 91-92).

Organska suva materija, i pepeo (ili "gubitak žarenjem i ostatak nakon žarenja" ili "ukupni isparljivi ostatak i fiksni ostatak") određivani sužarenjem suvog ostatka na 550 +/-50°C po standardnoj metodi (s. 95).

Amonijak je određivan postupkom destilacije (s. 410-412) i titracije po standardnoj acidimetrijskoj metodi (s. 417-418).

Organski azot Iz ostatka u tikvici nakon destilacije amonijaka određivan je sadržaj organskog azota kao azot po Kjeldahl-u, po metodi MEBAK-a /1979/.

Sulfati su određivani standardnom gravimetrijskom metodom sa žarenjem taloga (s. 493-495).

Vodoniksulfid je određivan potenciometrijskom titracijom u sistemu sulfid-selektivna elektroda i referentna kalomelova elektroda. Postupak analize zasnovan je na radovima o jon-selektivnim elektrodama /Bailey, 1978/ i sastojao se u sledećem: 10 ml uzorka zaalkalisano je sa 10 ml 2N NaOH, dopunjeno (u čaši od 100 ml) sa destilovanom vodom do zapremine od 50 ml kako bi se sa magnetnom mešalicom nesmetano homogenizovala proba, i titrisano sa standardnim rastvorom AgNO_3 odgovarajućeg normaliteta (0,01N, 0,02N i 0,025N). Potencijal je meren sulfid-selektivnom elektrodom Radelkis OP-S 7112-e prema referentnoj kalomelovoj elektrodi na pH metru "Iskra" MA 5730.

5.1.2. Analiza biogasa

Ugljendioksid u biogasu je određivan standardnom volumetrijskom metodom (s.594-596). Treba naglasiti da se ovom metodom može određivati samo CO_2 plus H_2S u gasu.

Metan je u biogasu određivan standardnom volumetrijskom metodom (s. 594-596), postupkom sporog sagorevanja.

Vodoniksulfid je u biogasu određivan po modifikovanoj jodometrijskoj metodi /Lurje, 1973., s. 193-198/. Primenjena jodometrijska metoda je, naime, razvijena za određivanje H_2S u vodi, i modifikacija se sastojala u tehnici uvođenja i apsorpcije H_2S iz biogasa u alkalnom rastvoru cinkacetata: uzorci biogasa uzmani su medicinskim špricovima od 10 i 20 ml. U špriceve je uvlačena nešto veća zapremina biogasa. Obezbedjivana je hermetičnost. Nakon temperiranja biogasa izjednačavan je pritisak biogasa u špricu sa atmosferskim i dovodjena je zapremina na tačno 10 (ili 20) ml. Erlenmajeri od 100 ml punjeni su do vrha sa destilovanom vodom u koju se unosilo po 2 ml 10% cinkacetata i 2,5 ml 25% NaOH i zatvarani gumenim čepovima (tako da ispod čepa ne ostane vazduha) koji su bili probodeni dvema špric-iglama. Igla kroz koju je uvođen biogas je bila uronjena u rastvor, a igla kroz koju je isticao višak tečnosti je bila u liniji čepa; na taj način je sprečavan ili minimizovan eventualni gubitak unetog vodoniksulfida. Erlenmajeri su obrtani naglavce i biogas je ubrizgavan lagano kroz odgovarajuću iglu. Erlenmajeri su, u istom položaju, zatim rotirani i trešeni 2 minuta kako bi se apsorbovao H_2S . Nakon toga je sadržaj erlenmajera kvantitativno prenošen u erlenmajere od 250 ml sa šlifovanim čepom ("jofdkolben") i H_2S je određivan jodometrijski, po usvojenoj metodi.

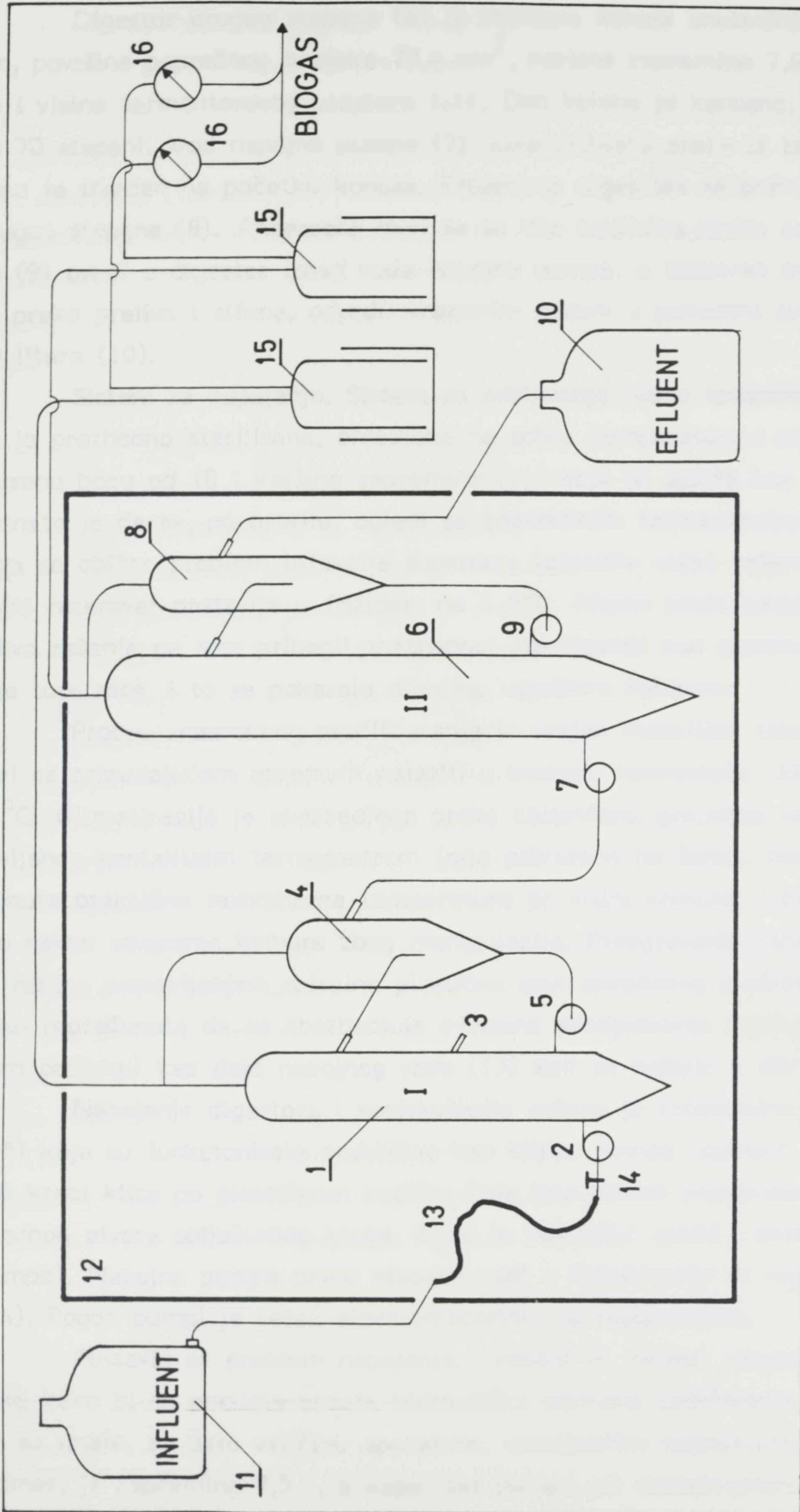
5.2. APARATURA

Višestepeno anaerobno biološko prečišćavanje jako opterećenih otpadnih voda izvodjeno je na dva laboratorijska uređaja koja su se delom razlikovala i po koncepciji i po načinu funkcionisanja. Osnovne razlike bile su u obliku digestora, upotrebi recirkulacije, i u načinu napajanja. Uređaji su sopstvene konstrukcije i izvedbe.

5.2.1. Dvostepeni laboratorijski uređaj sa impulsnim napajanjem

Šema dvostepenog uređaja data je na slici 17. Uređaj se sastojao iz dva anaerobna fermentora (digestora) i dva taložnika prilagodjena za anaerobni rad. Taložnici su opremljeni sa recirkulacionim pumpama. Gasni prostor svakog pojedinanog digestora, i pratećeg taložnika, spojen je sa "mokrim rezervoarom" za gas ("gasno zvono"), a preko rezervoara sa gasometrom. Napajanje i recirkulacija rešeni su odgovarajućim pumpama koje su u stanju da transportuju i mulj. S obzirom na očekivane hidrauličke otpore i drugi stepen je opremljen sa napojnom pumpom. Odgovarajućim tehničkim rešenjima obezbedjena je sinhronizacija rada (isti protok) napojnih pumpi, a napajanje i recirkulacija su automatizovani.

Fermentorski sistem. Digestor prvog stepena (1, slika 17) je staklena kolona unutrašnjeg prečnika 6 cm, površine poprečnog preseka 36 cm^2 , korisne zapremine 2,5 l, odnosa prečnika i visine fermentorskog prostora 1:11. Dno kolone je konusno, sa nagibom od oko 70 stepeni; vod napojne pumpe (2) je izveden na početku konusa. Digestor prvog stepena ima izvod (preliv) i na visini kolone koja odgovara zapremini od 1,9 l (3). U prvoj seriji oglada korištena je zapremina od 2,5 l, a u drugoj seriji zapremina od 1,9 l. Efluent iz digestora se preko preliva odvodi u taložnik prvog stepena (4), cilindrokonusni stakleni sud unutrašnjeg prečnika 7,6 cm, korisne zapremine 1,0 l. Taložnici oba stepena (4) i (8) su istovetne izvedbe, odnosno istog oblika i zapremine. Konusni deo taložnika je izveden pod veoma velikim uglom, od oko 80 stepeni, da bi se osigurao transport mulja prema dnu, jer je poznata osobina anaerobnog mulja da se zadržava i na tako glatkim površinama kao što je staklo. Taložnici su služili i kao mesto uzimanja uzoraka kako se ne bi remetio režim rada u fermentorima, a slavina za uzorkovanje (nije prikazana na šemi) je postavljena tako da se moglo uzeti do 0,5 l uzorka. Sa dna taložnika recirkulacionom pumpom (5) je istaloženi anaerobni mulj vraćen u digestor iznad mesta za uvođenje otpadne vode. Izbistreni efluent se iz taložnika odvodi preko preliva.



Slika 17. Dvostepeni laboratorijski uredjaj sa impulsnim napajanjem

1 i 6 - digestori prvog i drugog stepena, 2 i 7 - napojne pumpe prvog i drugog stepena, 3 - preliv na digestoru prvog stepena za rad sa zapreminom od 1,9 l, 4 i 8 - taložnici prvog i drugog stepena, 5 i 9 - recirkulacione pumpe prvog i drugog stepena, 10 - boca za prihvat efluenta, 11 - boca za otpadnu vodu (influent), 12 - termo-statirana komora, 13 - spirala za predgrevanje influenta, 14 - elektro-ventil, 15 - mokri rezervoari za biogas iz prvog i drugog stepena, 16 - gasometri

Digestor drugog stepena (6) je staklena kolona unutrašnjeg prečnika 9,6 cm, površine poprečnog preseka $72,4 \text{ cm}^2$, korisne zapremine 7,6 l, odnosa prečnika i visine fermentorskog prostora 1:11. Dno kolone je konusno, sa nagibom od oko 70 stepeni. Vod napojne pumpe (7), koja prihvata preliv iz taložnika prvog stepena je izveden na početku konusa. Efluent iz digestora se prihvata u taložniku drugog stepena (8). Anaerobni mulj se sa dna taložnika preko recirkulacione pumpe (9) uvodi u digestor iznad voda napojne pumpe, a izbistren efluent iz taložnika se preko preliva i sifona, odvodi slobodnim padom u prihvatni sud za efluent od 20 litara (10).

Sistem za napajanje. Sistem za održavanje radne temperature. Otpadna voda je prethodno sterilisana, ohladjena na sobnu temperaturu i prebacivana u građisanu bocu od 10 l korisne zapremine (11) koja je služila kao napojni rezervoar. Poznato je da se, po pravilu, ogledi sa anaerobnim fermentacijama vode nesterilno, i da se obično problem infekcije supstrata (otpadne vode) rešava tako što se napojni rezervoar postavlja u frižider, na $4-5^{\circ}\text{C}$. Nismo imali tehničke mogućnosti za takvo rešenje pa smo pribegli prethodnoj sterilizaciji kao metodu sprečavanja infekcije supstrata, i to se pokazalo dovoljno uspešnim načinom.

Proces anaerobnog prečišćavanja je vodjen mezofilno tako što su se fermentori sa pripadajućom opremom nalazili u komori, termostatu (12) zagrevanom na 37°C . Klimatizacija je obezbedjena preko kalorifera, grejalice sa ventilatorom, upravljanog kontaktnim termometrom (nije prikazano na šemi). Na taj način je postignuta praktično ravnomerna temperatura po visini komore, i brzo kondicioniranje nakon otvaranja komore zbog manipulacije. Predgrevanje otpadne vode na 37°C je rešeno postavljanjem spiralne plastične cevi povećanog prečnika (zapremina je tako proračunata da se obezbedjuje efikasno predgrevanje i pri najvećem predviđenom protoku) kao dela napojnog voda (13) koji se nalazio u klimatizovanoj komori.

Napajanje digestora i recirkulacija rešeno je rotacionim pumpama ("Hobi 25") koje su funkcionisale praktično kao klipne pumpe (gumeni zvezdasti rotor čiji kraci klize po plastičnom kućištu koje ima presek nepravilnog, kod ulaznog i izlaznog otvora spljoštenog kruga, čime je postignut usisni i potisni efekat klipne pumpe). Napojna pumpa prvog stepena radi u kombinaciji sa magnetnim ventilom (14). Pogon pumpi je rešen elektromotorima sa reduktorima.

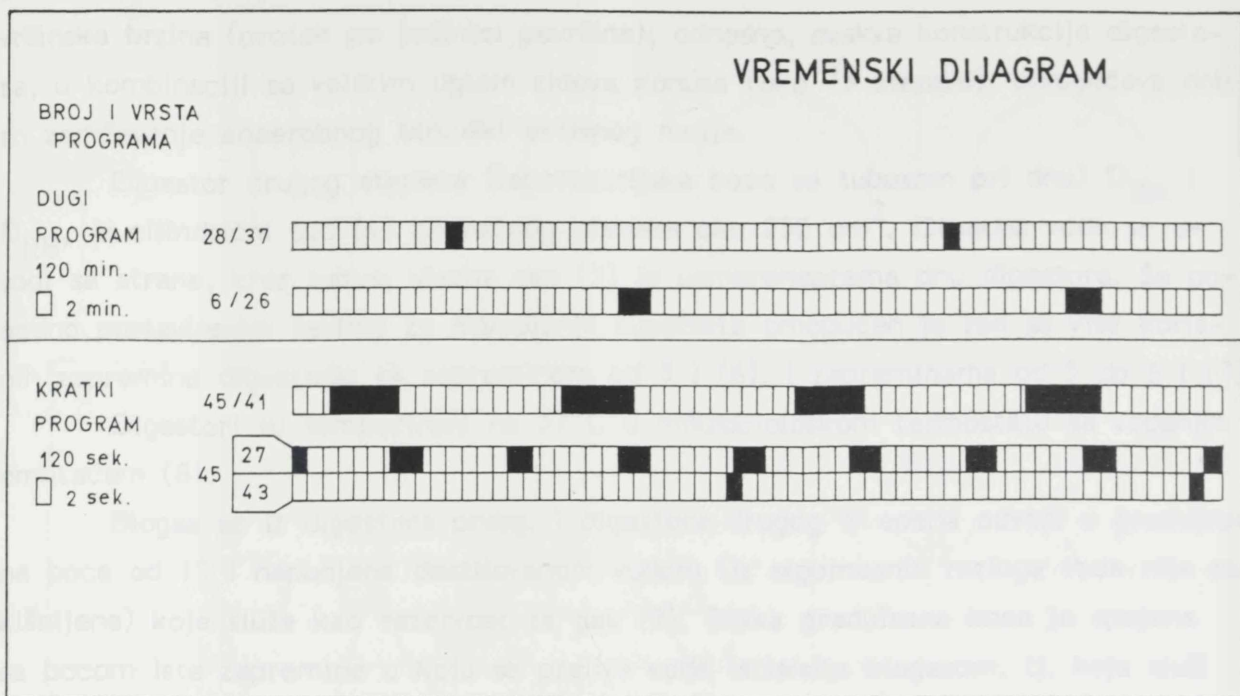
Postavio se problem napajanja. Trebalo je, naime, ostvariti veomamale protoke kako bi se postigla zadata hidraulička vremena zadržavanja, a raspoložive pumpe su imale, za datu veličinu aparature, veomavelike kapacitete. Veći digestor, na primer, je zapremine 7,5 l, a kapacitet pumpe pri maksimalnom broju obrtaja 50 o/min, je oko 460 ml/min (!), što pri kontinualnom radu pumpe daje vreme

zadržavanja od 16,3 minuta (!!). NIje se, prema tome, mogao ostvariti u punom smislu kontinualan rad. Problem je rešen tako što su napajanje i recirkulacija izvedeni IMPULSNO, moglo bi se to nazvati i "kvazikontinualno", putem mehaničkog programatora, "Iskra" PG 501-01. Programator je modifikovan tako što je isključen auto-stop (termostatski upravljana kopča). Tako je dobijen programator koji jeneprekidno radio u dvosatnim ciklusima (slika 18). Pogodnim izborom programa, tj. kombinacijom dugih programa (dvosatni ciklus, najkraći impuls 2 minuta) i kratkih, tzv. brzih, programa (dvominutni ciklus, najkraći impuls 2 sekunde), odnosno uključivanjem kratkih u duge programe, postignute su dve varijante impulsnog napajanja: (1) napajanje u 8 impulsa po četiri sekunde u trajanju, sa pauzama, ukupno 2 minuta - jednom u toku jednog sata - ukupno trajanje napajanja u satu 32 sekunde; i recirkulacija u dva impulsa od po 2 sekunde u toku jednog sata (kombinacija programa za napajanje 28/37 - 45/27, slika 18, i za recirkulaciju 28/37 - 45/43), i (2) napajanje u 16 impulsa po 4 sekunde, sa pauzama ukupno 4 minuta, jednom u toku jednog sata - ukupno 64 sekunde napajanja (kombinacija programa 6/26 - 45/27); i recirkulacija u četiri impulsa po 9 sekundi, sa pauzama u trajanju od po 2 minuta, jednom toku jednog sata - ukupno 36 sekundi recirkulacije (program 28/37 - 45/41). Dalja regulacija napajanja, odnosno kapaciteta pumpi, postignuta je menjanjem napona (pomoću tzv. autotransformatora, ili variaga) na primaru ispravljača (pumpe su pokretali motori napajani jednosmernom strujom iz ispravljača); u tabeli 15 dat je primer zavisnosti kapaciteta pumpi od napona.

Sistem za prihvatanje i merenje biogasa. Biogas svakog stepena prihvatatan je u po jedan "mokri rezervoar" maksimalnog kapaciteta 20 l (br. 15 na šemi na slici 17). Voda je u rezervoarima zakišeljena odgovarajućom količinom sumporne kiseline kako bi se minimizovala absorpcija gasova (shodno preporuci STANDARD METHODS, s. 593). Rezervoari su služili samo kao "pufer", tj. kao mogućnost da se uzme veća količina biogasa. Iz rezervoara je biogas prolazio kroz precizne gasometre (16) tip Ba 262.70 (proizvodjač DDR) i na taj način je merena količina gasa. Slavine za uzimanje uzoraka gasa (nije označeno na šemi) postavljene su na gasnim vodovima kojima se transportuje biogas iz digestora u rezervoar.

Tabela 15. Zavisnost kapaciteta pumpe "Hobi 25" od napona na primaru ispravljača (pogon pumpe motorom napajanim jednosmernom strujom preko ispravljača)

Napon (volti)	220	200	180	160	140
Kapacitet (ml/min)	460	405	350	290	190



Slika 18. Vremenski dijagram mehaničkog programatora "Iskra" PG 501-01 (prikazan je samo dijagram korišćenih programa). Kontakt: ■ uključen □ isključen

5.2.2. Dvostepeni laboratorijski uređaj sa ciklično-šaržnim napajanjem

U drugoj fazi oglada korišćeni su laboratorijski uređaji drugačije konstrukcije i načina funkcionisanja. Uređaji slične konstrukcije korišćeni su u našim ranijim radovima (videti, na primer, Gaćeša i sar., /1984/, Klašnja i sar. /1985/). Šema dvostepenog laboratorijskog uređaja sa tzv. ciklično-šaržnim napajanjem data je na slici 19. Uređaj se sastoji od dva digestora koji se pune i prazne ručno. Gasni prostor svakog digestora spojen je sa posebnim rezervoarom za gas. Postavljena su dva identička uređaja (A i B), jedina razlika je bila neznatno različita zapremina digestora prvog stepena.

Fermentorski sistem. Sistem za prihvatanje i merenje biogasa. Digestor prvog stepena, D_{IA} i D_{IB} , je konusni sud (adaptiran erlenmajer od 3 l sa širokim grlom) korisne zapremine 1,4 l (D_{IA}), i 1,5 l (D_{IB}) postavljen tako da se digestor širi prema vrhu (1, slika 19). Otpadna voda se uvodi na dnu konusa, kraj ulazne cevi

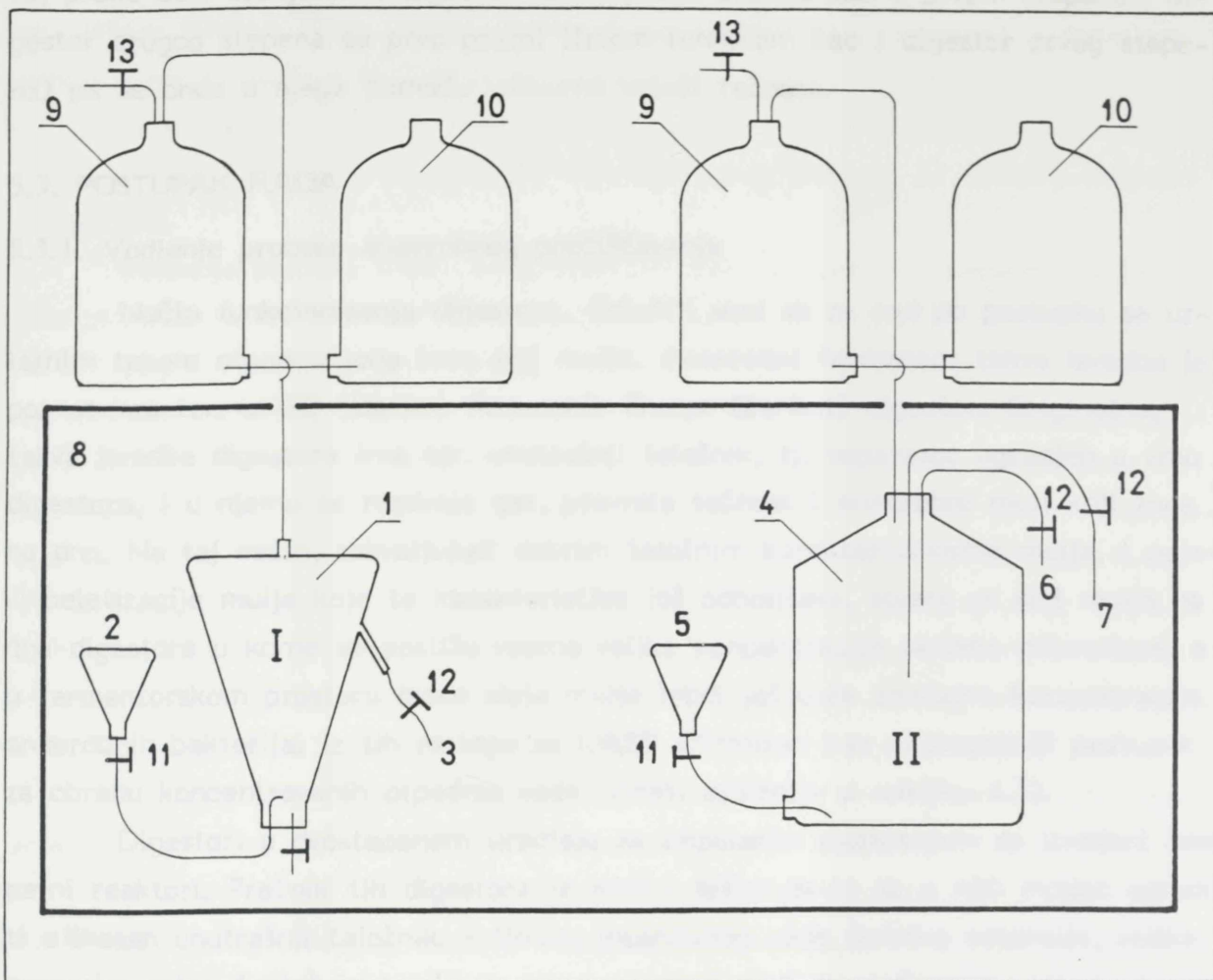
(2) je paralelan sa dnom i tangencijalno usmeren. Digestor se prazni preko preliva (3). Poprečni presek dna digestora iznosi 36 cm^2 , a presek na prelivu je oko 130 cm^2 što je oko 3,6 puta veća površina, samim tim toliko puta je manja i tzv. površinska brzina (protok po jedinici površine); odnosno, ovakva konstrukcija digestora, u kombinaciji sa velikim uglom zidova konusa (oko 75 stepeni), omogućava dobro zadržavanje anaerobnog biološki aktivnog mulja.

Digestor drugog stepena (laboratorijska boca sa tubusom pri dnu) D_{IIA} i D_{IIB} , je cilindrični sud (4) poprečnog preseka oko 250 cm^2 . Otpadna voda se uvodi sa strane, kroz tubus; ulazna cev (5) je usmerena prema dnu digestora. Sa pogodno postavljenim cevima za odvodjenje supstrata omogućen je rad sa više korisnih zapremina digestora: sa zapreminom od 3 l (6), i zapreminama od 5 do 6 l (7).

Digestori su temperirani na 37°C u mikrobiološkom termostatu sa vodenim omotačem (8).

Biogas se iz digestora prvog, i digestora drugog stepena odvodi u graduisane boce od 10 l napunjene destilovanom vodom (iz sigurnosnih razloga voda nije zakiseljena) koje služe kao rezervoar za gas (9). Svaka graduisana boca je spojena sa bocom iste zapremine u koju se preliva voda istisnuta biogasom, tj. koja služi kao kompenzacioni sud (10) i koji je, naravno, pod atmosferskim pritiskom. Ovaj sistem od dve boce ne služi samo kao sistem za prihvatanje i merenje biogasa već omogućava napajanje i pražnjenje digestora.

Napajanje digestora. Napajanje je polukontinualno, tzv. ciklično-šaržno. Otpadna voda je dodavana u digestore jedanput, do tri puta, na dan u "porcijama" ili "šaržama", koje nisu prelazile 25% korisne zapremine digestora kako se ne bi previše destabilizovao proces. Broj dnevnih dodavanja zavisio je od izabranog hidrauličnog vremena zadržavanja (retencije). S obzirom da je punjenje i pražnjenje digestora obavljano ručno, u toku više meseci, samo jedan izvršilac, koji je uz to vršio odmah nakon toga i zametnu analizu biogasa, i s obzirom na činjenicu da se napajanje moralo raditi praktično u isto vreme svakog dana, razumljivo je da se nije moglo, fizički, postići više od tri "šarže" dnevno. Samim tim je postavljena granica skraćivanja retencije. Otpadna voda je držana u frižideru na oko 5°C i pre dodavanja u digestor prvog stepena je zagrevana na radnu temperaturu od 37°C . Neposredno pre napajanja se pomeranjem kompenzacionog suda izjednačava nivo vode u sudu sa nivoom vode u rezervoaru za biogas, u graduisanoj boci, čime se pritisak u gasnom prostoru dovodi na atmosferski. Očita se zapremina biogasa, a zatim se spuštanjem kompenzacionog suda ostvaruje vakuum u digestoru prvog stepena, sipa predgrejana otpadna voda u levak na cevi za uvodjenje i pritiskom klemice (11) se polako "usisava" u digestor. nakon toga se podizanjem kompenzacionog suda



Slika 19. Dvostepeni laboratorijski uređaj sa ciklično-šaržnim napajanjem

1 i 4 - digestori prvog i drugog stepena, 2 i 5 - cev sa levkom za uvođenje otpadne vode u digestor prvog stepena i efluenta prvog stepena u digestor drugog stepena, 3 - preliv za efluent prvog stepena, 6 i 7 - cev za efluent drugog stepena prilikom rada sa zapreminom od 3 l i 5/6 litara, 8 - termostatski omotač sa vodenim omotačem, 9 - rezervoari za biogas, 10 - kompenzacioni sudovi, 11 - kleme na usisnim vodovima, 12 - kleme na vodovima za efluent, 13 - kleme na cevima za uzorkovanje i ispuštanje biogasa

povećava pritisak i prevrela otpadna voda ispušta preko preliva. Uzima se uzorak gasa za analizu, a ostatak gasa se spaljuje i beleži se zapremina nakon izjednačavanja nivoa u gasnom rezervoaru i kompenzacionoj posudi. Iz efluenta digestora prvog stepena uzima se uzorak za analizu i ostatak se, u celosti ili delom (u zavisnosti od odabrane retencije u digestoru drugog stepena) uvodi, na već opisani način,

u digestor drugog stepena. Zbog primenjenog drugačijeg načina pražnjenja digestora, preko cevi uronjenih u digestor (a ne preko preliva kao u prvom stepenu), digestor drugog stepena se prvo prazni (istom tehnikom kao i digestor prvog stepena) pa se onda u njega pomoću vakuuma uvlači tečnost.

5.3. POSTUPAK RADA

5.3.1. Vodjenje procesa anaerobnog prečišćavanja

Način funkcionisanja digestora. Odlučili smo se za rad po postupku sa uzlaznim tokom otpadne vode kroz sloj mulja. Anaerobni fermentor takve izvedbe je poznat kao tzv. UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) digestor. Originalno, takva izvedba digestora ima tzv. unutrašnji taložnik, tj. separator ugradjen u vrhu digestora, i u njemu se razdvaja gas, prevrela tečnost i anaerobni mulj koji tone na dno. Na taj način, zahvaljujući dobrim taložnim karakteristikama mulja, i pojava peletizacije mulja koja te karakteristike još poboljšava, stvara se sloj mulja na dnu digestora u kome se postižu veoma velike koncentracije aktivne mikroflore, a u fermentorskom prostoru iznad sloja mulja lebdi još uvek značajna koncentracija anaerobnih bakterija. Iz tih razloga se UASB afirmisao kao najpogodniji postupak za obradu koncentrovanih otpadnih voda (videti opširnije u odeljku 4.3).

Digestori u dvostepenom uređaju sa impulsnim napajanjem su izvedeni kao cevni reaktori. Prečnik tih digestora je mali i teško da bi se u njih mogao ugraditi efikasan unutrašnji taložnik. Prilikom intenzivnog rada (kratke retencije, velika organska opterećenja) nastajalo je mnogo biogasa koji je u digestoru prvog stepena ekspandovao (gotovo da je fluidizovao) sloj mulja. Unutrašnji taložnik u tim uslovima, sa površinskom brzinom gasa i do $80 \text{ ml/cm}^2 \text{ xh}$, sigurno ne bi bio efikasan u digestoru prvog stepena. Iz tih razloga je ugradjen spoljni taložnik i pumpa za recirkulaciju istaloženog mulja. Isti takav taložnik, sa recirkulacijom, ugradjen je i iza digestora drugog stepena. U taložnicima je, zbog stalnog povlačenja mulja sa dna, mala proizvodnja gasa, i postignuti su laminarni uslovi toka i dobro razdvajanje gasa, tečnosti i mulja. Na taj način se ovi digestori mogu posmatrati kao UASB digestori, pri čemu taložnici igraju ulogu unutrašnjih separatora.

Digestori u dvostepenom uređaju sa ciklično-šaržnim napajanjem su takođe sa uzlaznim tokom otpadne vode kroz sloj mulja, i takve izvedbe koja omogućava dobro zadržavanje mulja. Pokazalo se, međjutim, da kod intenzivnog rada visina fermentorskog prostora u digestoru prvog stepena nije dovoljna i da se javlja mulj u efluentu.

Inicijalni anaerobni mulj. Imali smo dobro adaptirani anaerobni mulj iz prethodnih višemesečnih oglada sa melasnom džibrom kao supstratom /Gaćeša i sar., 1984a; Klašnja i sar., 1985; Klašnja i sar., 1985a/ koji je prenet u digestore laboratorijskog uređaja sa impulsnim napajanjem, u kojima je zatim produžena adaptacija u toku uhodavanja aparature. Anaerobni mulj iz ove aparature, nakon završetka oglada, prenet je u digestore laboratorijskog uređaja sa ciklično-šaržnim napajanjem.

Vodjenje procesa anaerobnog prečišćavanja. U prvoj fazi oglada, na laboratorijskoj aparaturi sa impulsnim napajanjem, promena (po pravilu, povećanje) hidrauličkog i organskog opterećenja izvodjena je menjanjem protoka, tj. hidrauličkog vremena zadržavanja (θ) ili retencije (kako ćemo hidrauličko vreme zadržavanja u ovome radu obično zvati). Protok je menjan preko promene brzine rada napojnih pumpi, menjanjem napona na primaru ispravljача - kako je to demonstrirano u tabeli 15. Kada to više nije bilo dovoljno, prešlo se na duži program (slika 18). Granicu povećanja opterećenja postavio je, praktično, digester prvog stepena. Naime, mali poprečni presek ovog digestora, u kombinaciji sa velikom koncentracijom mulja, imao je pri najintenzivnijem radu za posledicu otežano izdvajanje biogasa što je dovodilo do stvaranja gasnih čepova u fermentorskom prostoru.

U drugoj fazi oglada, izvodjenoj na aparaturama sa ciklično-šaržnim napajanjem, hidrauličko i organsko opterećenje je menjano promenom zapremine ("porcije", "šarže") otpadne vode sa kojom su dnevno napajani digestori. Odnos retencija izmedju prvog i drugog stepena menjan je preko promene zapremine digestora drugog stepena, i promenom (po pravilu, smanjivanjem) količine efluenta iz prvog stepena koji je unošen u drugi stepen (odbacivanjem dela efluenta), a to se moglo izvesti zahvaljujući činjenici da su digestori napajani ručno i da nisu bili povezani. Nepostojanje hidrauličke veze izmedju digestora omogućilo je još jedan, specifičan, način povećavanja organskog opterećenja digestora prvog stepena. Digester prvog stepena je izvadjen iz termostata sa temperaturom 37°C i smešten u termostat sa nižom temperaturom -23°C . Na nižoj temperaturi mikroflora digestora prvog stepena slabije "radi" i postojeće organsko opterećenje, u ovako izmenjenim uslovima, predstavlja za mikrofloru tog digestora zapravo veće organsko opterećenje. Granicu povećanja hidrauličkog opterećenja u aparaturi ovog tipa postavili su, praktično, raspoloživi rezervoari za gas, zatim pojava iznošenja mulja iz digestora prvog stepena, i veličina "šarže" što je povezano sa brojem dnevnih napajanja (o čemu je već govoreno).

5.3.2. Kontrola i analitičko praćenje procesa anaerobnog prečišćavanja

Kontrola procesa izvodjenog u dvostepenoj, automatizovanoj aparaturi napajanoj impulsno je bila, naravno, mnogo složenija od kontrole procesa u ciklično-šaržno napajanoj aparaturi, gde se svodila na kontrolu temperature i zaptivanja. Protok otpadne vode je kontrolisan preko očitavanja nivoa na boci za otpadnu vodu i kontrolom nivoa u digestorima, kao i praćenjem rada magnetnog ventila. Svakog dana je praćen rad sistema za napajanje i recirkulaciju kako bi se predupredilo stvaranje gasnih čepova i zapušavanje vodova muljem. Kontrolisan je, takodje, svakodnevno, i rad gasometara. Proveravano je zaptivanje gasnih rezervoara, rad sistema za održavanje radne temperature, čistoća boce za otpadnu vodu i ulaznog voda sa predgrevačem.

Analitičko praćenje procesa izvodjeno je na uzorcima efluenta uzimanim na slavinama na taložnicima, neposredno pre rada pumpi za napajanje, u količini od po 100 ml ukupno (prvih 15-20 ml uzorka je odbacivano). Sve analize su izvedjene na svežem uzorku (pH, alkalitet, SM, oSM, HPK itd). Uzorkovanje je obavljano nakon postizanja ravnotežnog stanja, što je utvrđeno preko količine i sastava biogasa. Uzorci biogasa za analizu uzimani su iz gasnih vodova neposredno pre uključivanja napojnih pumpi, i odmah analizirani.

Uzorci iz digestora laboratorijskog uređaja sa ciklično-šaržnim napajanjem uzimani su iz gornjeg sloja efluenta prihvatnog u graduisanu čašu ili menzuru. U svežem uzorku je određivan pH, uzorci su pažljivo prebacivani u plastične bočice sa zatvaračem na zavrtanj i odmah zamrzavani. Sve ostale analize su radjene kasnije, nakon pažljivog odmrzavanja i temperiranja uzorka, prvo sa hladnom a zatim sa toplom (mlakom) vodom. Uzorci biogasa uzimani su iz gasnih rezervoara pre punjenja i pražnjenja digestora, i odmah analizirani.

5.4. OTPADNA VODA

5.4.1. Melasna džibra kao modelska otpadna voda

Za istraživanje je, kao reprezent jako opterećenih (jako zagadjenih, koncentrovanih) otpadnih voda, znači kao modelska otpadna voda, izabrana melasna džibra - ostatak od destilacije alkohola iz melase (od proizvodnje šećera iz šećerne repe). Dva su osnovna razloga uticala na ovakav izbor:

Prvo, džibre (ostatak od destilacije alkohola iz melase šećerne repe, šećerne trske; od destilacije alkohola iz žitarica, sirka, topinambura, itd.; od destilacije vina, vinskog taloga) spadaju u najzagadjenije otpadne vode. To se vidi i iz primera

Tabela 16. Nekoliko primera džibri - ostataka nakon destilacije alkohola

Parametar	Melasna džibra (melasa šećer- ne repe)	Melasna džibra (melasa šećer- ne trske)	V i n s k a d ž i b r a		Džibra od žitnog al- kohola					
			detarta- risana	kontinualna destilacija						
Ukupna suva materija (SM), g/l	48-63	80-110	81,5	67,03	-	21,35	17,35	23,13	33,8	39,46
Organska suva mat.g/l	40-49	60,90	60,0	34,44	-	17,11	13,68	18,69	29,5	30,98
Organska suva mat., % od SM	78-83	70-82	73,6	51,4	-	80,1	78,9	80,8	87,3	78,5
Suspend.mat., g/l	-	-	-	7,56	-	0,14	0,12	0,50	11,4	-
HPK, mg/l	45000	70000	65000	80000	18000	21000	17050	24350	-	59400
BPK ₅ , mg/l	50000	100000	25000	40000	25000	14600	12000	17700	22200	43100
BPK ₅ /HPK	-	-	0,27	0,50	0,60	0,69	0,70	0,73	-	0,73
Ukupni azot (Kjeldahl), g/l	3,3-4	1-2,5	1,2	-	0,1-0,2	0,28	0,23	0,21	0,98	0,55
Amonij.azot, g/l	110-130	-	-	-	10	16	17	25	50	50
Fosfor, mg/l	-	200-300	200	45	40-80	79	75	82	63	700
Kalijum, mg/l	-	11700- 17000	7800	4013	-	-	-	-	-	-
Sulfati, mg/l	-	6000 - 7000	6400	-	-	-	-	-	-	299
pH	4,6	4,6-5,1	4,5	4,5-5	3,3-4,7	3,38	3,39	3,34	5,4	-
Izvor podataka	Braun i Riera Meyrath i sar. 1981	Ribera i Branco 1981	Silve- rio 1986	Bories 1985	Sales i sar., 1987.	Shehan i Dahab Greenfield 1980	Young 1981			

koji su navedeni u tabeli 7 i u tabeli 16. Od džibri, kao najteži slučaj, izdvaja se upravo melasna džibra, tabela 16, za koju se kaže da je "verovatno najgori mogući slučaj za anaerobnu obradu ovog tipa otpadne vode" /Riera i sar., 1985/, zato što melasna džibra, sem velike količine organskog zagadjenja, sadrži veoma velike količine rastvorenih neorganskih soli (naročito džibra melase šećerne repe). Kao takva (znači, kao jedna od najtežih za obradu), melasna džibra može, sa punim opravdanjem, da posluži kao modelska otpadna voda za široku lepezu jako zagadjenih otpadnih voda industrije i poljoprivrede. Na izbor melasne džibre kao modelske jako zagadjene otpadne vode mogle bi se staviti primedbe, u dva slučaja. (1) Tečne stajnjake, otpadne vode industrijskog stočarstva, karakteriše znatna koncentracija suspendovanih materija, melasnu džibru ne. Medjutim, pokazalo se da se svinjski tečni tajnjak (koji i jeste najatraktivniji za anaerobno prečišćavanje u našoj zemlji), kada se uklone najkrupnije suspendovane čestice, može uspešno obradivati po postupku sa slojem mulja /Gašeća i sar., 1984; Gašeća i sar., 1984b/ koji je jedan od najprivlačnijih postupaka anaerobnog prečišćavanja. (2) Otpadne vode pojedinih industrija sadrže biocide, materije koje deluju letalno ili inhibitorno na anaerobni aktivni mulj, melasna džibra ne. Medjutim, takve otpadne vode su pre izuzetak nego pravilo, u odnosu na brojnost otpadnih voda industrije i poljoprivrede. Sem toga, melasna džibra obično sadrži povećanu količinu sulfata, koji su jedan od najraširenijih potencijalnih inhibitora metanogeneze (otpadne vode fabrika celuloze i papira, fabrika kvasca, kožara, prerade uglja, prerade nafte, itd.), a problemom uticaja sulfata na metanogenezu smo se bavili u ovom radu.

Drugo, same otpadne vode od destilacije alkohola predstavljaju značajnog zagadjivača, čak i u globalnim razmerama (procena proizvodnje alkohola u svetu za 1985. godinu iznosila je 16 miliona kubnih metara, a može se računati sa 12-13 kubnih metara džibre po kubnom metru alkohola; Ribeiro i sar., 1981/). U regionima gde je skoncentrisana proizvodnja alkohola to može da bude još više izraženo, pogotovo što se proizvodnja alkohola, za razne svrhe, iz godine u godinu povećava (tako, na primer, procena za Brazil za 1983. godinu je bila da će BPK - opterećenje džibre odgovarati zagadjenju populacije od 77 miliona ljudi; Ribeiro i sar., 1981/). U našoj zemlji proizvodnja alkohola iznosi oko 70 000 kubnih metara i verovatno će, ako se nastavi dosadašnji trend, i dalje da raste. U tabeli 17 data je proizvodnja i struktura proizvodnje alkohola u Jugoslaviji poslednjih godina. Usvojili se da se po jedinici proizvedenog melasnog alkohola dobija 12 puta više džibre /Smirnov, 1981/, i ako se odabere isti normativ za žitni alkohol (iz raspona 11-14 puta koji daje Kreipe /1981/), dobija se cifra od oko 850 000 kubnih metara džibre godišnje; drugim rečima velika količina ekstremno jakog zagadjivača, čije bi

ispuštanje u vodotokove imalo "krajnje dramatičan efekat na život riba" (kako to, eufemistički, kažu Verma i Dalala /1976/, a taj "krajnje dramatičan efekat" se u par proteklih decenija mogao videti svake jeseni u bačkim kanalima kao nepregledni broj uginulih riba) i na sav ostali živi svet vodotokova.

Tabela 17. Proizvodnja alkohola u Jugoslaviji 1986-1988. godine /podaci Poslovnog udruženja industrije vrenja Jugoslavije/

G o d i n a	Proizvedeno litara apsolutnog alkohola	
	Melasni alkohol	Žitni alkohol
1986.	61 459 073	2 766 898
1987.	63 361 508	2 035 562
1988.	69 394 808	1 308 264

Pod uslovom da se sva džibra od žitnog alkohola upotrebi kao stočna hrana, za šta je, kao što se zna, veoma pogodna, ostaje oko 830 000 kubnih metara melasne džibre, čiji je BPK_5 -potencijal zagadjenja (usvoji li se HPK 60 000 mg/l, BPK_5/HPK 0,83-0,85 i BPK_5 - ekvivalent stanovnika od 40 g/dan; Bronn /1975/), ekvivalentan BPK_5 - zagadjenju populacije od 2 875 000 stanovnika (12% stanovnika Jugoslavije (!)). Prečišćavanje otpadnih voda destilerije, čiji je džibra najznačajniji deo, je, samim tim, značajan doprinos smanjivanju ukupnog zagadjenja vodotokova. Anaerobni postupak prečišćavanja otpadnih tokova destilerije, sem toga, jedini obezbeđuje značajan deo energetske potrebe same destilerije. Na primer, metanizacijom vinske džibre se "pokriva" 48% energetske potrebe destilacije vina, a metanizacijom džibre stelje može se pokriti 41-51% energetske potrebe destilacije stelje /Bories, 1985/. Po podacima iz tabele 17, energetski potencijal metanizacije melasne džibre (usvajanjem, sem navedenih, vrednosti: efikasnost prečišćavanja od 70% i 0,35 kubnih metara proizvedenog metana po kilogramu razgradjenog HPK /Riera i sar., 1985/, toplotnu vrednost metana od 33 900 kJ/m³ /Behr, 1980/ i toplotnu vrednost ulja za loženje od 42 000 kJ/kg /Petersen, 1987/) je ravan toplotnoj vrednosti od oko 9 900 t ulja za loženje.

5.4.2. Melasna džibra korišćena u oglelima

Za oglede je korišćena, kao osnovna sirovina, uparena melasna džibra iz fabrike alkohola u Crvenki, tzv. Melavit, sa oko 65% suve materije. Rekonstitucijom tj, dodavanjem destilovane vode (i dodavanjem sulfata kada je to zahtevala postavka oglede), dobijana je melasna džibra različite koncentracije. Korišćenje Melavita imalo je dve velike prednosti. (1) Zbog svoje gustine Melavit se mogao mesecima čuvati u frižideru praktično bez promene sastava. (2) S obzirom na razblaživanje (na

džibru sa 4-8% SM) mogla se dobiti velika količina džibre za ogled vrlo ujednačenog sastava iz jedanput donete uparene džibre. Pokazalo se, jedino, da je džibra dobijena rekonstitucijom Melavita "siromašna" u sulfatima (prilikom uparavanja su sulfati verovatno ispali u talog kao kalcijumsulfat), oko 200 mg sulfata/l u proseku, tako da je za potrebe pojedinih oglada dodavan natrijumsulfat.

Koncentracija melasne džibre, i džibre uopšte, je različita, zavisno od razblaženja melase pre fermentacije i od primenjene tehnike destilacije alkohola. Deo tih razlika vidi se i iz podataka datih u tabeli 16. I sastav melasne džibre (melase šećerne repe) iz istog pogona varira u prilično širokim granicama /Basu, 1975/. Pitanje je, zato, šta uzeti kao reprezentativnu, modelsku, melasnu džibru. Po podacima tehničkog osoblja fabrike alkohola u Crvenki, čiju smo uparenu džibru koristili, originalna džibra ima oko 8% suve materije (melasna džibra fabrike alkohola u Kovinu, na primer, ima oko 9% SM). Odlučili smo se da usvojimo 8% SM kao koncentraciju suve materije u "nerazblaženoj" džibri, što odgovara HPK od 65-70 g/l. U istraživanjima se, međutim, sreće široka lepeza koncentracija melasne džibre priredjene za oglede: 12 g HPK/l /Sanders, 1977/, 65 i 100 g HPK/l /Hiatt i sar., 1973/, 35-100 g HPK/l /Riera i sar., 1985/, 51-57 g HPK/l /Bories, 1986/, 60,5 g HPK/l i 11,5% SM /Spriprasertsak i sar., 1985/, 80 g HPK/l i 6,7% SM /Silverio i sar., 1986/, 25 g HPK/l /Goslich i Schneider, 1987/, itd. Razlozi se ne navode uvek, međutim, može se reći da je zajednički imenitelj težnja da se razblaživanjem originalne džibre izbegnu inhibicije procesa metanizacije. Tako, na primer, Riera i sar. /1985/ navode da nije bilo moguće postići stabilne uslove rada sa nerazblaženom džibrom, sumnjajući pri tome na inhibiciju sulfidom. Iz tih i takvih razloga, i na osnovu sopstvenih iskustava, u radu je korišćena džibra u rasponu koncentracije SM od 4-9%, a u zavisnosti od postavke oglada koncentracija sulfata u džibri povećavana je na oko 2 ili oko 3 g/l.

Analize korišćene džibre date su u sklopu rezultata svake serije oglada kako bi se imao bolji uvid prilikom razmatranja, a ovde se navodi, kao primer, sastav džibre korišćene u prvom delu oglada - tabela 18, i HPK i koncentracija sulfata u džibri korišćenoj u jednoj fazi istraživanja - tabela 19.

Tabela 18. Prosečni sastav melasne džibre korišćene u jednoj seriji oglada

Pokazatelj	Količina
HPK, mg/l	34 400
Suva materija, g/l	42,02
Organska suva mat., g/l	31,50
Pepeo, g/l	10,52
Sulfati, mg SO ₄ /l	210
Isparljiv.masne kis., mg/l (kao sirćetna)	1140
Alkalitet, mg CaCO ₃ /l	1500
pH	5,82

Tabela 19. HPK i koncentracija sulfata u džibri korišćenoj u jednoj fazi ogleđa

Serijski broj / ogleđ	A _I	B _{II}	A _{III}	B _{IV}	A _V	B _{VI}	A _{VII}	B _{VIII}
HPK, g/l	32,1	48,2	64,2	48,2	64,2	48,2	67,6	50,7
SO ₄ , g/l	2,15	3,14	2,3	3,14	2,3	3,14	2,4	3,3

II. REZULTATI IZAJAVLJIVANJA

6.1. DVOSTEPNI PROCES AMONIJAKOVOG NEKISELINO PREČIŠĆAVANJA MELASNE DŽIBRI KAO NEKISELINO JAKO OXIDIZIRANJE ODPADNE VODE

U ovom radu ispitani su se različiti procesi amonijakovog ne-kiselino prečišćavanja kao oksidizirani postupci u kojima se u jednoj fazi, velikom organskim prečišćivačem, kao što je amonijakov oksid, u jednoj dodatnoj vodi uveliko razvijaju i oksidiziraju amonijak i njegove soli. Metoda otkriva kao najbolju oksidativnu vodu, koja se u jednoj oksidativnoj fazi (kao oksidativna faza) razvijaju i oksidiziraju amonijak i njegove soli. U postupku se usvajaju i drugi postupci, koji omogućuju i kombiniranje postupaka u praksi, kao što su:

1. faza je oksidativna faza, koja se razvijaju i oksidiziraju amonijak i njegove soli u jednoj fazi, velikom organskim prečišćivačem, kao što je amonijakov oksid, u jednoj dodatnoj vodi uveliko razvijaju i oksidiziraju amonijak i njegove soli. Metoda otkriva kao najbolju oksidativnu vodu, koja se u jednoj oksidativnoj fazi (kao oksidativna faza) razvijaju i oksidiziraju amonijak i njegove soli.

2. faza je oksidativna faza, koja se razvijaju i oksidiziraju amonijak i njegove soli u jednoj fazi, velikom organskim prečišćivačem, kao što je amonijakov oksid, u jednoj dodatnoj vodi uveliko razvijaju i oksidiziraju amonijak i njegove soli. Metoda otkriva kao najbolju oksidativnu vodu, koja se u jednoj oksidativnoj fazi (kao oksidativna faza) razvijaju i oksidiziraju amonijak i njegove soli.

6. REZULTATI I RAZMATRANJA

6.1. DVOSTEPENI PROCES ANAEROBNOG BIOLOŠKOG PREČIŠĆAVANJA MELASNE DŽIBRE KAO MODELSKE JAKO OPTEREĆENE OTPADNE VODE

U ovom radu odlučili smo se da ispitujemo proces anaerobnog biološkog prečišćavanja jako opterećenih otpadnih voda, tj. otpadnih voda sa, u prvom redu, velikim organskim zagadjenjem. Razlozi da reprezent (model) tih i takvih otpadnih voda bude melasna džibra izneti su i detaljno razmatrani u poglavlju 5.4.1: Melasna džibra kao modelska otpadna voda. Razlozi da se ispituje anaerobna obrada jako zagadjenih otpadnih voda, i da se to radi dvostepeno (višestepeno) i postupku sa uzlaznim tokom kroz sloj mulja, jasno proističu iz razmatranja iznetih u prethodnim poglavljima.

Treba ovde samo dodati da postoji malo informacija o dvostepenoj anaerobnoj obradi jako zagadjenih otpadnih voda, pogotovo malo informacija o kinetici takvog procesa. Kada to kažemo, mislimo na informacije kojima mi raspolažemo i do kojih smo mogli doći, i sa te strane se mora staviti određena ograda. Međutim, smatramo, a citirana literatura to verujemo da dokazuje, da smo došli do većine relevantnih informacija sa ovog područja i da se može stati iza tvrdnje da je područje dvostepenog anaerobnog prečišćavanja relativno slabo istraženo.

Ova istraživanja su zato imala za cilj utvrđivanje bitnih parametara procesa dvostepenog anaerobnog prečišćavanja jako zagadjenih otpadnih voda i formulisanje odgovarajućeg kinetičkog pristupa. Cilj je, prema tome, bio da se ovlada procesom dvostepenog anaerobnog prečišćavanja u meri potrebnoj da stečeno znanje iz ovih fundamentalnih istraživanja bude osnova za primenjena istraživanja, tj. inženjerizaciju procesa.

6.1.1. Postavka i način vođenja ogleda. Kontinualni dvostepeni proces anaerobnog prečišćavanja

Postavka ogleda se sastojala u sledećem: razdvojiti "gasnu fazu" dvostepenog procesa, tj. biogas iz prvog i drugog stepena voditi i tretirati odvojeno, a proces voditi tako da se dobije što više što boljeg gasa iz drugog stepena koji bi se koristio kao energant, dok bi se gas iz prvog stepena odbacio ili koristio u druge svrhe. Koliko nam je poznato, to je bitno drugačiji prilaz od radova na dvostepenim procesima anaerobnog prečišćavanja, počevši od radova koji su inaugurisali dvostepeni (dvofazni) proces: Ghosh-a i Pohland-a /1974/ i Ghosh-a i Klass-a /1978/, na primer, pa nadalje, u kojima se gasna faza oba stepena tretira zajedno (sem u radu Ghosh-a i sar., iz 1985., gde se govori o mogućnosti razdvojenog korišćenja gasa iz acidogene i metanogene faze).

U skladu sa ovakvom postavkom trebalo je, postepenim povećavanjem hidrauličkog i/ili zapreminskog opterećenja (količine organske materije koja se unosi po jedinici zapremine digestora na dan) pogoršati uslove za metansko vrenje u prvom stepenu, odnosno voditi proces u prvom stepenu ka preovladjujućoj acidogenezi, a manjim opterećenjem drugog stepena voditi proces u tom stepenu ka preovladjujućoj metanogenezi. Najpogodniji način za to je, kao što se zna, kontrola kinetike, tj. pogodna regulacija hidrauličkog vremena zadržavanja - retencije otpadne vode u prvom i drugom stepenu. Sama konstrukcija aparature (za karakteristike ogledne aparature i detalje vezane za način napajanja i funkcionisanje aparature videti u poglavlju MATERIJAL I METODE) postavila je, medjutim, značajna ograničenja u provodjenju osnovne ideje. Naime, s obzirom na oblik digestora, na raspoloživi materijal (staklene cevi) i na raspoložive pumpe, bili smo veoma ograničeni u izboru retencija, što smo delom kompenzovali promenom, smanjenjem, zapremine digestora prvog stepena, čime je odnos retencija prvog i drugog stepena povećan sa 1:3 na 1:4. Pošto su reaktori bili u direktnoj hidrauličkoj vezi, uporedo sa smanjenjem retencije u prvom stepenu smanjivala bi se retencija i u drugom stepenu.

Podaci u tabeli 20 jasno ilustruju osnovnu ideju da se skraćanjem retencije povećava opterećenje prvog stepena, do vrlo visokih 38 g HPK/l*d, što je veće i od opterećenja koje su primenili Ng i sar. /1985/, kada se preračuna, naravno, na biodegradabilni deo unete organske materije (za našu džibru moguće je primeniti faktor 0,83-0,85 koji koristi Bronn /1975/). Istovremeno, shodno odabranom odnosu retencija, opterećenje drugog stepena je tri puta manje, računato naravno na polaznu džibru. Stvarno opterećenje, količina organskih materija uneta u drugi stepen sa efluentom prvog stepena, je naravno još manje, za onu količinu organ-

ske materije koju troši prvi stepen. To se osobito lepo vidi na slici 20, gde su histogramima prikazana opterećenja primenjena u ovim ogledima. Moglo bi se postaviti pitanje zašto uopšte iskazivati opterećenje drugog stepena na polaznu džibru (tzv. HPK₀ ili oSMo), kada je to računaska vrednost (nazvaćemo tako iskazano opterećenje "nominalno opterećenje") a ne stvarno stanje. Medjutim, predlažemo da se odnos nominalnog, ZO_{II} (g HPK₀/l*d), ZO'_{II} (g oSMo/l*d) i efektivnog $ZO_{II/I}$ (gHPK_I/l*d), $ZO'_{II/I}$ (g oSM_I/l*d) opterećenja drugog stepena definiše kao jedan od kriterijuma efikasnosti dvostepenog procesa koncipiranog tako ga se (samo) biogas iz drugog stepena koristi kao energant.

Potrošena organska materija u prvom stepenu iskazuje se tada kao gubitak "hrane" za mikrofloru drugog stepena. Taj kriterijum efikasnosti nazvaćemo **specifični utrošak supstrata u prvom stepenu**, a iskazati ga kao razliku nominalnog i efektivnog opterećenja drugog stepena u odnosu na nominalno opterećenje drugog stepena, u procentima naravno, kako bi dobijena vrednost bila jasna i laka za tumačenje. Što je ta vrednost manja, gubici organske materije sa biogasom prvog stepena su manji (tabela 20).

Sa druge strane, smanjenje razgradnje organske materije u prvom stepenu znači i manju prečišćenost otpadne vode u tom stepenu, što je na prvi pogled suprotno osnovnoj ulozi procesa, da prečišćava otpadnu vodu. Dobro se zna, medjutim, da je u osnovi koncepcije dvostepenog procesa da prvi stepen vrši "pripremu" otpadne vode za drugi stepen: hidrolizu (ukoliko je potrebna) i acidogenezu razgradljivog supstrata; a da se razgradnja - prečišćavanje, glavni njen deo, vodi u drugom stepenu. Tu "pripremu" supstrata hteli smo, takodje, da postignemo postavljenim načinom povećavanja opterećenja.

Drugi način povećavanja opterećenja, s obzirom na navedena ograničenja u smanjanju retencije, bio je da se menja, povećava, koncentracija organske materije u otpadnoj vodi. Nismo se, u okviru prve dve serije ogleda, odlučili na njega, već smo koristili melasnu džibru (dobijenu rekonstitucijom Melavita, uparene melasne džibre) iste koncentracije, kako bi olakšali kasniju kinetičku interpretaciju.

U ovoj fazi koristili smo melasnu džibru sa oko 4% suve materije (HPK₀ = 34,4 g/l i oSMo = 31,5 g/l) čija je analiza (tabela 18), kao i detaljno obrazloženje izbora koncentracije džibre u ogledima, data u delu 5.4.2: Melasna džibra korišćena u ogledima.

I na kraju, razlozi za izbor mezofilne oblasti rada, odnosno radne temperature od 37⁰C koja je korišćena u svim ogledima. Saglasnosti u literaturi oko izbora radne temperature nema. I pored poznatih prednosti termofilnog rada smatra se da "poboljšanje performansi nije dovoljno impresivno u odnosu na mnogo teži rad" /Sheehan i Greenfield, 1980/, mada se, i kada je o performansama termofil-

Tabela 20. Hidraulička vremena zadržavanja (θ) i zapreminska opterećenja (ZO) primenjena u kontinualnom dvostepenom procesu anaerobnog prečišćavanja (1)

$\theta_I : \theta_{II}$	Ravnatež. stanje broj	θ_I [dan]	θ_{II} [dan]	θ_{I+II} [dan]	ZO_I $\left[\frac{gHPKo}{l \cdot d} \right]$	ZO_{II} $\left[\frac{gHPKo}{l \cdot d} \right]$	$ZO_{II/I}$ $\left[\frac{gHPKo}{l \cdot d} \right]$	HO_{I+II} $\left[\frac{gHPKo}{l \cdot d} \right]$	$\frac{ZO_{II} - ZO_{II/I}}{ZO_{II}}$ [%]	(2)
1 : 3	1	5,26	15,8	21,0	6,55	2,20	0,99	1,65	55	
	2	3,23	9,7	12,9	10,58	3,53	2,04	2,65	42	
	3	2,56	7,7	10,2	13,49	4,49	2,97	3,37	34	
1 : 4	4	2,56	10,2	12,8	13,49	3,42	2,20	2,73	36	
	5	1,64	6,6	8,2	20,85	5,28	3,85	4,22	27	
	6	0,90	3,6	4,5	38,22	9,68	7,95	7,73	18	
$\theta_I : \theta_{II}$	Ravnatež. stanje broj	θ_I [dan]	θ_{II} [dan]	θ_{I+II} [dan]	ZO'_I $\left[\frac{goSMo}{l \cdot d} \right]$	ZO'_{II} $\left[\frac{goSMo}{l \cdot d} \right]$	ZO'_{I+II} $\left[\frac{goSMI}{l \cdot d} \right]$	ZO'_{I+II} $\left[\frac{goSMo}{l \cdot d} \right]$	$\frac{ZO'_{II} - ZO'_{II/I}}{ZO'_{II}}$ [%]	(2)
1 : 3	1	5,26	15,8	21,0	6,05	2,02	0,58	1,51	71	
	2	3,23	9,7	12,9	9,70	3,23	1,37	2,43	58	
	3	2,56	7,7	10,2	12,35	4,12	1,87	3,09	55	
1 : 4	4	2,56	10,2	12,8	12,35	3,13	1,40	2,50	55	
	5	1,64	6,6	8,2	19,10	4,84	2,32	3,86	52	
	6	0,90	3,6	4,5	35,00	8,87	4,66	7,07	47	

(1) Za objašnjenje oznaka i simbola videti Tumač upotrebljenih oznaka i simbola u eksperimentalnom delu rada

(2) Specifični utrošak supstrata u I stepenu - kriterijum efikasnosti dvostepenog procesa

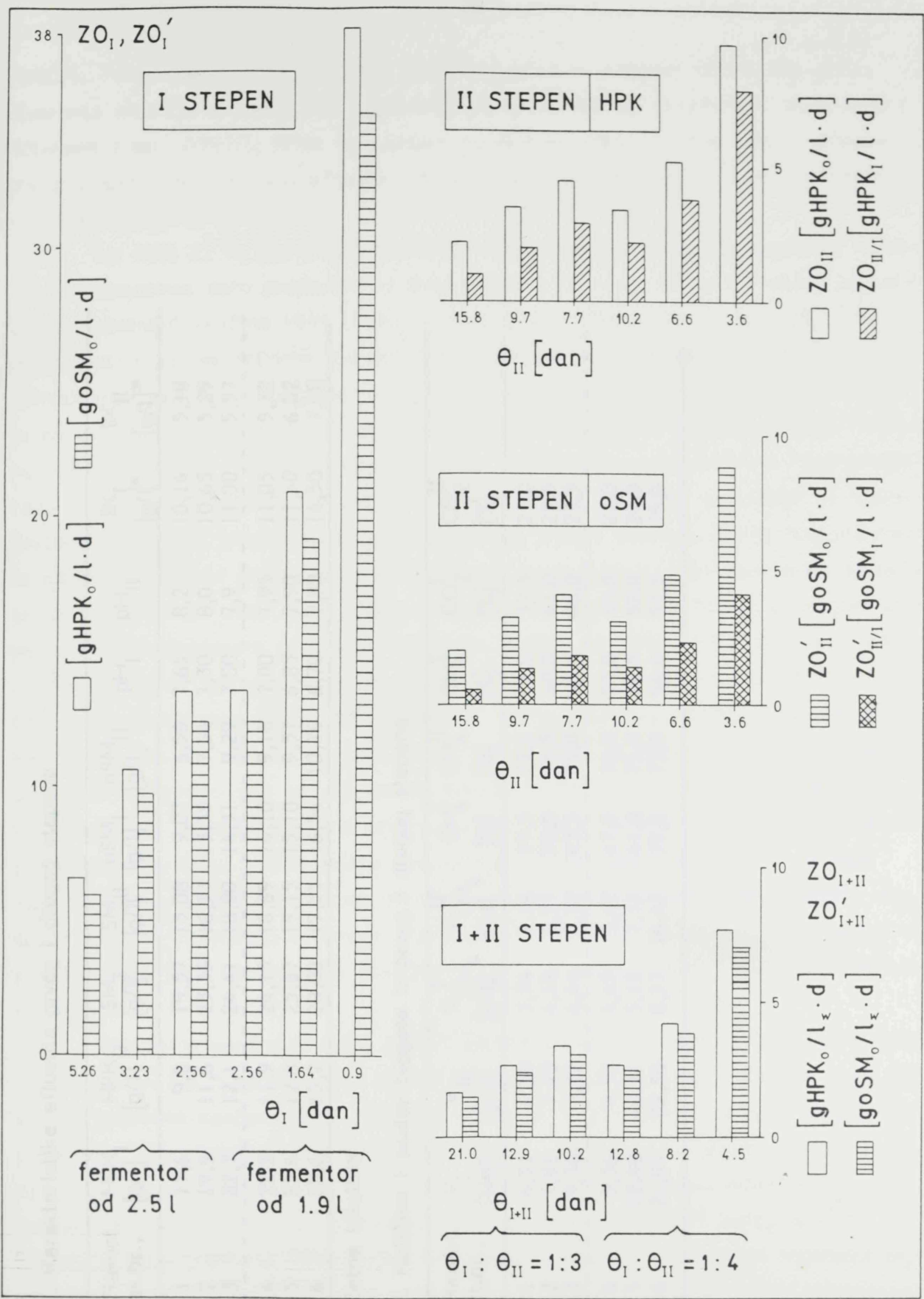
ne anaerobne razgradnje reč, sreću kontradiktorni podaci, kao što su Ono-a /1964/ i Jackson-a /1966/. Basu i Leclerc /1973/ tvrde, međutim, da je termofilna anaerobna razgradnja samo neznatno bolja od mezofilne. Novija literatura daje blagu prednost termofilnoj razgradnji melasne džibre /Spriprasertsak i sar., 1985/, kao i vinske džibre /Romero i sar., 1988/. Koliko nam je poznato, jedini je Ghosh /1986/ ispitivao uticaj temperature na dvofaznu anaerobnu razgradnju, našavši da pogodnost mezofilne, odnosno termofilne razgradnje zavisi od hemijskog sastava supstrata. Svi ostali nama poznati radovi o dvostepenoj (dvofaznoj) razgradnji su u mezofilnoj oblasti. S obzirom na sve to, na preovladujuću praksu mezofilnog rada, i na naše tehničke mogućnosti, izabrali smo rad u mezofilnoj oblasti.

6.1.2. Karakterizacija procesa. Prečišćavanje otpadne vode. Proizvodnja biogasa

U prvoj seriji oglada, sa odnosom vremena zadržavanja otpadne vode u prvom i drugom stepenu od 1:3, ostvarena su tri ravnotežna stanja tokom skraćivanja retencije. Smanjenjem zapremine fermentora prvog stepena, sa 2,5 na 1,9 litara, odnos vremena zadržavanja u prvom i drugom stepenu je povećan na 1:4. Pri tom odnosu retencija, u drugoj seriji oglada, prilikom daljeg skraćivanja retencije ostvarena su još tri ravnotežna stanja. Karakteristike efluenta prvog i drugog stepena date su u tabeli 21, a količina i sastav biogasa iz prvog i drugog stepena u tabeli 22.

6.1.2.1. Prečišćavanje otpadne vode

Kako se iz podataka u tabeli 21 vidi, skraćenje retencije otpadne vode u prvoj seriji oglada na polovinu odrazilo se uglavnom negativno na karakteristike efluenta prvog stepena: raste koncentracija organske materije u efluentu, što se dobro vidi i sa slike 21. Jasno, s obzirom na odnos retencija, porast koncentracije organske materije u efluentu drugog stepena je izražen u manjoj meri. Ono što je pozitivno je porast koncentracije isparljivih kiselina u efluentu prvog stepena "hrane" za metanogene u drugom stepenu, čime se počinje ostvarivati uloga prvog stepena kao pripreme supstrata za drugi stepen. To je praćeno, naravno, opadanjem pH u prvom stepenu, slika 22. Ovde treba istaći, pošto se radi o visokom pH u prvom, a pogotovo drugom stepenu (a u literaturi se kao optimalne vrednosti za metanogenezu obično navode niže vrednosti), da je, zbog veoma visokog sadržaja katjona (čime se džibre u pravilu odlikuju), karakteristično za anaerobnu obradu otpadnih voda destilerija stvaranje velikog ukupnog alkaliteta čija je posledica visoki pH (kako su to, čini se prvi put tako eksplicitno, utvrdili Bories i Maugenet



Slika 20. Zapreminsko opterećenje procesa (ZO)

Tabela 21. Karakteristike efluenta prvog i drugog stepena

$\theta_I : \theta_{II}$	Ravnost. st.br.,	HPK _I [g/l]	HPK _{II} [g/l]	SM _I [g/l]	SM _{II} [g/l]	oSM _I [g/l]	oSM _{II} [g/l]	pH _I	pH _{II}	IK _I [g/l]*	IK _{II} [g/l]*
1	15,6	9,8	19,57	15,08	9,03	6,56	7,65	8,2	10,14	5,18	
1 : 3	19,9	11,6	23,35	16,53	13,39	7,54	7,30	8,0	10,65	5,29	
---	22,7	12,1	24,41	18,80	14,31	9,29	7,00	7,9	11,00	5,57	
---	22,5	11,9	24,15	18,69	14,10	9,18	7,00	7,95	11,05	5,32	
1 : 4	25,4	12,8	25,87	19,15	15,10	9,57	6,85	7,90	11,50	6,02	
---	28,6	15,2	28,02	19,55	16,54	10,26	6,70	7,90	14,50	7,00	

* kao sirćetna kiselina

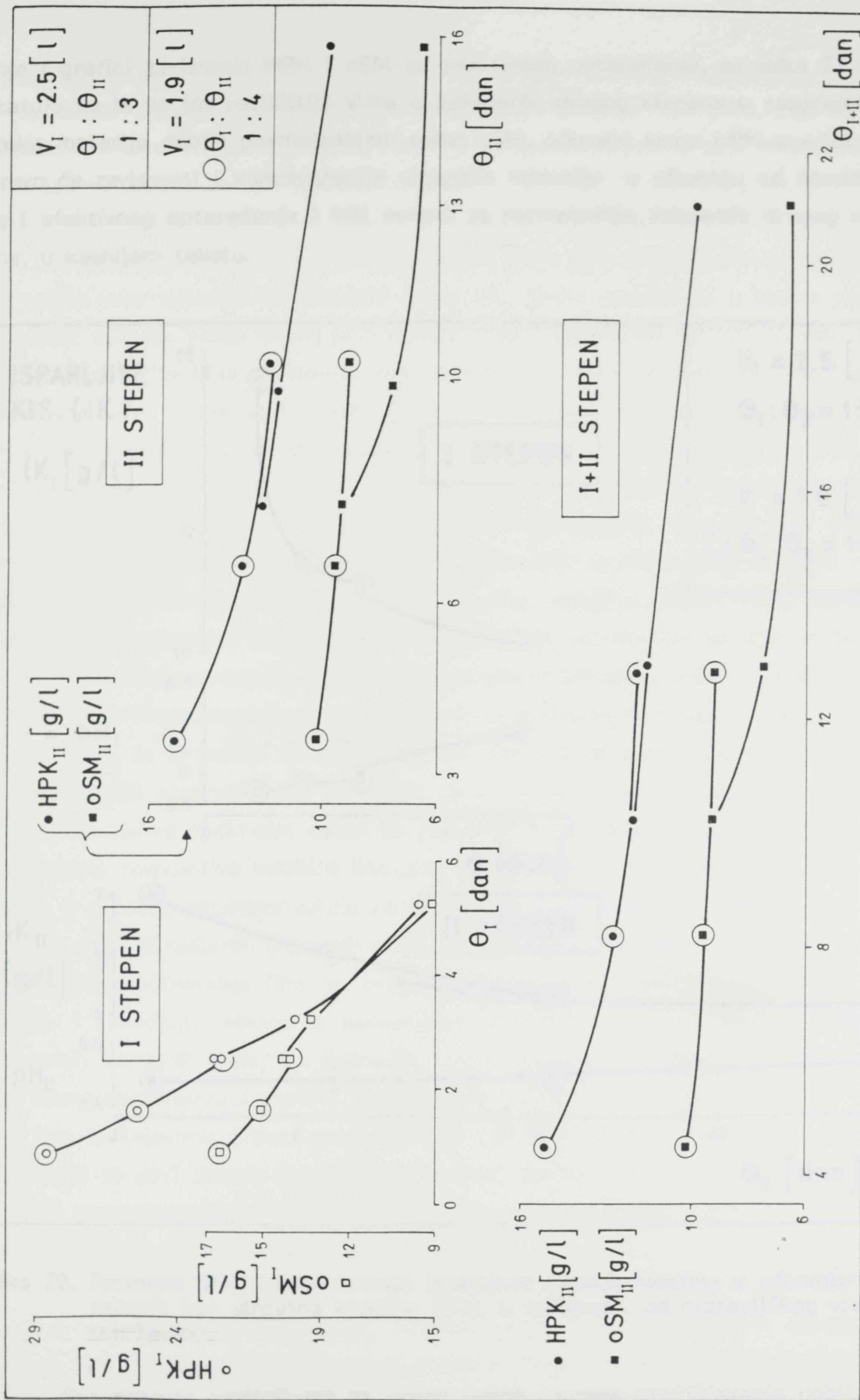
Tabela 22. Količina i sastav biogasa iz prvog i drugog stepena

$\theta_I : \theta_{II}$	Ravnost. st.br.,	V _I [l/d]	V _{II} [l/d]	V ^I CH ₄ [l/d]	V ^{II} CH ₄ [l/d]	CH ₄ ^I [%]	CH ₄ ^{II} [%]	CH ₄ ^Σ [%]	CO ₂ ^I [%]	CO ₂ ^{II} [%]
1	6,51	1,50	3,74	1,16	57,5	77,0	61,0	37,5	21,0	
1 : 3	7,91	3,40	4,19	2,57	53,0	75,5	60,0	41,0	22,5	
---	9,34	7,72	4,44	5,79	47,5	75,0	60,0	48,0	23,5	
---	9,36	4,50	4,45	3,42	47,5	76,0	57,0	48,0	23,0	
1 : 4	12,48	10,31	5,12	7,73	41,0	75,0	56,5	52,0	24,0	
---	21,87	22,50	8,53	16,43	39,0	73,0	56,0	57,5	25,0	

/1980/). Tome treba dodati i veliku količinu azota u melasnoj džibri, što preko stvaranja amonijaka dovodi do formiranja jakog puferskog sistema (to potvrđuju i Gil-Pena i sar. /1987/), čime se takodje objašnjava relativno visok pH u efluentu prvog stepena, a osobito u efluentu drugog stepena (slika 22), i pored značajne količine isparljivih kiselina.

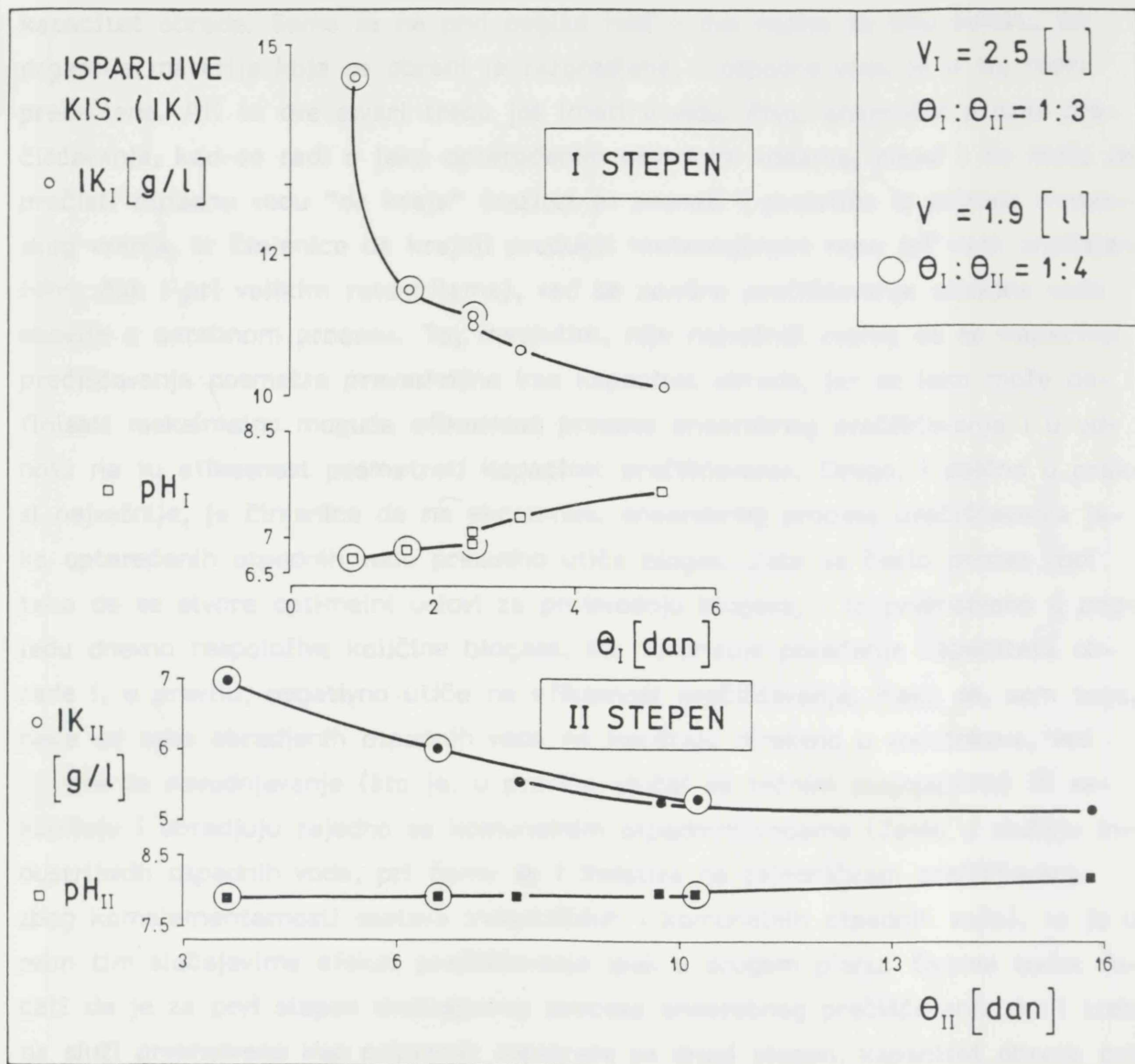
Na slici 21 se jasno vidi različito iskazivanje koncentracije organske materije u efluentima dato preko HPK i dato preko oSM, koje ne potiče samo od različitih "ulaznih" veličina HPK ($HPK_o = 34,4 \text{ g/l}$) i oSM ($oSM_o = 31,5 \text{ g/l}$). Poznato je, naime, da se prilikom određivanja organske suve materije deo isparljivih komponenti gubi, a sa druge strane moguće je da se (mali) deo organske materije ne oksiduje dihromatom. Otuda različita infleksija krivih koje odslikavaju promenu HPK i promenu oSM u efluentima prvog i drugog stepena prilikom "ubrzavanja" rada u prvoj seriji oglada. Porast HPK efluenta prvog stepena je praktično pravolinijski, dok bi se, posmatrajući samo promenu oSM u efluentu prvog stepena moglo zaključiti da prvi stepen prvo teže podnosi (uostalom i veće) skraćenje retencije sa 5,26 na 3,23 dana, nego dalje smanjenje na 2,56 dana. Stanje u drugom stepenu, i u dvostepenom procesu u celini je, sudeći po obliku krive promene oSM, upravo suprotno: tek skraćenje retencije sa 3,23 na 2,56 dana nešto ozbiljnije utiče na smanjenje razgradnje, dok je "odziv" drugog stepena, sudeći po promeni HPK, linearan. Te razlike, između HPK i oSM efluenta nisu, doduše, tolike da bi se moglo na osnovu njih sa sigurnošću tvrditi da iskazivanje koncentracije organske materije u efluentima samo preko organske suve materije, na primer, daje potpuno drugačiju sliku o intenzitetu razgradnje, ali bez svake sumnje je da daje različitu sliku. Može se, u ovom momentu razmatranja, prema tome, utvrditi da treba suditi o razgradnji organske materije u toku dvostepenog procesa anaerobnog prečišćavanja jako opterećenih otpadnih voda i na osnovu HPK i na osnovu oSM u efluentima.

Skraćenje retencije znači porast zapreminskog opterećenja organskim materijama (slika 20). U prvoj seriji oglada je opterećenje povećano oko dva puta. Zavisnost promene koncentracije organske materije u efluentima prvog i drugog stepena, kao i dvostepenog procesa posmatranog u celini (prvi + drugi), od povećanja opterećenja (prikazano na slikama 23 i 24) verovatno nešto bolje odslikava "odziv" drugog stepena i dvostepenog procesa, na "ubrzavanje" rada, nego što to prikazuju krive promena HPK i oSM efluenta u funkciji skraćivanja retencije prikazane na slici 21. Sem toga, na ovaj način se grafički iskazuje uticaj efektivnog i nominalnog opterećenja drugog stepena na koncentraciju organskih materija u efluentu drugog stepena. Grafici zavisnosti HPK i oSM efluenta od nominalnog optere-



Slika 21. Promena HPK i organske suve materije (oSM) u efluentima u zavisnosti od hidrauličkog vremena zadržavanja (θ)

ćenja i grafici zavisnosti HPK i oSM od efektivnog opterećenja, sa slika 23 i 24, pokazuju da bi se još različitija slika o ponašanju drugog stepena u razgradnji organske materije dobila posmatranjem samo oSM, odnosno samo HPK u efluentu. Upravo će zavisnosti i koncentracije organske materije u efluentu od nominalnog i efektivnog opterećenja i biti osnova za razmatranje delovanja drugog stepena, u kasnijem tekstu.



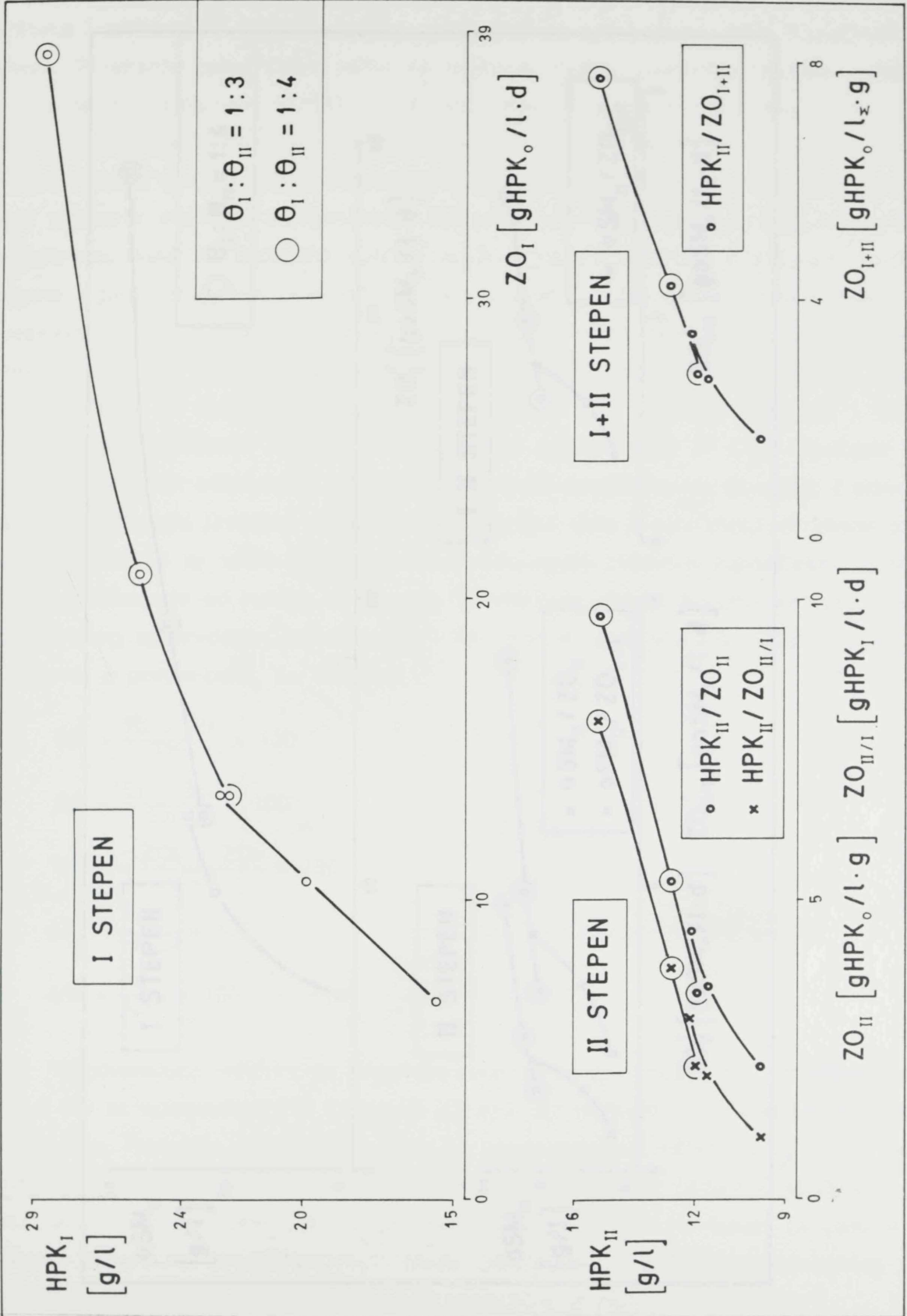
Slika 22. Promena pH i koncentracije isparljivih masnih kiselina u efluentima, izraženih kao sirćetna kiselina (IK), u zavisnosti od hidrauličkog vremena zadržavanja

Dva osnovna kriterijuma za ocenu nekog procesa prečišćavanja uobičajena u praksi, su (1) kapacitet prečišćavanja i (2) efikasnost prečišćavanja. Kapacitet

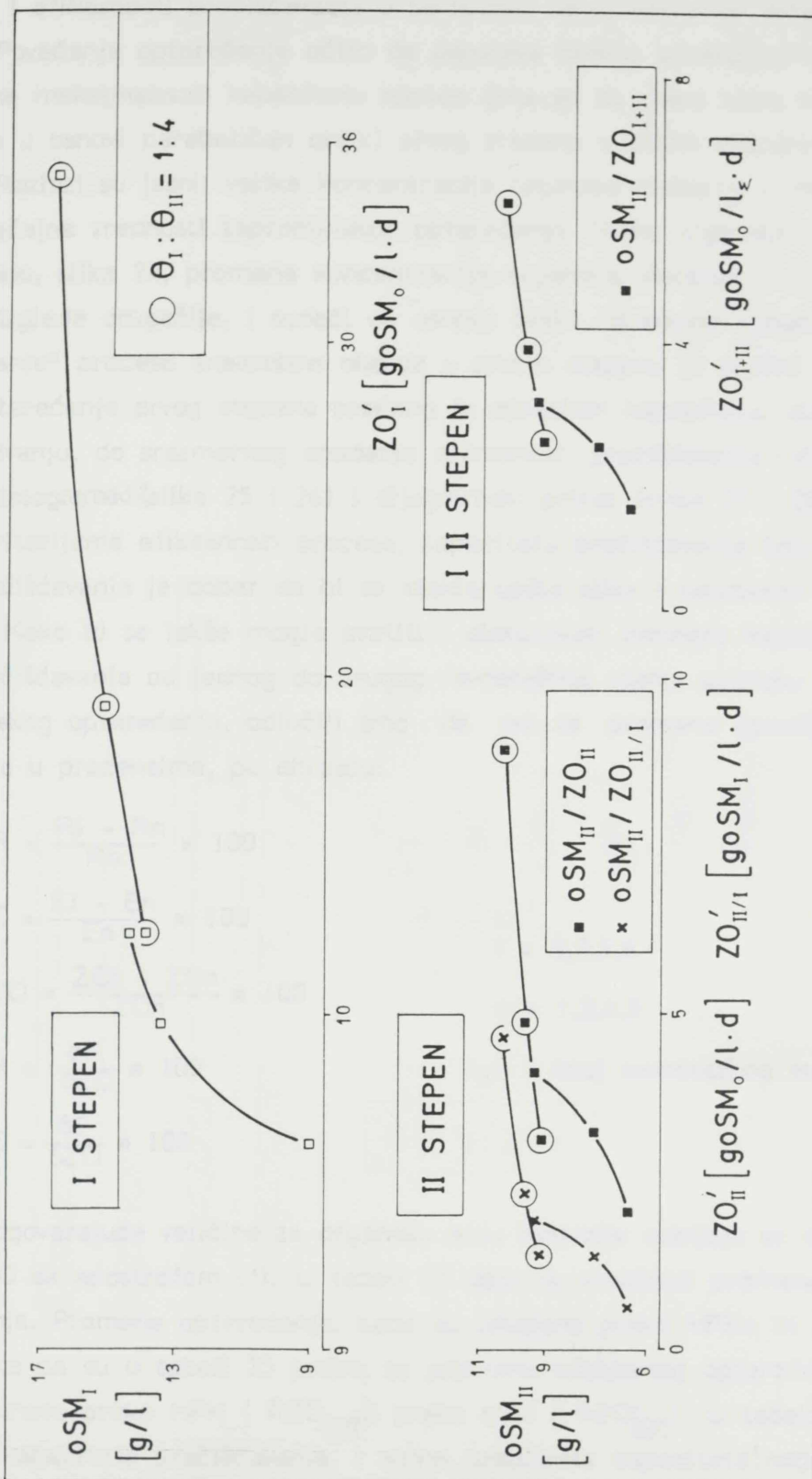
prečišćavanja je definisan kao količina razgradjene organske materije po jedinici zapremine digestora na dan; a efikasnost prečišćavanja kao udeo, izražen u procentima, razgradjene organske materije od biorazgradljivog dela influenta. Pri tome je, na osnovu ranijih ispitivanja, usvojen koeficijent bionerazgradljivosti džibre $S_r = 0,222$ (22,2% od HPKo) i $S'_r = 0,201$ (20,1% od oSMo).

Smatramo da kapacitet prečišćavanja, kada je o anaerobnim procesima prečišćavanja jako opterećenih otpadnih voda reč, treba posmatrati u prvom redu kao kapacitet obrade. Samo se na prvi pogled radi o dva naziva za istu pojavu, jer organska materija koja se obradi je razgradjena, i otpadna voda je u toj meri prečišćena. Ali tu dve stvari treba još imati u vidu. Prvo, anaerobni proces prečišćavanja, kad se radi o jako opterećenim otpadnim vodama, nikad i ne može da prečisti otpadnu vodu "do kraja" (razlozi su poznati i proističu iz prirode metanskog vrenja, iz činjenice da krajnji produkti metanogeneze nose još uvek značajan HPK, čak i pri velikim retencijama), već se završno prečišćavanje otpadne vode obavlja u aerobnom procesu. To, međutim, nije najvažniji razlog da se kapacitet prečišćavanja posmatra prevashodno kao kapacitet obrade, jer se lako može definisati maksimalno moguća efikasnost procesa anaerobnog prečišćavanja i u odnosu na tu efikasnost posmatrati kapacitet prečišćavanja. Drugo, i obično u praksi najvažnije, je činjenica da na ekonomiku anaerobnog procesa prečišćavanja jako opterećenih otpadnih voda presudno utiče biogas. Zato se često proces vodi tako da se stvore optimalni uslovi za proizvodnju biogasa, i to prvenstveno u pogledu dnevno raspoložive količine biogasa, što favorizuje povećanje kapaciteta obrade i, u pravilu, negativno utiče na efikasnost prečišćavanja. Kako se, sem toga, neke od tako obradjenih otpadnih voda ne ispuštaju direktno u vodotokove, već koriste za navodnjavanje (što je, u pravilu, slučaj sa tečnim stajnjacima) ili sakupljaju i obradjuju zajedno sa komunalnim otpadnim vodama (često u slučaju industrijskih otpadnih voda, pri čemu se i insistira na zajedničkom prečišćavanju zbog komplementarnosti sastava industrijskih i komunalnih otpadnih voda), to je u svim tim slučajevima efekat prečišćavanja ipak u drugom planu. Ovome treba dodati da je za prvi stepen dvostepenog procesa anaerobnog prečišćavanja, koji treba da služi prvenstveno kao priprema supstrata za drugi stepen, kapacitet obrade primereniji termin od kapaciteta prečišćavanja.

Povećavanjem opterećenja u prvoj seriji oglada (odnos retencija 1:3), odnosno skraćivanjem retencije prvog stepena raste, naravno, kapacitet obrade (slike 25 i 26). Porast kapaciteta prvog stepena, daljim povećanjem opterećenja prelaskom na treće ravnotežno stanje pri retenciji od 2,56 dana, gotovo sasvim prestaje (vrednosti računata preko HPK), što se dobro vidi i na osnovu histogramskog



Slika 23. Promena HPK u efluentima, u zavisnosti od zapreminskog opterećenja



Slika 24. Promena organske suve materije, oSM, u efluentima, u zavisnosti od zapremnog opterećenja

prikaza na slikama 25 i 26, ali još bolje na slikama 27 i 28 gde je promena kapaciteta i efikasnosti prečišćavanja u zavisnosti od opterećenja data "klasično", krivom. Povećanje opterećenja očito da usporava proces anaerobne obrade, približavamo se maksimalnom kapacitetu obrade (zna se da svaka kriva kapaciteta obrade ima u osnovi paraboličan oblik) prvog stepena u datim eksperimentalnim uslovima. Razlozi su jasni: velika koncentracija organske materije u otpadnoj vodi, i već značajne vrednosti zapreminskog opterećenja. Preko organske suve materije posmatrano, slika 24, promena koncentracije organske materije u efluentu prvog stepena izgleda drugačije, i sudeći na osnovu ovako iskazanog kapaciteta (slika 26) "usporavanje" procesa anaerobne obrade u prvom stepenu je znatno manje. Povećanje opterećenja prvog stepena praćeno je porastom kapaciteta, ali dovodi, prema očekivanju, do srazmernog opadanja efikasnosti prečišćavanja (slike 27 i 28).

Histogramski (slike 25 i 26) i dijagramski prikaz (slike 27 i 28) promene osnovnih kriterijuma efikasnosti procesa, kapaciteta prečišćavanja (obrade) i efikasnosti prečišćavanja je dobar da bi se stekla opšta slika o tendenciji promene u procesu. Kako bi se lakše mogle pratiti i diskutovati promene kapaciteta i efikasnosti prečišćavanja od jednog do drugog ravnotežnog stanja u odnosu na promene zapreminskog opterećenja, odlučili smo da sve te promene (gradijente) kvantifikujemo u procentima, po obrascu:

$$\delta R = \frac{R_i - R_n}{R_n} \times 100$$

$$\delta E = \frac{E_i - E_n}{E_n} \times 100$$

$$\delta ZO = \frac{ZO_i - ZO_n}{ZO_n} \times 100$$

$$\Delta R = \frac{\delta R}{\delta ZO} \times 100$$

$$\Delta E = \frac{\delta E}{\delta ZO} \times 100$$

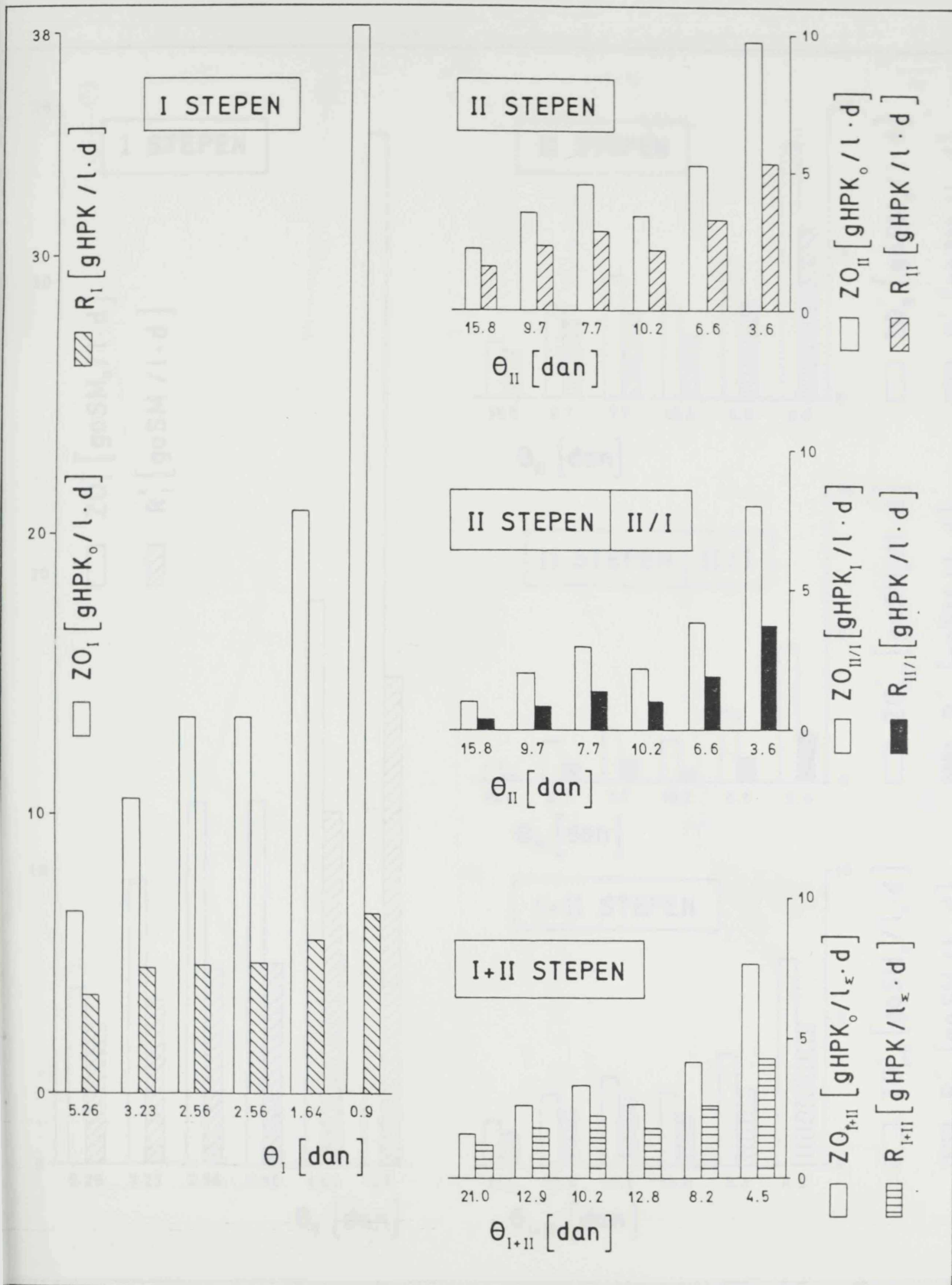
$$i = 2,3,5,6$$

$$n = 1,2,4,5$$

i, n - broj ravnotežnog stanja

Odgovarajuće veličine za organsku suhu materiju dobijaju se obeležavanjem R, E i ZO sa apostrofom ('). U tabeli 23 date su vrednosti promene (gradijenta) opterećenja. Promene opterećenja, kada su iskazane preko HPKo ili oSMo su identične, tako da su u tabeli 23 jedino za promenu efektivnog opterećenja date vrednosti računane preko HPK ($\delta ZO_{II/I}$) i preko oSM ($\delta ZO'_{II/I}$). U tabeli 24 date su promene kapaciteta prečišćavanja, i odnos gradijenta kapaciteta i odgovarajućeg gradijenta opterećenja što ćemo nazvati specifični gradijent kapaciteta:

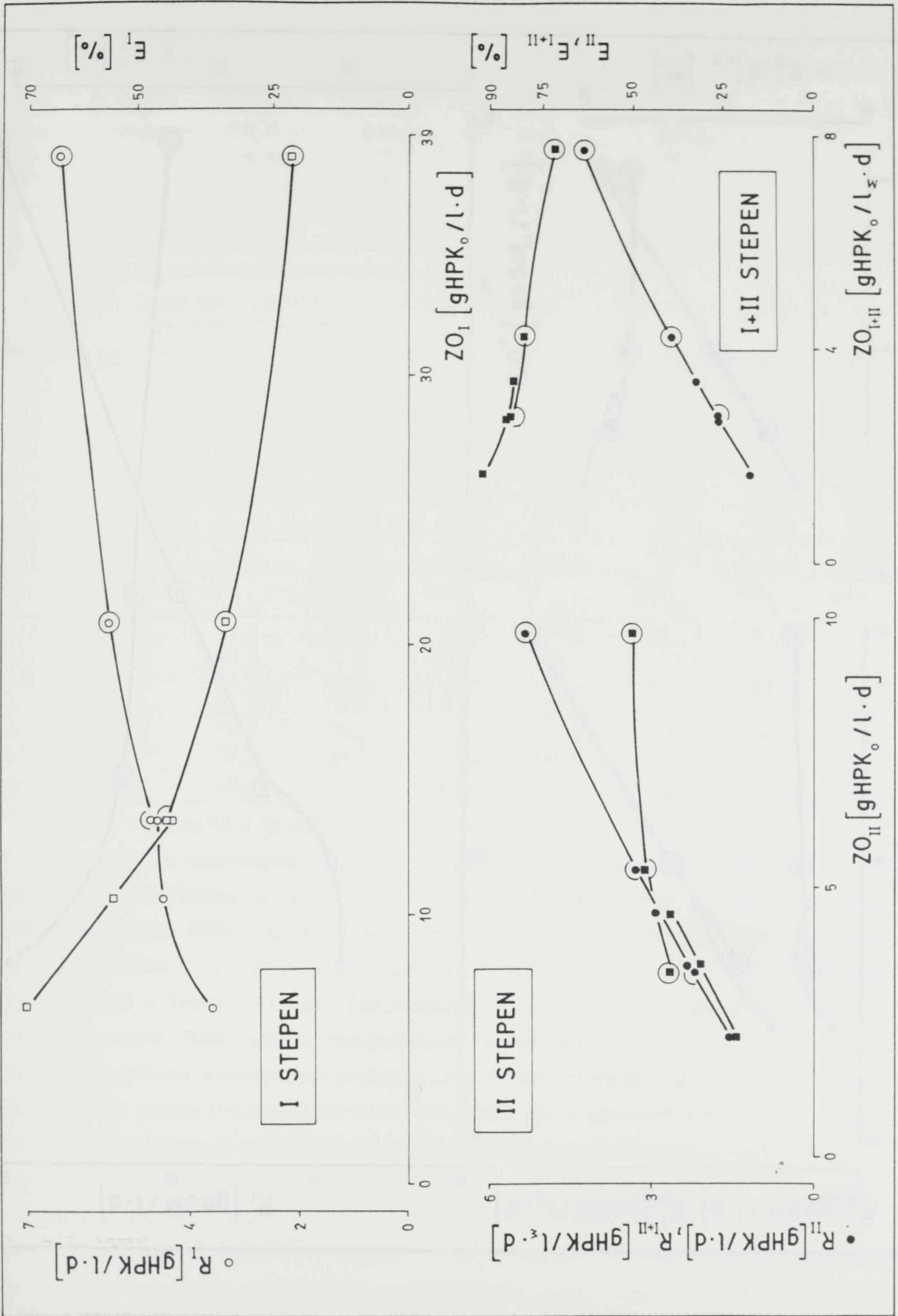
$$\Delta R = \frac{\delta R}{\delta ZO} \times 100 \quad (\%)$$



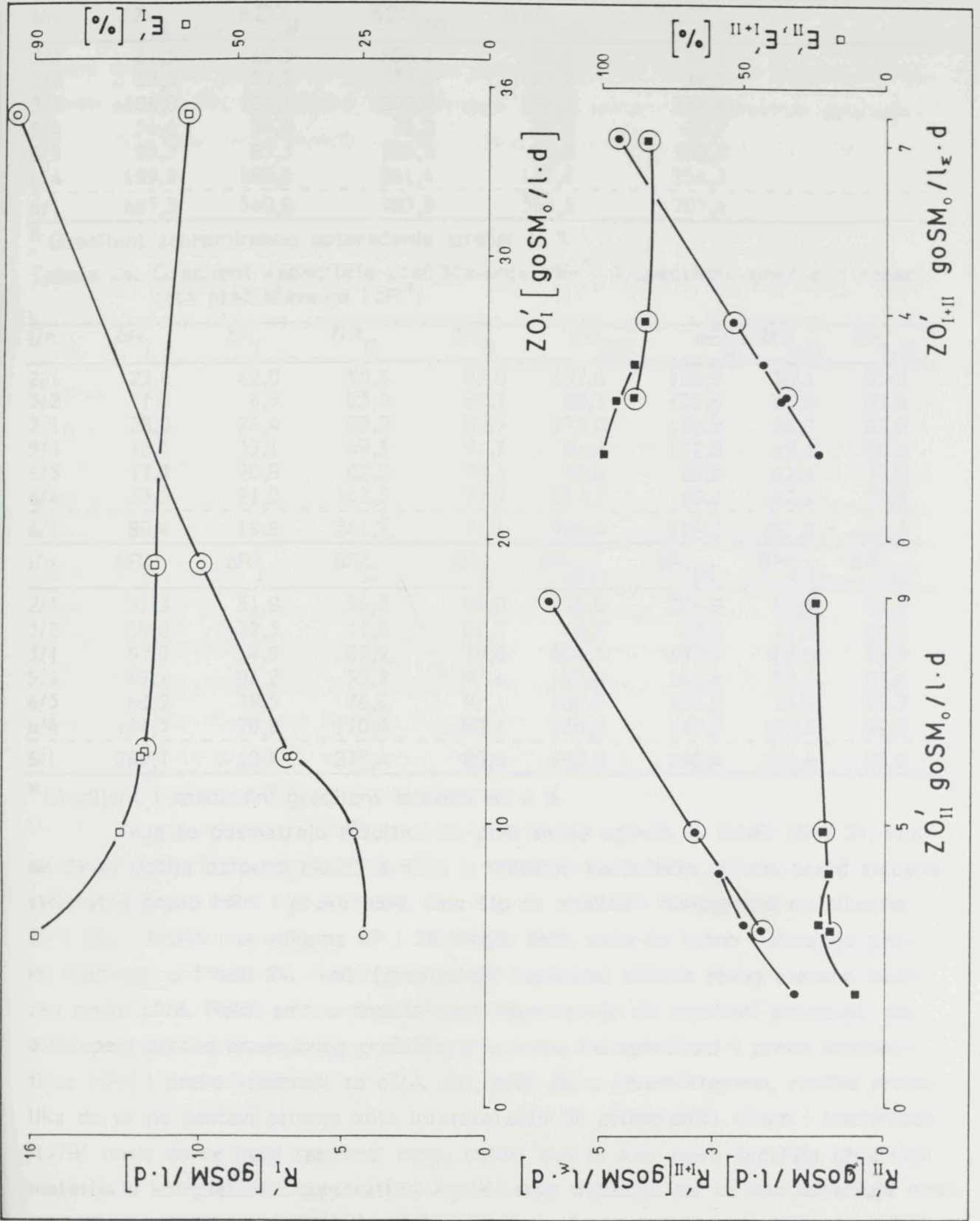
Slika 25. Zavisnost kapaciteta prečišćavanja, odnosno kapaciteta obrade, (R) od zapreminskog opterećenja. Vrednosti na osnovu HPK



Slika 26. Zavisnost kapaciteta prečišćavanja, odnosno kapaciteta obrade (R') od zapreminskog opterećenja. Vrednosti na osnovu oSM



Šlika 27. Zavisnost kapaciteta prečiščavanja (R) i efikasnosti prečiščavanja (E) od zapremskog opterećenja. Vrednosti na osnovu HPK



Slika 28. Zavisnost kapaciteta prečišćavanja (R') i efikasnosti prečišćavanja (E') od zapreminskog opterećenja. Vrednosti na osnovu oSM

Tabela 23. Gradijent zapreminskog opterećenja (δZO^*)

i/n	δZO_I	δZO_{II}	$\delta ZO_{II/I}$	δZO_{I+II}	$\delta ZO'_{II/I}$
2/1	61,5	60,5	106,1	60,6	136,2
3/2	27,5	27,5	45,6	27,2	36,5
3/1	106,0	104,1	200,0	104,2	222,4
5/4	54,6	54,4	75,0	54,6	65,7
6/5	83,3	83,3	106,5	83,2	100,9
6/4	183,3	183,0	261,4	183,2	254,3
6/1	483,5	340,0	703,0	368,5	703,4

* Gradijent zapreminskog opterećenja izražen u %

Tabela 24. Gradijent kapaciteta prečišćavanja (δR^*) i Specifični gradijent kapaciteta prečišćavanja (ΔR^*)

i/n	δR_I	ΔR_I	δR_{II}	ΔR_{II}	$\delta R_{II/I}$	$\Delta R_{II/I}$	δR_{I+II}	ΔR_{I+II}
2/1	25,8	42,0	50,6	83,8	132,4	124,9	50,4	83,2
3/2	1,8	6,5	23,4	86,1	60,5	132,6	23,9	87,8
3/1	28,0	26,4	85,9	82,5	273,0	136,5	86,3	82,8
5/4	18,1	33,1	49,5	91,1	84,6	112,8	49,4	90,6
6/5	17,3	20,8	62,0	74,4	93,8	88,0	62,4	75,0
6/4	38,5	21,0	142,3	77,7	257,7	98,6	142,6	77,9
6/1	80,4	16,6	241,7	71,1	905,4	128,8	265,0	71,9

i/n	$\delta R'_I$	$\Delta R'_I$	$\delta R'_{II}$	$\Delta R'_{II}$	$\delta R'_{II/I}$	$\Delta R'_{II/I}$	$\delta R'_{I+II}$	$\Delta R'_{I+II}$
2/1	31,3	51,8	56,3	94,0	275,0	201,9	55,5	91,0
3/2	19,8	72,3	17,0	61,7	8,3	22,8	17,3	63,7
3/1	57,2	54,9	82,9	79,8	304,3	137,7	82,4	78,7
5/4	47,1	86,2	53,2	97,4	110,0	167,4	52,6	96,6
6/5	66,2	79,5	76,6	92,1	107,0	106,2	76,8	92,3
6/4	144,5	78,8	170,6	93,1	335,0	131,7	169,7	92,8
6/1	289,1	60,4	273,4	80,6	987,5	140,4	296,6	80,6

* Gradijent i specifični gradijent izraženi su u %

Kada se posmatraju rezultati za prvu seriju oglada, u tabeli 23 i 24, vidi se da se dobija potpuno različita slika o kretanju kapaciteta obrade prvog stepena računatog preko HPK i preko oSM. Ono što se analizom histograma na slikama 25 i 26, i krivih na slikama 27 i 28 moglo reći, sada se tačno utvrđuje preko vrednosti u tabeli 24: veći (dvostruko!) kapacitet obrade prvog stepena iskazan preko oSM. Rekli smo u dosadašnjem razmatranju da rezultati pokazuju da dvostepeni proces anaerobnog prečišćavanja treba interpretirati i preko vrednosti za HPK i preko vrednosti za oSM. Ali, ovde je, u prvom stepenu, razlika prevelika da se ne postavi pitanje koja interpretacija je primerenija. Chen i Hashimoto /1978/ tvrde da se bolji rezultati mogu dobiti ako se kao mera sadržaja organskih materija u kompleksnim supstratima koristi suva materija jer se ona odredjuje mnogo lakše i tačnije nego HPK. Unatoč tome, u svakom slučaju autoritativnom stavu, tvrdimo da kapacitet i efikasnost prečišćavanja prvog stepena treba interpretirati preko vrednosti za HPK, a ne preko oSM. Razlog je u tome što razlike između vrednosti date preko HPK i oSM tumačimo pre svega velikom koncentracijom is-

parljivih kiselina u efluentu prvog stepena, i zato smatramo da se ima objektivniji uvid u performanse prvog stepena na osnovu vrednosti navedenih kriterijuma dobijenih preko HPK. Efikasnost prečišćavanja prvog stepena sa porastom opterećenja, u toku prve serije oglada, opada, iskazano preko HPK daleko više, shodno onome što smo zaključili, tabela 25.

Porast koncentracije (preostale) organske materije u efluentu drugog stepena (istovremeno i efluent dvostepenog procesa u celini) prilikom skraćivanja retencije i povećanja opterećenja - slika 20, u prvoj seriji oglada je mnogo sporiji od porasta u efluentu prvog stepena, što pokazuju krive na slikama 21, 23 i 26. To je, naravno, posledica odnosa retencija prvog i drugog stepena (1:3), tj. favorizovanja metanogeneze u drugom stepenu zbog dužeg vremena zadržavanja, što jasno pokazuju i niže vrednosti za isparljive kiseline i viši pH, tabela 21 i slika 22. Ako se posmatra drugi stepen i dvostepeni proces (I+II) preko kriterijuma efikasnosti kapaciteta i efikasnosti prečišćavanja, zapaža se gotovo linearan rast kapaciteta prečišćavanja u funkciji opterećenja, praktično identičan bilo da je izražen preko HPK ili preko oSM: slike 25, 26, 27 i 28. Specifični gradijent kapaciteta drugog stepena je, prema očekivanju, s obzirom na odnos retencija, veći za oko tri puta od specifičnog gradijenta kapaciteta prvog stepena (sve preko HPK). Ali ono što otkriva pravu sliku o zbivanjima u drugom stepenu povezano sa prvim stepenom, ono što objašnjava razloge dvostepene obrade jako zagadjenih otpadnih voda, su podaci za gradijent efektivnog kapaciteta drugog stepena i za gradijent nominalne i efektivne efikasnosti drugog stepena. Rast efektivnog kapaciteta drugog stepena je veći od rasta efektivnog opterećenja: tabele 23, 24 i 25 (specifični gradijent kapaciteta je veći od 100%). To znači da prvi stepen obavlja pripremu supstrata na taj način da omogućuje intenzivnu razgradnju supstrata u drugom stepenu, što potvrđuje pozitivan rast nominalne (videti i slike 27 i 28) i veoma mali pad efektivne efikasnosti prečišćavanja (tabela 25). Znači, u drugom stepenu, iako povećavamo opterećenje procesa, rase, odnosno gotovo da i ne opada efikasnost prečišćavanja. Ovakvo ponašanje drugog stepena odlučujuće doprinosi da efikasnost dvostepenog procesa (I+II) opada u maloj meri: slike 27 i 28 i tabela 25.

Kvantifikacija promena vrednosti kriterijuma efikasnosti procesa anaerobnog prečišćavanja prilikom prelaska sa jednog na naredno ravnotežno stanje, preko gradijenta i specifičnog gradijenta kapaciteta i efikasnosti, pokazala se kao delotvoran i osetljiv pokazatelj odziva procesa na promenu uslova rada, na skraćivanje retencije i porast opterećenja. Predlažemo ovde još jedan kriterijum efikasnosti dvostepenog procesa, koga smo nazvali **produktivnost prečišćavanja**, a iskazuje se kao odnos dnevno razgradjene i dnevno unete organske materije po jedini-

ci zapremine digestora:

$$P = (R/ZO) \times 100 \quad (\%)$$

Vrednosti produktivnosti prečišćavanja date su u tabeli 26. Smatramo da se ovim kriterijumom bolje opisuje sposobnost dvostepenog procesa da razgradi organske materije unete sa otpadnom vodom od kriterijuma kapacitet prečišćavanja. Vrednosti u tabeli 26 pokazuju da je jedino efektivna produktivnost prečišćavanja drugog stepena veća pri većem opterećenju, što, uz gradijent i specifični gradijent kapaciteta i efikasnosti i predznak gradijenta efikasnosti, potvrđuje vrednost dvostepenog procesa kao načina prečišćavanja jako opterećenih otpadnih voda.

Tabela 25. Gradijent efikasnosti prečišćavanja (δE^*) i Specifični gradijent efikasnosti prečišćavanja (ΔE^*)

i/n	δE_I	ΔE_I	δE_{II}	ΔE_{II}	$\delta E_{II/I}$	$\Delta E_{II/I}$	δE_{I+II}	ΔE_{I+II}
2/1	-22,9	-37,2	+43,1	+71,2	-7,1	-6,7	-7,3	-12,1
3/2	-19,3	-70,2	+27,7	+101,9	+4,0	+8,7	-2,1	-7,7
3/1	-37,8	-35,8	+82,7	+79,5	-3,4	-1,7	-9,4	-9,0
5/4	-24,4	-44,6	+18,9	+34,7	-0,5	-0,7	-4,0	-7,3
6/5	-35,6	-42,7	+6,4	+7,6	-9,9	-9,3	-11,4	-13,7
6/4	-51,3	-28,0	+26,5	+14,5	-10,4	-4,0	-14,7	-8,0
6/1	-69,2	-14,3	+131,0	+38,5	-12,2	-1,7	-21,9	-6,0
i/n	$\delta E'_I$	$\Delta E'_I$	$\delta E'_{II}$	$\Delta E'_{II}$	$\delta E'_{II/I}$	$\Delta E'_{II/I}$	$\delta E'_{I+II}$	$\Delta E'_{I+II}$
2/1	-19,4	-32,2	+136,9	+228,5	-9,5	-7,0	-3,9	-6,5
3/2	-5,1	-18,6	-14,2	-51,3	-24,1	-66,0	-7,3	-26,8
3/1	-23,5	-22,6	+103,3	+99,4	-31,3	-14,1	-10,9	-10,5
5/4	-5,7	-10,5	+12,4	+22,8	-0,4	-0,6	-1,8	-3,2
6/5	-9,6	-11,6	+23,5	+16,2	-2,5	-2,4	-3,1	-3,8
6/4	-14,8	-8,1	+27,7	+15,1	-2,9	-1,1	-4,8	-2,6
6/1	-34,1	-7,1	+154,3	+45,5	-32,8	-4,7	-14,8	-4,0

* Gradijent i Specifični gradijent izraženi su u %

Naveli smo da je jedini tehnički izvodljiv način, u našim uslovima rada, da se koliko je moguće očuva efikasnost dvostepenog procesa anaerobnog prečišćavanja prilikom daljeg skraćivanja retencije i povećavanja opterećenja bio da se poveća odnos retencija prvog i drugog stepena smanjivanjem zapremine digestora prvog stepena, sa 2,5 na 1,9 litara. Time je odnos retencija prvog i drugog stepena povećan sa 1:3 na 1:4. U drugoj seriji oglada eksperiment smo vodili tako da smo ostvarili tri ravnotežna stanja pri različitim retencijama i opterećenjima. Odlučili smo se da drugu seriju oglada započnemo sa istim vremenom zadržavanja, odnosno

istim opterećenjem prvog stepena, sa kojim smo završili prvu seriju oglada; a da zatim ostvarimo još dva ravnotežna stanja sa retencijama i opterećenjima kako je dato u tabeli 20 i na slici 20.

Tabela 26. Produktivnost prečišćavanja (P^*)

Ravnost. stanje broj	P_I	P_{II}	$P_{II/I}$	P_{I+II}	P'_I	P'_{II}	$P'_{II/I}$	P'_{I+II}
1	54,5	70,9	37,4	70,9	70,6	78,2	27,6	78,8
2	42,4	66,6	42,2	66,4	57,8	76,5	43,8	76,1
3	33,9	64,6	46,5	64,7	54,4	70,1	34,8	70,2
4	34,5	64,3	47,3	64,5	55,0	69,6	28,6	70,0
5	26,3	62,3	49,9	62,3	52,4	67,0	36,2	69,2
6	18,8	55,1	46,8	55,2	47,5	66,5	37,3	66,8

* Produktivnost izražena u %

Naravno, zadržavanje istog opterećenja manjeg digestora prvog stepena postiglo se smanjivanjem količine unete džibre. Treba se pre diskusije rezultata podsetiti činjenice da se radi o digestorima sa slojem mulja (tzv. UASB). Prema tome, smanjivanje zapremine digestora, postignuto izuzimanjem džibre sa niže prelivne cevi (slika 17), nije smanjilo količinu mikroflora u prevelikoj meri zato što je ona koncentrisana u mulju na dnu (tzv. sludge bed) a ima je manje u mulju suspendovanom u tečnosti iznad sloja mulja (tzv. sludge blanket), a upravo u tom sloju je izvedena redukcija zapremine. To je jedna činjenica koju treba imati u vidu. Druga, do sada ne spominjana, mada je morala imati određenog uticaja i na rezultate prve serije oglada, je činjenica da se u prvom stepenu nakuplja sve više acidogene mikroflora. Poznato je da se acidogena mikroflora, u razmerama anaerobnog rasta gledano, nakuplja relativno brzo. Oglad je vođen u dugom vremenskom periodu tako da je neto porast biomase (rast minus uginuće) doveo sigurno do nakupljanja nešto veće količine biomase, pogotovo u prvom stepenu, u svakom narednom ravnotežnom stanju; to isto, doduše za anaerobni filter sa silaznim tokom, tvrde i Hamoda i Kennedy /1987/. Taj uticaj, doduše, nismo mogli kvantifikovati, ali ga treba u razmatranjima imati na umu.

Performanse "redukovano" digestora prvog stepena su pri istom hidrauličkom i organskom opterećenju ostale praktično iste, tačnije za nijansu su bolje, kako to pokazuju vrednosti za HPK i oSM efluenta (slika 21, 23 i 24), isparljivih kiselina i pH (slika 22), kapacitet obrade i efikasnost prečišćavanja (slike 25 i 26, i 27 i 28, i tabela 25). Performanse drugog stepena i dvostepenog procesa su, gledano preko HPK, takodje ostale gotovo iste, preciznije: nešto su slabije. Medjutim,

posmatrano preko oSM efluenta, zapaža se pad efikasnosti anaerobnog prečišćavanja po svim kriterijumima. Dimenzije tog pada efikasnosti su zapravo uvećane činjenicom da "na istom mestu", odnosno, pri skoro istom opterećenju, kriva zavisnosti koncentracije organske suve materije u efluentu u prvoj seriji oglada ima infleksiju u suprotnom smeru tako da je došlo do sabiranja razlika. Sve u svemu, može se reći da je promena uslova rada, odnosno smanjenje zapremine digestora prvog stepena, u prvom momentu negativno uticala na efikasnost prečišćavanja drugog stepena i dvostepenog procesa.

U toku daljeg skraćivanja retencije i povećanja opterećenja u drugoj seriji oglada, dvostepeni proces se ponaša unekoliko drugačije nego u prvoj seriji oglada. Porast opterećenja u drugoj seriji oglada je veći (tabela 20 i slika 20), za skoro 40% u odnosu na raspon opterećenja u prethodnoj seriji ravnotežnih stanja, ali se to ne odražava u istoj meri na promene karakterističnih vrednosti efluenta dvostepenog procesa. Porast koncentracije organske suve materije u efluentu prvog stepena tokom druge serije oglada je, kako jasno pokazuju grafici na slikama 21, 23 i 24, znatno manji. Samim tim su i performanse prvog stepena, izražene preko kapaciteta obrade i efikasnosti prečišćavanja računatih sa oSM, znatno bolje, što se vidi sa slika 25 i 26, i 27 i 28, i iz tabela 24, 25 i 26. Grafik promene koncentracije isparljivih kiselina u prvom stepenu, na slici 22, ukazuje na sve veće nakupljanje isparljivih kiselina kao produkata sve izraženije acidogeneze. Smatramo to, kako smo već rekli prilikom razmatranja rezultata prve serije oglada, glavnim uzrokom različite indikacije koncentracije organske materije u efluentu prvog stepena, i osnažujemo tada postavljenu tvrdnju da se preko HPK (zato što u boljoj meri odslikava paletu organskih materija u efluentu) dobijaju vrednosti za kriterijume koji realnije prikazuju performanse procesa u prvom stepenu.

Porast kapaciteta obrade i porast koncentracije isparljivih kiselina su bitne karakteristike prvog stepena u svetlu njegovog tretiranja kao pripremnog stepena u procesu dvostepenog prečišćavanja, a pad efikasnosti prečišćavanja tog stepena je od manjeg značaja. Iz tih razloga ne treba smatrati optimalnim interval opterećenja prvog stepena pri kome se seku krive kapaciteta i efikasnosti prečišćavanja (slike 27 i 28).

Sa slika 23 i 24 se vidi da grafik zavisnosti HPK i oSM efluenta dvostepenog procesa u drugoj seriji oglada ima drugi nagib; drugim rečima da dvostepeni proces lakše podnosi povećanje opterećenja. Povećanje odnosa retencija sa 1:3 na 1:4 smatramo glavnim uzrokom. Medjutim, povećanje odnosa retencija ne objašnjava činjenicu da je i u efluentu prvog stepena porast koncentracije organske materije manji, već samo ponašanje drugog stepena i dvostepenog procesa. Objašnjenje

za prvi stepen leži u načinu smanjivanja zapremine digestora prvog stepena, i posledicama po ukupnu količinu aktivne biomase u njemu (o čemu je već govoreno). Da bi se zadržalo isto opterećenje smanjen je dotok organske materije. Opterećenje jeste na taj način ostalo isto po jedinici zapremine, ali nije ostalo isto u odnosu na količinu mikroorganizama, već je manje. Na taj način se smanjio "pritisk" na mikrofloru prvog stepena, i kasniji porast opterećenja se lakše savladavao.

Povećanje koncentracije isparljivih kiselina u efluentu prvog stepena (slika 22) ukazuje na sve izraženiju acidogenezu, odnosno na sve bolju pripremu supstrata za drugi stepen, čime se objašnjava zadržavanje dobrih performansi i drugog stepena i dvostepenog procesa: dalji praktično linearni porast kapaciteta (slike 25 i 26, i 27 i 28) uz mali pad efikasnosti (slike 27 i 28). I iz vrednosti gradijenta i specifičnog gradijenta kapaciteta (tabela 24) i efikasnosti (tabela 25), i efektivne produktivnosti prečišćavanja drugog stepena (tabela 26), se vidi da i u drugoj seriji ogleada dvostepeni proces zadržava svoje dobre performanse.

ZAKLJUČNA RAZMATRANJA. Ako se pogledaju rezultati obe serije ogleada prečišćavanja melasne džibre kao modelske jako opterećene otpadne vode ukontinualnom dvostepenom anaerobnom procesu, mogu se dosadašnja razmatranja, koja se odnose na prečišćavanje otpadne vode, sumirati u nekoliko tačaka.

(1) Dvostepeni proces anaerobnog prečišćavanja jako opterećene otpadne vode (HPKo = 34,4 g/l) zadržava dobre performanse i pri relativno velikom opterećenju i relativno malom vremenu zadržavanja (7,7 gHPK/l.d i 4,5 dana). Kapacitet prečišćavanja je 4,3 gHPK/l.d, a efikasnost uklanjanja HPK opterećenja, efikasnost prečišćavanja, je 72% (računato preko organske suve materije, efikasnost prečišćavanja je 84%).

Da bi se te performanse uporedile sa rezultatima istraživanja drugih (iz raspoložive literature, kako smo to već naglasili), mora se prethodno definisati prilaz samom uporedjivanju. Prvo, pregledom literature odmah se uočava takvo "šarenilo" podataka da se mogu, ako se to hoće, uvek naći rezultati koji su slabiji ili daleko slabiji od sopstvenih. Drugo, puna objektivizacija vrednovanja performansi teško da je moguća, jer nije radjeno pod istim uslovima, na isti način, istim metodama, itd., itd.; raznolikost je zapravo tolika da je teško postaviti i relativno uske granice za vrednovanje. Treće, smatramo da postoji tendencija iskazivanja vrlo visoke efikasnosti prečišćavanja u literaturi o anaerobnom prečišćavanju (koju teško da je moguće empirijski dokazati), kako bi se rezultati učinili privlačnijim kao osnova za idnustrijske, full scale, uređaje. Četvrto, treba istaći da ovi ogledi i nisu postavljeni tako da se "istera" što veća efikasnost prečišćavanja, jer su za

to potrebni veći odnosi retencija prvog i drugog stepena od primenjenih, što rezultati i pokazuju, već da se proverí koncepcija dvostepene obrade sa razdvajanjem gasne faze (o čemu će konačni sud dati rezultati proizvodnje biogasa koji slede), a u pogledu prečišćavanja se insistiralo na utvrđivanju bitnih parametara dvostepenog procesa. Peto, prilikom poredjenja efikasnosti prečišćavanja kao osnovnog kriterijuma uspešnosti procesa prečišćavanja mora se uvek efikasnost prečišćavanja posmatrati zajedno sa koncentracijom organske materije u otpadnoj vodi i primenjenim opterećenjem i retencijom, uz uzimanje u obzir vrste otpadne vode i primenjenog postupka, kako bi se postigla prihvatljiva objektivnost. Na takav način su nekoliko godina postupali u prestižnom Journal of Water Pollution Control Federation, u njihovom Literature Review tradicionalno u šestom broju godišta, gde je u poglavlju Anaerobic Processes davana tabela Operation and performance data from anaerobic digestion studies, ali je ta praksa napuštena od 1987, što verovatno ukazuje na motive slične gore navedenim našim.

Ako se sve to sagleda, onda se može reći da su performanse našeg dvostepenog procesa prečišćavanja u gornjoj polovini. Na jednom kraju su podaci o velikoj i vrlo velikoj efikasnosti prečišćavanja (efikasnost je izražena u procentima uklonjene HPK, osim ako to nije drugačije naznačeno), kao što su Barry-a i Collier-a i sar., /1984/(86-89%), Bories-a /1985/ (91,9%), Bories-a i sar., /1985/(60-73%, ali uz veća opterećenja, koncentrovaniju otpadnu vodu i kraće retencije), Ng-a i sar., /1985/ na dvofaznom postupku (78%), Henry-a /1985/ (65-75% za melasnu džibru od šećerne trske, 85-92% za otpadnu vodu od destilacije vina), Sales-a i sar., /1987/ (75-80%), Callander-a i sar., /1987/ (86%), itd., itd. Sreću se rezultati upravo na istom tipu digestora kao što je naš, koji su istog reda veličine kao i rezultati naših ogleda, na primer, Pipyn-a i sar., /1980/, Pette-a i sar., /1981/, Riera-e i sar., /1985/. "Nisu sva saopštenja tako ohrabrujuća", kako uzdržano komentarišu Sheehan i Greenfield /1980/ visoke vrednosti za efikasnost prečišćavanja pojedinih autora navodeći rezultate Burnett-a /1973/ (30-50% BPK₅), Keenan-a /1977/ (55% pri veoma malom opterećenju od 1,5 kg HPK/m³ dan, i retenciji od 15 dana; još manje, 35% pri približno dvostrukom opterećenju). Slični su i rezultati Braun-a i Meyrath-a /1981/ (45-51%); ili još niži, kao što su Chao-a /1983/ (samo 28% pri uslovima gotovo identičnim našim: 7,5 kg HPK/m³ dan, retencija 3 dana) ili Pole-a i sar., /1984/ (80%, ali pri retenciji od čak 45 dana). Domaća iskustva u anaerobnom prečišćavanju su oskudna i veoma neujednačena. Na melasnoj džibri su radili Glanser-Šoljan i sar. /1982/, Ban i sar. /1983/, Dvoraček i sar. /1984/, sa rezultatima približno istog reda veličina našim rezultatima. I naša ranija istraživanja na melasnoj džibri dala su slične, ili nešto bolje rezultate: Gašeća i sar. /1984a/, Klač-

nja i sar., /1985/, Klačnja i sar., /1985a/.

(2) Rezultati su potvrdili ranije već dokazanu činjenicu da uspešnost dvostepenog (dvofaznog) procesa anaerobnog prečišćavanja odlučujuće zavisi od delovanja prvog stepena, koje se iskazuje u prvom redu u pripremi supstrata za razgradnju u drugom stepenu. Naš prilog problematici dvostepenog (dvofaznog) anaerobnog prečišćavanja je uvođenje dva nova kriterijuma efikasnosti dvostepenog procesa. Predložili smo da se kao kriterijum uspešnosti ostvarivanja koncepcije dvostepenog anaerobnog prečišćavanja sa razdvajanjem gasne faze (i korišćenjem samo gasa iz drugog stepena kao energanta) uvede **specifični utrošak supstrata u prvom stepenu**, čija vrednost ukazuje na količinu organske materije koja ne preostaje za drugi stepen čiji se biogas koristi kao energant. Predložili smo zatim kriterijum **produktivnost prečišćavanja** koji se iskazuje kao odnos dnevno razgradjene i dnevno unete organske materije po jedinici zapremine digestora, i za koji tvrdimo da bolje opisuje sposobnost prečišćavanja dvostepenog procesa, naročito drugog stepena, nego uobičajeni kriterijum kapacitet prečišćavanja. Uveli smo i tzv. gradijent kapaciteta, gradijent efikasnosti, specifični gradijent kapaciteta, specifični gradijent efikasnosti, kojima smo pokušali da objektivizujemo razmatranje "odziva" uobičajenih kriterijuma, kapaciteta i efikasnosti prečišćavanja, dvostepenog procesa prečišćavanja na promene opterećenja i retencije.

(3) Našim prilogom smatramo i tvrdnju da se performanse prvog stepena (kapacitet obrade, efikasnost prečišćavanja) dvostepenog procesa objektivnije iskazuju preko vrednosti zasnovanih na HPK nego preko vrednosti zasnovanih na organskoj suvoj materiji. Što se tiče performansi drugog stepena i dvostepenog procesa u celini, smatramo da onjima treba suditi i na osnovu HPK i na osnovu organske suve materije, što je praksa i drugih radova iz ove oblasti. Ukazali smo, takodje, i na upotrebljivost interpretiranja odredjenih parametara drugog stepena (opterećenje, kriterijumi efikasnosti) preko tzv. nominalne i tzv. efektivne vrednosti. Radi se o iskazivanju rezultata drugog stepena preko influenta dvostepenog procesa (HPK₀, oSM₀), i preko efluenta prvog stepena (HPK₁, oSM₁). Pokazalo se da se nominalne i efektivne vrednosti, i njihova razlika, mogu uspešno koristiti u diskusiji rezultata ogleda (preko nominalnih i efektivnih vrednosti je, uostalom, i definisan kriterijum specifična potrošnja supstrata prvog stepena).

6.1.2.2. Proizvodnja biogasa

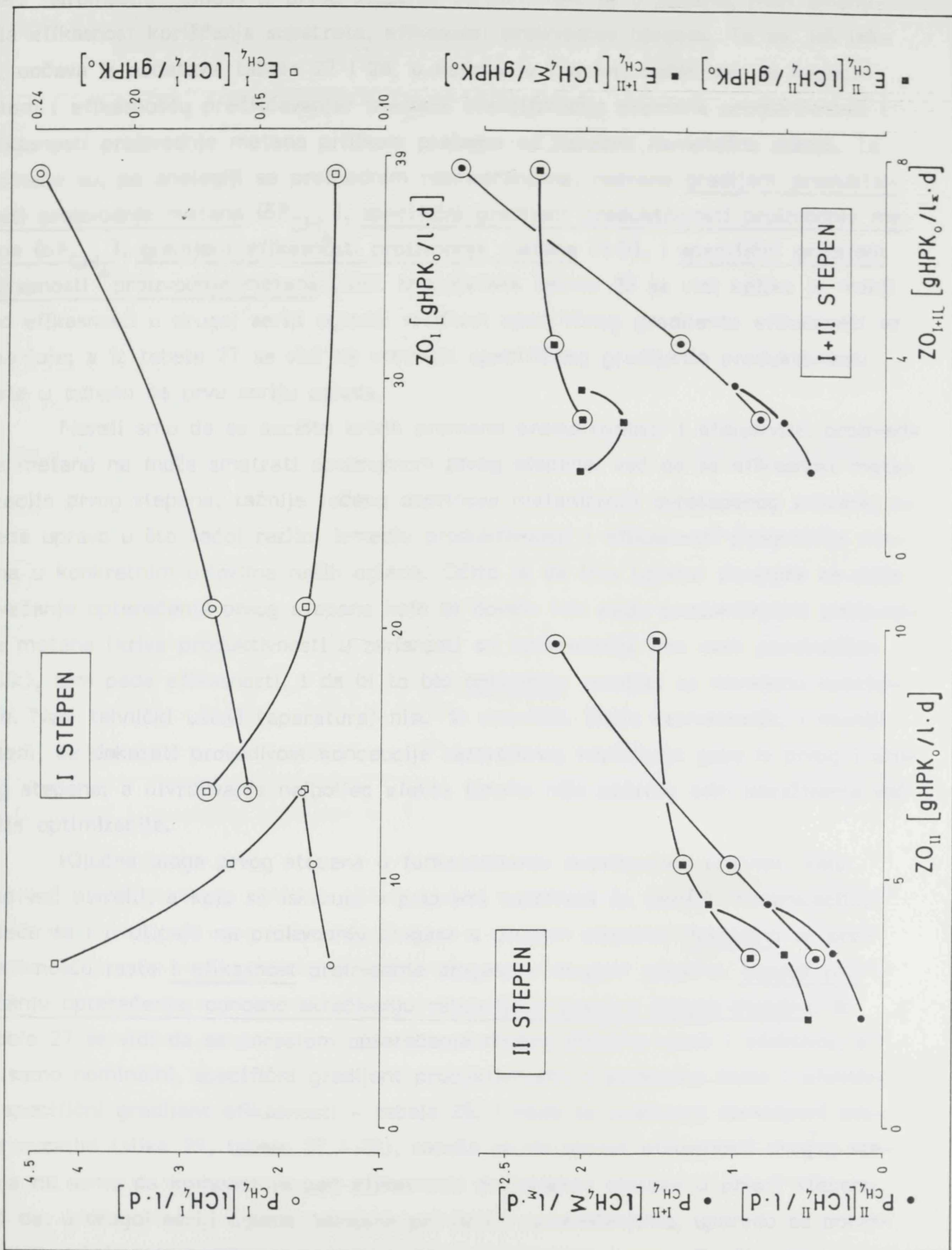
Naveli smo u dosadašnjim razmatranjima, i obrazložili, da se proces anaerobnog prečišćavanja ne može ocenjivati samo na osnovu efekta prečišćavanja, već se mora, ravnopravno, ceniti i na osnovu proizvodnje biogasa.

U tabeli 22 su dati podaci o količini i sastavu biogasa iz prvog i drugog stepena. Pokazalo se da su vrednosti parametara vezanih za proizvodnju gasa računane preko HPK i računane preko organske suve materije gotovo identične, tako da nije imalo svrhe davati ih obe. U daljoj interpretaciji odlučili smo se za računanje preko HPK jer je to pokazatelj koji ipak prevladjuje u modernoj praksi.

Uobičajeni kriterijumi kojima se ocenjuje uspešnost anaerobnog procesa u proizvodnji biogasa su (1) tzv. zapreminska brzina proizvodnje metana (volumetric methane production rate), tj. količina metana proizvedena po jedinici zapremine digestora na dan, za koju smo mi uveli termin produktivnost proizvodnje metana (P_{CH_4}) /Klašnja i sar., 1985a/, koji ćemo i ovde koristiti; i (2) količina metana proizvedena po jedinici unete organske materije, i za koju smo uveli termin, pošto se radi o efikasnosti metanizacije supstrata, efikasnost proizvodnje metana /ibid/ s tim što smo se u ovom radu odlučili da je obeležimo sa B zbog kasnije kinetičke interpretacije. Naime, za parametar količina metana proizvedena po jedinici unete organske materije Chen i Hashimoto /1978/ su u svojim kinetičkim razmatranjima (inače često kasnije korišćenim) uveli oznaku B. Kada se već govori o označavanju, treba reći da se nije mogao sprovesti konzistentan sistem koji bi ispoštovao do kraja preporuke autoritativnih International Association on Water Quality of the International Union of Pure and Applied Chemistry /anon., 1987a/.

Zavisnost produktivnosti i efikasnosti proizvodnje metana od zapreminskog opterećenja prikazana je na slici 29. Kada se posmatra prvi stepen, uočava se uobičajeni i očekivani trend promene: produktivnost proizvodnje metana sa porastom opterećenja raste, a efikasnost, naravno, opada. Treće ravnotežno stanje, poslednje u prvoj seriji oglada, moglo bi se iskazati kao optimalni kompromis između ove dve suprotne tendencije; jasno, kada bi se prvi stepen posmatrao sam za sebe, odnosno kada bi se radilo o jednostepenom postupku.

Promene koje smo izveli u aparaturi, smanjenje i način smanjenja zapremine digestora prvog stepena sa 2,5 na 1,9 litara (tako da je očuvan najveći deo mikroflore, s obzirom na činjenicu da se radi o digestoru sa slojem mulja), imale su dramatičan učinak na ponašanje prvog stepena. Kriva promene, daljeg pada efikasnosti proizvodnje biogasa, je daleko blažeg nagiba. Produktivnost, pak, raste brže. Očit je skok i produktivnosti i efikasnosti pri istom opterećenju, nakon "skraćivanja" digestora, pogotovo rast efikasnosti. Uzrok tog skoka je, kako smo to već objasnili u prethodnom delu razmatranja, manje organsko opterećenje anaerobne mikroflore. Ove promene nisu, međjutim, pogodovale koncepciji koja je postavljena: da se kao energant koristi samo biogas iz drugog stepena, jer dalje povećanje opterećenja (ravnotežna stanja 5 i 6 u drugoj seriji oglada) nije u dovoljnoj i očekivanoj



Slika 29. Zavisnost produktivnosti proizvodnje metana (P_{CH_4}) i efikasnosti proizvodnje metana (B) od zapreminskog opterećenja

meri "siromašila" biogas iz prvog stepena; odnosno nije se u željenoj meri smanjivala efikasnost korišćenja supstrata, efikasnost proizvodnje biogasa. To se, još lakše, uočava iz podataka tabela 27 i 28, u kojima je (na isti način kao sa kapacitetom i efikasnošću prečišćavanja) izvedena kvantifikacija promena produktivnosti i efikasnosti proizvodnje metana prilikom prelaska na naredno ravnotežno stanje. Te promene su, po analogiji sa prethodnim razmatranjima, nazvane gradijent produktivnosti proizvodnje metana (δP_{CH_4}), specifični gradijent produktivnosti proizvodnje metana (ΔP_{CH_4}), gradijent efikasnosti proizvodnje metana (δB), i specifični gradijent efikasnosti proizvodnje metana (ΔB). Iz podataka tabele 28 se vidi koliko je manji pad efikasnosti u drugoj seriji oglada: vrednost specifičnog gradijenta efikasnosti se smanjuje; a iz tabele 27 se vidi da vrednost specifičnog gradijenta produktivnosti raste u odnosu na prvu seriju oglada.

Naveli smo da se secište krivih promena produktivnosti i efikasnosti proizvodnje metana ne može smatrati optimumom prvog stepena, već da se efikasnost metanizacije prvog stepena, tačnije rečeno doprinosa metanizaciji dvostepenog procesa, oglada upravo u što većoj razlici između produktivnosti i efikasnosti proizvodnje metana u konkretnim uslovima naših oglada. Očito je da ima (dosta) prostora za dalje povećanje opterećenja prvog stepena koje bi dovelo i do pada produktivnosti proizvodnje metana (kriva produktivnosti u zavisnosti od opterećenja ima uvek paraboličan oblik), sem pada efikasnosti, i da bi to bio optimalan rezultat za navedenu koncepciju. Naši tehnički uslovi (aparatura) nisu to dozvolili. Dalja razmatranja, i kasniji ogledi, će dokazati provedivost koncepcije razdvojenog korišćenja gasa iz prvog i drugog stepena; a utvrđivanje najboljeg efekta ionako nije zadatak ovih istraživanja već dalje optimizacije.

Ključna uloga prvog stepena u funkcionisanju dvostepenog procesa, koju smo već utvrdili, a koja se iskazuje u pripremi supstrata za (dalju) metanizaciju, oglada se i u uticaju na proizvodnju biogasa u drugom stepenu. Paralelnosću produktivnošću raste i efikasnost proizvodnje biogasa u drugom stepenu, unatoč povećanju opterećenja, odnosno skraćivanju retencije, i prvog i drugog stepena. Iz tabele 27 se vidi da sa porastom opterećenja drugog stepena raste i efektivni, a ne samo nominalni, specifični gradijent produktivnosti; a paralelno raste i efektivni specifični gradijent efikasnosti - tabela 28. I kada se posmatra dvostepeni proces u celini (slika 29, tabele 27 i 28), zapaža se da porast efikasnosti drugog stepena ne samo da kompenzuje pad efikasnosti proizvodnje metana u prvom stepenu, već da, u drugoj seriji oglada, odnosno pri većim opterećenjima, uporedo sa porastom produktivnosti i efikasnost dvostepenog procesa blago raste. Ta činjenica, porast efikasnosti dvostepenog procesa uprkos povećanju opterećenja, odnosno skra-

Tabela 27. Gradijent produktivnosti proizvodnje metana ($\delta P_{CH_4}^*$) i Specifični gradijent produktivnosti proizvodnje metana ($\Delta P_{CH_4}^*$)

i/n	$\delta P_{CH_4}^I$	$\Delta P_{CH_4}^I$	$\delta P_{CH_4}^{II}$	$\Delta P_{CH_4}^{II}$	$\Delta P_{CH_4}^{II/I}$	$\delta P_{CH_4}^{I+II}$	$\Delta P_{CH_4}^{I+II}$
2/1	12,0	19,6	122,1	201,8	115,1	38,0	62,6
3/2	6,0	21,7	125,7	462,2	275,7	51,3	188,7
3/1	18,7	17,7	401,3	385,5	200,7	108,8	104,4
5/4	15,1	27,6	126,1	231,8	168,1	63,3	116,0
6/5	66,6	79,9	112,4	135,0	105,5	94,2	113,2
6/4	91,7	50,0	380,3	207,8	145,5	217,2	118,6
6/1	200,1	41,4	1322,1	388,8	188,1	441,8	119,9

* Gradijent i Specifični gradijent izraženi su u %

Tabela 28. Gradijent efikasnosti proizvodnje metana (δB^*), i Specifični gradijent efikasnosti proizvodnje metana (ΔB^*)

i/n	δB_I	ΔB_I	δB_{II}	ΔB_{II}	$\delta B_{II/I}$	$\Delta B_{II/I}$	δB_{I+II}	ΔB_{I+II}
2/1	-30,4	-49,5	+35,1	+58,1	+4,9	+4,6	-14,5	-23,9
3/2	-18,8	-68,2	+73,0	+268,4	+52,3	+114,7	+16,5	+60,8
3/1	-43,5	-41,0	+133,8	+128,5	+59,8	+29,9	-0,3	-0,3
5/4	-23,5	-43,1	+50,4	+92,6	+33,5	+44,7	+8,9	+16,3
6/5	-7,7	-9,2	+13,5	+16,2	+0,7	+0,7	+5,2	+6,2
6/4	-29,4	-16,0	+70,7	+38,6	+34,5	+13,2	+14,5	+7,9
6/1	-47,8	-9,9	+206,8	+60,8	+66,5	+9,5	+14,1	+3,8

* Gradijent i Specifični gradijent u %

ćenju ukupne retencije, koji je očit u drugoj seriji ogleda sa poboljšanim odnosom retencija prvog i drugog stepena (za razliku od ponašanja jednostepenog procesa prilikom povećavanja opterećenja) je krucijalni dokaz veće uspešnosti dvostepenog (dvofaznog) procesa od jednostepenog u obradi jako opterećenih otpadnih voda.

Ovo je još jedna potvrda koncepta dvofazne (dvostepene) anaerobne obrade koga su još 1971. inaugurisali Pohland i Gosh /1971a/ oslanjajući se na rezultate istraživanja Schaumberg-a i Kirsch-a /1966/ i Hammer-a i Borchard-a /1969/ o potrebi fizičkog razdvajanja acidogenih i metanogenih mikroorganizama, a koji su dalje, osobito kinetički aspekt, razradjivali Ghosh i Pohland /1974/, Ghosh i Klass /1978/, Massey i Pohland /1978/. Nakon tih, bazičnih istraživanja, provodjenih i na jednostavnim (glukozi i sirćetnoj kiselini) i na kompleksnijim supstratima (aktivni mulj, celuloza), dvofazna, dvostepena, anaerobna razgradnja je oprobana i na nizu ostalih, u pravilu kompleksnih i heterogenih, supstrata: na jako

opterećenim otpadnim vodama, muljevima, lignoceluloznim otpacima, jer u obradi takvih supstrata dvofazni, dvostepeni, proces anaerobnog prečišćavanja i dolazi do punog izražaja. Tako su Bories i Maugenet /1980/ prečišćavali vinsku džibru u dvofaznom procesu. Ghose i Bhadra /1981/ su obradjivali stajnjak krava muzara u dvofaznom procesu. Colleran i sar. /1982/ su primenili dvostepeni proces za prečišćavanje svinjskog stajnjaka, efluenta od siliranja, i otpadnih voda mlekare. Tečni svinjski stajnjak obradjivali su Cheh i sar. /1984/ u dvofaznom procesu. Ghosh, koji je kako se čini najpostojaniji u zagovaranju dvofazne obrade, i sar. /1985/ su podvrgli dvofaznom procesu prečišćavanja otpadne vode od proizvodnje sokova.

Ghosh /1986/ takodje razmatra dvofaznu obradu komunalnog mulja, čime se bavi, u dvostepenom procesu, i Wechs /1986/. Dvostepenom anaerobnom obradom teško razgradljivih celuloznih otpadaka bavili su se Girard i sar. /1986/. Mata-Alvarez /1987/ razvija matematički model dvofazne anaerobne razgradnje čvrstih otpadaka. Sve ovo je, naravno, deo rezultata svetske produkcije u oblasti dvofazne, dvostepene, obrade. U nas su melasnu džibru obradjivali u dvostepenom procesu metanskog vrenja Glanser i sar. /1986/, i to je, uz naš rad na dvostepenoj obradi melasne džibre /Klašnja i sar., 1985a/, koliko znamo, uglavnom sve. Zajednički imenitelj svih tih radova je tvrdnja da je za složene i heterogene supstrate, za jako opterećene otpadne vode, muljeve i lignocelulozne otpatke, dvofazna, dvostepena, anaerobna obrada efikasnije rešenje; da dvostepeni proces ima bolje performanse pri većim opterećenjima i pri kraćim retencijama od jednostepenog procesa anaerobnog prečišćavanja. To se, naravno, argumentuje rezultatima. I naša ranija istraživanja dokazuju bolje performanse dvostepenog procesa u obradi jako opterećene otpadne vode (melasne džibre) od jednostepenog pri većim opterećenjima i kraćim vremenima retencije, što je sumirano u tabelama 29 i 30 /Gaćeša i sar., 1986/.

Ima, doduše, i suprotnih mišljenja, kao što je Bories-ovo i Verrier-ovo /1983/, koji tvrde da korišćenje dvostepenog procesa ne daje nikakve prednosti ako je upotreba jednostepenog postupka moguća, posebno u obradi efluenata čiji je najveći deo HPK rastvorljiv (mada Ghosh i sar. /1985/ upravo na takvim vodama dokazuju prednosti dvofaznog rada). Ogradjuju se jedino u slučaju digestora sa slojem mulja, za koga kažu da može biti neophodan stepen prethodne acidifikacije supstrata kako bi se dobio granulirani metanogeni mulj. Ovakva su mišljenja, koliko znamo, u manjini, i čini se da postoji saglasnost u literaturi o prednostima dvostepene obrade navedenih tipova efluenata. Čak se tvrdi da je i u prečišćavanju razblaženih otpadnih voda i otpadnih voda srednje koncentracije dvostepeni proces

bolji od jednostepenog, pri istom organskom opterećenju /Howerton i Young, 1987/.

I literatura, i mi koristimo termin "dvostepeni" i termin "dvofazni". Jasno je, i na osnovu onog što je rečeno u poglavljima u opštem delu ovog rada, i na osnovu onog što se zna u oblasti anaerobnog prečišćavanja, da je dvofazni proces "specijalan slučaj" dvostepenog procesa, odnosno dvostepeni proces sa samo acidogenom fazom u prvom stepenu (a to znači bez ili sa minimalno metana u gasu), i samo metanogenom fazom u drugom stepenu. To jeste jasno "u principu", ali u praksi stvari nisu baš tako jednostavne, jer se dvofaznost ili teško postiže ili ono što su postigli jedni autori interpretiraju kao dvofazni proces, a drugi kao dvostepeni (tako, na primer, u prvoj fazi Ghosh i sar. /1985/ postižu samo 0,02% metana, dok Ghose i Bhadra /1981/ imaju do 44% metana, a Cheh i sar. /1984/ 35-42% metana, a ipak svoje procese zovu dvofaznim; s druge strane mi, recimo, imamo u prvom stepenu, u poslednjem ogledu, 39% metana, a ipak proces označavamo i dalje kao dvostepeni). Iz tih razloga i mi ovde koristimo oba termina, a u ostalom radu se služimo u pravilu terminom šireg značenja: dvostepeni. Što se tiče naših ogleda, odnosno našeg procesa, karakteristike biogasa date u tabeli 22 jasno pokazuju da nije dostignuta dvofaznost, već da se radi o dvostepenom procesu. Treba reći ovde da proces nije ni bio koncipiran kao dvofazni, jer smatramo da kada se radi o supstratima heterogenim po sastavu i po razgradljivosti (kakve i jesu najčešće jako opterećene otpadne vode) i o digestorima sa zadržavanjem biomase (kakav je i digestor sa slojem mulja korišćen u našim ogledima, a takvi su više-manje i svi ostali tipovi sem potpuno mešanog digestora), teško da je moguće striktno razdvojiti faze metanskog vrenja. Sem toga, a već više puta je to i navedeno, tehnički nije bilo moguće na postojećoj aparaturi "ubrzati" dovoljno prvi stepen kako bi se to, što smatramo, i proverilo.

Rekli smo, u samom uvodu razmatranja, da smo dvostepeni proces anaerobnog prečišćavanja koncipirali sa razdvojenim korišćenjem biogasa iz prvog i drugog stepena, s tim da se (samo) gas iz drugog stepena koristi kao energant, s obzirom na veću koncentraciju metana, dok bi se gas iz prvog stepena koristio u druge svrhe ili odbacio. Ostvarivanje te koncepcije vezali smo za povećavanje opterećenja prvog stepena kako bi se on kretao ka prevladajućoj acidogenezi i na taj način sve više "siromašio" biogas iz prvog stepena u metanu. Naveli smo i nesavršenosti aparature koje su, kako rezultati pokazuju i kako će se videti i u daljoj diskusiji rezultata, ograničile domete te koncepcije u ovim ogledima. Formulirali smo zatim prvi kriterijum za ocenu efikasnosti tako koncipiranog dvostepenog procesa. Taj kriterijum nazvali smo **specifični utrošak supstrata u prvom stepenu**, pošto se taj

Tabela 29. Glavne karakteristike jednostepenog (I) i dvostepenog (I+II) postupka dobijanja biogasa za isto vreme retencije /Gaćeša i sar. 1986/

Postupak	I	I+II	I	I+II	I	I+II
Vreme retencije, dani	15	15	6,66	6,66	5	5
Produktivnost, l gasa/l dig.dan	1,07	0,97	1,95	2,41	2,41	3,07
Produktivnost, l metana/l dig.dan	0,70	0,59	1,15	1,48	1,38	1,87
Efikasnost, l gasa/g unete HPK	0,51	0,46	0,41	0,50	0,38	0,48
Efikasnost, l metana/g unete HPK	0,34	0,28	0,24	0,31	0,22	0,29
Sadržaj metana u biogasu, %	66,0	60,5	59,5	61,5	57,0	60,5
Efikasnost prečišč. (uklonjena org.mat. kao HPK), %	55,1	61,4	54,7	64,2	42,4	61,7

Tabela 30. Poredjenje jednostepenog sa dvostepenim postupkom dobijanja biogasa za vreme retencije od pet dan /Gaćeša i sar., 1986/

P o k a z a t e l j	Jednostepeni pet dana	D v o s t e p e n i	
		I stepen 1,67 dana	II stepen 3,33 dana
Produktivnost l biogasa/l dig.dan	2,41	4,62	2,30
Produktivnost, l metana/l dig.dan	1,38	1,97	1,80
Efikasnost, l biogasa/g unete HPK	0,38	0,24	0,27
Efikasnost l metana/ g unete HPK	0,22	0,10	0,21
Sadržaj metana u biogasu, %	57,00	42,50	78,50

utrošak iskazuje, sledstveno koncepciji, kao gubitak "hrane" za metanogenezu u drugom stepenu, odnosno smanjuje količinu sirovine za proizvodnju metana u drugom stepenu. Pad vrednosti kriterijuma - sa 55% na 18%, prilikom povećanja opterećenja (računato preko HPK) ukazuje na ostvarivanje koncepcije razdvojenog korišćenja gasa, odnosno sve manje gubitke supstrata u prvom stepenu.

Količinu nastalog metana po jedinici unete organske materije mi smo definisali kao efikasnost proizvodnje metana, jer se radi o efikasnosti sa kojom proces

prevodi raspoloživu, unetu, organsku materiju u metan. U literaturi se inače taj pokazatelj često naziva prinos metana (tipična oznaka Y, od yield). Mi smo se, međutim, odlučili da kao prinos metana definišemo količinu metana nastalu po jedinici utrošene organske materije (kao i Pipyn i sar. /1980/, na primer), pošto smatramo da je to vrednost prinosa koja odslikava učinak metanogeneze u svakom pojedinačnom stepenu i u dvostepenom procesu u celini. Sa gledišta KORISNIKA uređaja za anaerobno prečišćavanje otpadne vode i proizvodnju biogasa, efikasnost proizvodnje metana (prinos metana po jedinici unete organske materije) je važniji pokazatelj, pogotovo ako ga otpadna voda, odnosno sirovina za proizvodnju biogasa, nešto košta. Sa gledišta ISTRAŽIVANJA prinos metana po jedinici utrošene organske materije je indikator sposobnosti procesa metanizacije supstrata. U našem konkretnom slučaju interesuje nas mogu li efikasnost proizvodnje metana i prinos metana poslužiti kao kriterijumi za ocenu dvostepenog procesa anaerobnog prečišćavanja sa razdvojenim korišćenjem biogasa.

Ako se analiziraju vrednosti za prinos metana po jedinici utrošene HPK, tabela 31, i vrednosti gradijenta prinosa metana (δY_{CH_4}) i specifičnog gradijenta prinosa metana (ΔY_{CH_4}), tabela 32 (koji su izračunati po analogiji sa prethodnim gradijentima) ukazuje se donekle različita slika od one koju dobijamo na osnovu efikasnosti proizvodnje metana, tj. prinosa metana po jedinici unete HPK. Sada se tek vidi u kojoj meri je zahvat usmeren na povećanje odnosa retencija prvog i drugog stepena sa 1:3 na 1:4 (u toku koga je došlo, kako smo već naveli, prvo do "predaha" mikroflora u prvom stepenu, a zatim se krenulo sa manjim opterećenjem biomase prvog stepena u drugoj seriji ogleđa u odnosu na kraj prve serije) narušio ostvarivanje koncepcije razdvojenog korišćenja gasa, jer je efikasnost mikroflora prvog stepena značajno porasla u drugoj seriji ogleđa. To je istovremeno i još jedna potvrda izvanredne žilavosti, pretežno acidogene, mikroflora prvog stepena.

Posmatrano preko efikasnosti proizvodnje metana (prinosa metana po jedinici unete HPK), dvostepeni proces ostvaruje sve veću specifičnu proizvodnju metana, unatoč sve većem opterećenju, sve manjoj ukupnoj retenciji: i pri istom opterećenju je, nema dvojbe, bolji od jednostepenog (prvi stepen se, u svrhe poredjenja, može posmatrati kao jednostepeni proces), što pokazuje i slika 30. Veća uspešnost metanizacije dvostepenog procesa potiče od efikasnosti metanizacije u drugom stepenu (slika 29 i tabela 28). Posmatrano i preko prinosa metana, kao mere uspešnosti mikroflora u metanizaciji, specifična proizvodnja metana dvostepenog procesa je sve veća, samo što se uočava da je, u drugoj seriji ogleđa, mikroflora prvog stepena "previše uspešna" u proizvodnji metana (tabela 32). Na taj

način su efekti povećane efikasnosti metanizacije drugog stepena umanjeni.

Tabela 31. Prinos metana Y_{CH_4} [l CH_4 /g utrošene HPK]

Broj ravno- težnog stanja	$Y_{CH_4}^I$	$Y_{CH_4}^{II}$	$Y_{CH_4}^{I+II}$
1	0,415	0,415	0,415
2	0,375	0,402	0,385
3	0,387	0,557	0,468

4	0,501	0,433	0,469
5	0,494	0,533	0,516
6	0,697	0,581	0,616

Tabela 32. Gradijent prinosa metana ($\delta Y_{CH_4}^*$) i Specifični gradijent prinosa metana ($\Delta Y_{CH_4}^*$)

I/n	$\delta Y_{CH_4}^I$	$\Delta Y_{CH_4}^I$	$\delta Y_{CH_4}^{II}$	$\Delta Y_{CH_4}^{II}$	$\delta Y_{CH_4}^{I+II}$	$\Delta Y_{CH_4}^{I+II}$
2/1	-9,6	-15,7	-3,1	-3,0	-7,2	-11,9
3/2	+32	+11,6	+38,6	+84,6	+21,6	+79,3
3/1	-6,7	-6,4	+34,2	+17,1	+12,8	+12,3
5/4	-1,4	-2,6	+23,1	+30,8	+10,0	+18,4
6/5	+41,1	+43,3	+9,0	+8,5	+19,4	+23,3
6/4	+39,1	+21,3	+34,2	+13,1	+31,3	+17,1
6/1	+68,0	+14,1	+40,0	+5,7	+48,4	+13,1

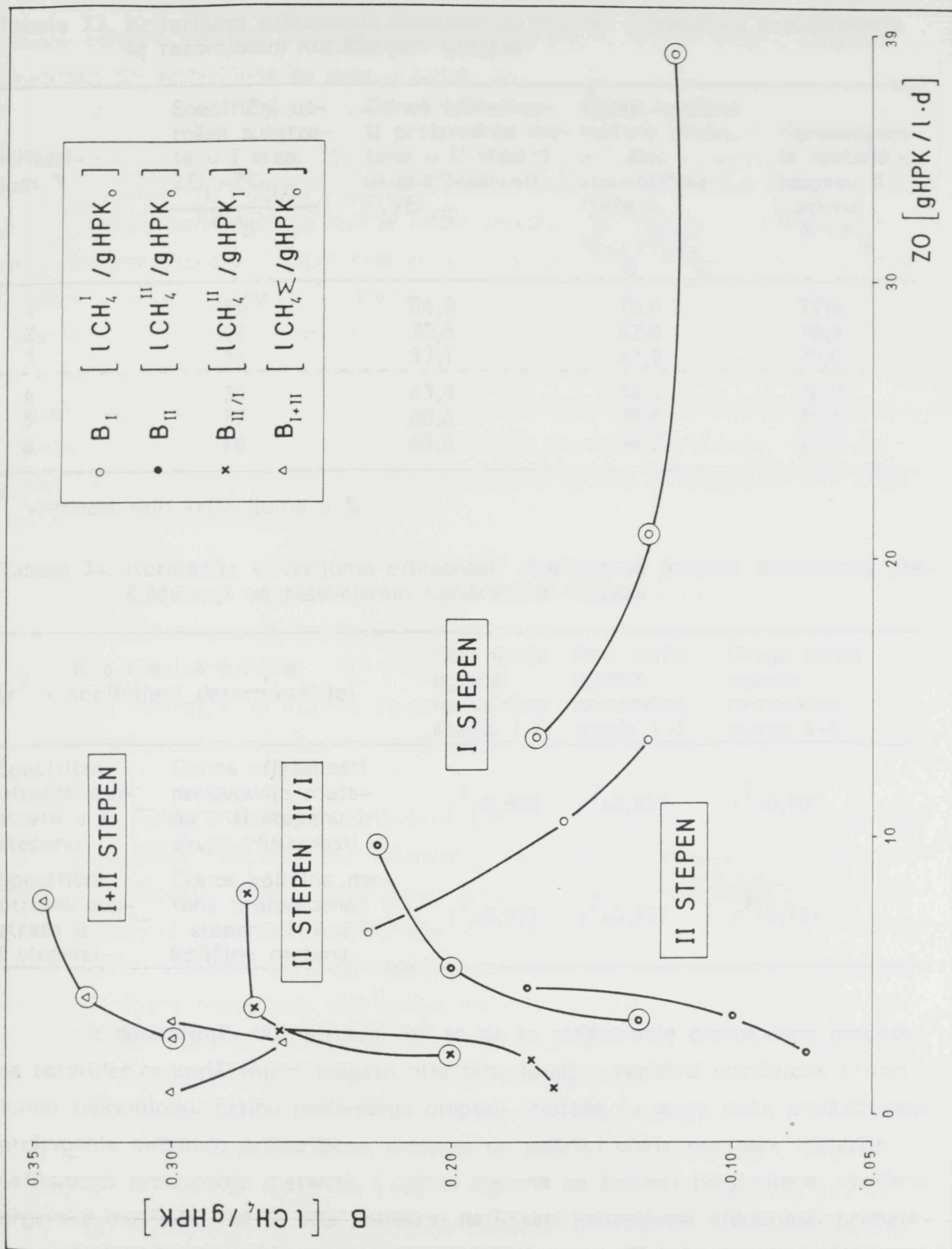
* Gradijent i specifični gradijent u %

Kada se sumiraju vrednosti i trend promene efikasnosti proizvodnje metana i prinosa metana, očito je da je put ostvarivanja koncepcije razdvojenog korišćenja biogasa proizvedenog u dvostepenom procesu anaerobnog prečišćavanja ispravno trasiran jer se smanjuje efikasnost metanizacije u prvom stepenu, a raste u drugom, čak i u nepovoljnijim eksperimentalnim uslovima smanjivanja retencije oba stepena, odnosno očito još uvek premalog odnosa retencija (i opterećenja) prvog i drugog stepena. Rezultati pokazuju da se sa ili boljim odnosom retencija ili zahvatima druge vrste usmerenim ka smanjenju intenziteta metanizacije u prvom stepenu - to je bilo i ostvareno u ogledima koji slede, postavljenim na drugačijoj aparaturi - može postići prihvatljiva mera "gubitaka" metana sa biogasom prvog stepena.

Ključni test za ocenu koncepcije dvostepenog anaerobnog prečišćavanja sa razdvojenim korišćenjem gasa je odnos količina metana proizvedenih u prvom i drugom stepenu, odnosno udeo metana iz prvog stepena u odnosu na proizvedeni metan u dvostepenom procesu, i koncentracija metana u biogasu drugog stepena. Sa početnih 76% udeo metana proizveden u prvom stepenu pada na prihvatljivih 34%, a pri tome koncentracija metana u biogasu drugog stepena ostaje i dalje visoka, sa 77% pada samo na 73%. Dobijen je, dakle, iz drugog stepena biogas sa visokim sadržajem metana. Ukoliko ne sadrži u znatnijoj meri štetne gasovite primese (H_2S , na primer), takav se biogas može, direktno, bez prečišćavanja, koristiti kao kvalitetan energant visoke toplotne vrednosti. Pri tome biogas iz drugog stepena nosi sa sobom dve trećine raspoloživog metana. Prema tome, ovaj rezultat koji smo dobili jeste potvrda koncepcije dvostepenog procesa anaerobnog prečišćavanja sa razdvojenim korišćenjem gasnih faza, ali nije rezultat sa kojim se, samim po sebi, može biti zadovoljan ("gubici" metana su još uvek veliki, 34%). Put dalje optimizacije je očit, i izvestan: smanjenje emisije metana iz prvog stepena daljom disproporcijom opterećenja i vremena retencije prvog i drugog stepena, i, verovatno, drugačijim rešenjem digestora prvog stepena. Time mislimo na primenu ili fermentora sa potpunim mešanjem bez recirkulacije ili, a to je, verujemo, bolje za otpadne vode sa malo suspendovanih čestica, fermentora sa biomasom fiksiranom na čvrstom nosaču (anaerobni filter) ili na nosaču u fluidizovanom sloju.

Naveli smo da su jedino Ghosh i sar. /1985/ razmatrali mogućnost razdvojenog korišćenja gasa (koliko je nama poznato, ističemo to ponovo). Ako se pogledajunjihovi rezultati, vidi se da metana u prvoj fazi (prvom stepenu) praktično nema, ali da ima 27% vodonika. Ghosh kaže da bi se gasovi iz digestora prve, acidogene, faze mogli koristiti za grejanje digestora. Ne znamo doduše kako, ako se biogasu iz prve faze ne bi dodavao kvalitetan energant (ili obratno) jer je poznato da biogas sa malim procentom metana, a pretpostavljamo da je isto i za vodonik, neće da gori.

No, to je ipak sekundarno pitanje, tehnički lako rešivo. Mi smo koncentraciju metana u biogasu odredjivali spaljivanjem (vidi MATERIJAL I METODE) i na taj način se i vodonik, ako ga je bilo u gasu, iz prvog stepena, iskazivao kao "metan". To nema značaja sa praktičnog aspekta jer (1) vodonik nastaje iz potencijalno metanogenih supstrata, te sa stanovišta korišćenja samo biogasa iz drugog stepena i on predstavlja gubitak: a (2) s obzirom da je vodonik odlično gorivo, da li se radi samo o metanu u prvom stepenu ili vodoniku i metanu, ukoliko se gas prvog stepena koristi kao energant, nije bitno.



Slika 30. Zajednički grafički prikaz zavisnosti efikasnosti proizvodnje metana od zapreminskog opterećenja

Tabela 33. Kriterijumi efikasnosti dvostepenog procesa anaerobnog prečišćavanja sa razdvojenim korišćenjem biogasa

Kriterijum *	Specifični utrošak supstrata u I step. $\frac{ZO_{II}-ZO_{II/I}}{ZO_{II}}$	Odnos efikasnosti proizvodnje metana u II step. i ukup. efikasnosti B_{II}/B_{I+II}	Odnos količine metana proizv. u I step i ukup. količine metana $V_{CH_4}^I/V_{CH_4}^{I+II}$	Koncentracija metana u biogasu II stepena % CH_4
1	55	24,3	76,4	77,0
2	42	38,5	62,0	75,5
3	34	57,1	43,3	75,0

4	36	43,9	56,6	76,0
5	27	60,6	39,8	75,0
6	18	65,4	34,2	73,0

* Vrednost svih kriterijuma u %

Tabela 34. Korelacija kriterijuma efikasnosti dvostepenog procesa anaerobnog prečišćavanja sa razdvojenim korišćenjem biogasa

Korelacija (r^2 - koeficijent determinacije)		Obe serije ogleda: ravnotežna stanja 1-6	Prva serija ogleda: ravnotežna stanja 1-3	Druga serija ogleda: ravnotežna stanja 4-6
Specifični utrošak supstrata u I stepenu	Odnos efikasnosti proizvodnje metana u II stepenu i ukupn. efikasnosti	$r^2=0,928$	$r^2=0,955$	$r^2=0,907$
Specifični utrošak supstrata u I stepenu	Odnos količine metana proizvedenog u I stepenu i ukupne količine metana	$r^2=0,935$	$r^2=0,957$	$r^2=0,924$

Iz dosadašnjih razmatranja vidi se da za vrednovanje dvostepenog procesa sa razdvojenim korišćenjem biogasa nije bilo dovoljno koristiti uobičajene kriterijume: zapreminsku brzinu proizvodnje biogasa, metana (u ovom radu: produktivnost proizvodnje metana), prinos gasa, metana, po jedinici unete organske materije (efikasnost proizvodnje metana), i prinos metana po jedinici razgradjene, utrošene organske materije, već je bilo potrebno definisati kriterijume efikasnosti primere ne postavljenoj koncepciji razdvojenog korišćenja gasa. Ti kriterijumi su: (1) **specifični utrošak supstrata u prvom stepenu** koji smo definisali u prethodnom delu razmatranja; zatim (2) **odnos efikasnosti proizvodnje metana u drugom stepenu** i

i ukupne efikasnosti; (3) odnos količine metana proizvedenog u prvom stepenu i ukupne količine metana; i (4) koncentracija metana u biogasu drugog stepena. Vrednosti tih kriterijuma su date u tabeli 33.

Videli smo u razmatranjima da je tim kriterijumima definisan domašaj koncepcije procesa dvostepene anaerobne razgradnje sa razdvojenim gasnim fazama. Interesantno je utvrditi slaganje kriterijuma specifični utrošak supstrata u prvom stepenu koji pokazuje koji je odnos utroška metanogenih supstrata u prvom i drugom stepenu i kojim praktično predviđamo odnos proizvedenog metana u prvom i drugom stepenu, i kriterijuma koji opisuje realizaciju koncepta razdvojenog korišćenja biogasa: odnosa efikasnosti proizvodnje metana u drugom stepenu i ukupne efikasnosti, i odnosa količine metana proizvedenog u prvom stepenu i ukupne količine metana. U tabeli 34 dati su koeficijenti determinacije (kvadrat koeficijenta korelacije), koji ukazuju svojim visokim vrednostima na veoma dobro slaganje ustanovljenih kriterijuma, odnosno potvrđuju konzistentnost uspostavljenog sistema vrednovanja.

ZAKLJUČNA RAZMATRANJA. Dosadašnja razmatranja proizvodnje biogasa u dvostepenom procesu prečišćavanja jako opterećene otpadne vode mogu se sumirati u nekoliko tačaka.

(1) Potvrđuje se ključna uloga prvog stepena i u proizvodnji biogasa u dvostepenom procesu, kao što je odlučujuća uloga i u pogledu prečišćavanja otpadne vode.

(2) Porast efikasnosti proizvodnje biogasa dvostepenog procesa uprkos porastu opterećenja, naspram pada efikasnosti jednostepenog procesa pri istom intervalu opterećenja, je krucijalan dokaz veće uspešnosti dvostepenog procesa od jednostepenog u obradi jako opterećene otpadne vode.

Prinos metana pojedini utrošene organske materije bolje opisuje aktivnost metanogene mikroflore, dok prinos metana po jedinici unete organske materije (u ovom radu definisan kao efikasnost proizvodnje metana) bolje definiše korišćenje metanogenih supstrata u dvostepenom procesu.

(3) Uvodjenje gradijenta i specifičnog gradijenta produktivnosti i efikasnosti proizvodnje metana i prinosa metana objektivizuje razmatranje promena tih parametara kao odziva na promenu opterećenja i retenciju dvostepenog procesa.

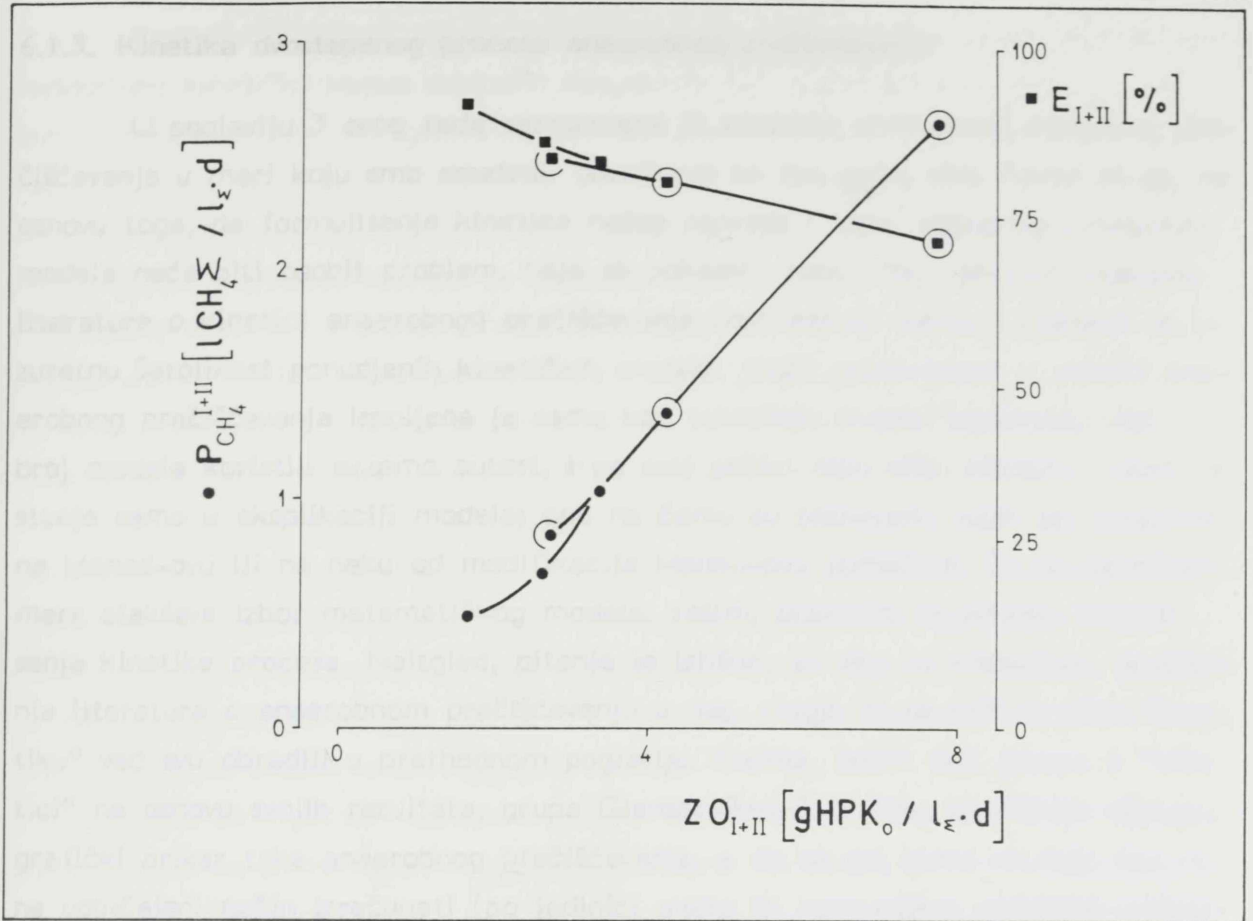
(4) Našim doprinosom smatramo dosledno sprovedenu razradu koncepcije dvostepenog procesa anaerobnog prečišćavanja kod koga bi se kao energant koristio samo biogas iz drugog stepena, a gas iz prvog stepena koristio u druge svrhe ili odbacivao. Formulirali smo kriterijume za ocenu uspešnosti tako kon-

cipiranog dvostepenog procesa. Osim kriterijuma (1) specifičnog utroška supstrata u prvom stepenu, kojim se predviđa odnos proizvedenog metana u prvom i drugom stepenu, kriterijumi kojima se definiše realizacija koncepta razdvojenog korišćenja biogasa su (2) odnos efikasnosti proizvodnje metana u drugom stepenu i ukupne efikasnosti dvostepenog procesa (3) odnos količine metana proizvedenog u prvom stepenu i ukupne količine metana, i (4) koncentracija metana u biogasu drugog stepena. Dobro slaganje kriterijuma specifični utrošak supstrata sa kriterijumima odnos efikasnosti proizvodnje i odnos količina proizvedenog metana potvrđuje konzistentnost uspostavljenog sistema za ocenu uspešnosti koncepcije razdvojenog korišćenja biogasa.

KARAKTERIZACIJA PROCESA. Primenjen je kontinualni dvostepeni proces anaerobnog prečišćavanja u obradi melasne džibre kao modelske jako opterećene otpadne vode. Karakterizacija procesa izvedena je na osnovu dva ključna aspekta: (1) prečišćavanja otpadne vode, i (2) proizvodnje biogasa. Dvostepeni proces anaerobnog prečišćavanja se pokazao uspešnim u obradi jako opterećene otpadne vode, ispunjavajući oba bitna uslova za primenu u praksi: (I) dobru produktivnost proizvodnje biogasa, metana (velika dnevno proizvedena količina biogasa), uz (II) visoku efikasnost prečišćavanja - uklanjanja organskog sadržaja iz otpadne vode, sve to pri značajnim vrednostima zapreminskog opterećenja, kako je to prikazano na slici 31.

U karakterizaciji dvostepenog procesa ostvaren je u značajnoj meri originalan pristup: predloženo je da se performanse prvog stepena ocenjuju u prvom redu preko vrednosti zasnovanih na HPK efluenta, a u razmatranju performansi drugog stepena uveden je pojam nominalne (računate u odnosu na influent dvostepenog procesa) i efektivne (računate u odnosu na influent drugog stepena, odnosno efluent prvog stepena) vrednosti parametara. Predložen je kriterijum **produktivnost prečišćavanja**, formulisan kao odnos dnevno razgradjene i dnevno unete organske materije po jedinici zapremine digestora, umesto uobičajenog kriterijuma kapacitet prečišćavanja. Uvedeni su tzv. gradijenti i specifični gradijenti kriterijuma efikasnosti anaerobnog procesa u cilju objektivnijeg vrednovanja odziva procesa na promenu uslova rada.

Predložena je koncepcija dvostepenog procesa anaerobnog prečišćavanja sa razdvojenim korišćenjem gasa iz prvog i drugog stepena, pri čemu bi se samo biogas iz drugog stepena koristio kao energant. Dokazana je mogućnost realizacije takve koncepcije. Razvijeno je više originalnih kriterijuma za ocenu efikasnosti takog koncipiranog dvostepenog procesa: **specifični utrošak supstrata u prvom stepenu, odnos efikasnosti proizvodnje metana u drugom stepenu i ukupne efikasnosti, odnos količine metana proizvedenog u prvom stepenu i ukupne količine metana.**



Slika 31. Odnos produktivnosti proizvodnje metana i efikasnosti prečišćavanja dvo-stepenog procesa anaerobnog prečišćavanja, u zavisnosti od zapreminskog opterećenja.

6.1.3. Kinetika dvostepenog procesa anaerobnog prečišćavanja

U poglavlju 3 ovog rada razmatrana je kinetika anaerobnog biološkog prečišćavanja u meri koju smo smatrali dovoljnom za tzv. opšti deo. Reklo bi se, na osnovu toga, da formulisanje kinetike našeg procesa i izbor pogodnog kinetičkog modela neće biti osobit problem. Nije se pokazalo tako. Prvo, pregled dostupne literature o kinetici anaerobnog prečišćavanja (metanskog vrenja) pokazao je izuzetnu šarolikost ponudjenih kinetičkih modela. Veća raznovrsnost u oblasti anaerobnog prečišćavanja ispoljena je samo kod tehničkih izvedbi digestora. Veći broj modela koristili su samo autori, i po svoj prilici niko više. Naravno, takvo je stanje samo u eksplikaciji modela; ono na čemu su zasnovani, svodi se, uglavnom, na Monod-ovu ili na neku od modifikacija Monod-ove jednačine. To do određene mere olakšava izbor matematičkog modela. zatim, postavilo se pitanje formulisanja kinetike procesa. Naizgled, pitanje je izlišno, ali ako se konsultuje dosadašnja literatura o anaerobnom prečišćavanju u nas, moglo bi se reći da smo "kinetiku" već svu obradili u prethodnom poglavlju. Naime, jedini koji govore o "kinetici" na osnovu svojih rezultata, grupa Glanser-Ban-Dvoraček, kinetikom nazivaju grafički prikaz toka anaerobnog prečišćavanja, a da se pri tome ne daju čak ni, na uobičajeni način izračunati (po jedinici unete ili razgradjene organske materije, po jedinici zapremine digestora itd.) parametri kao što su efikasnost i kapacitet prečišćavanja, brzina proizvodnje biogasa, prinos biogasa, itd. /Glanser-Šoljan i sar., 1982; Ban i Glanser-Šoljan, 1983/ ili daje samo prinos biogasa /Dvoraček i sar., 1984; Glanser i sar., 1986/.

U svetlu činjenice da se pod kinetikom podrazumeva izučavanje brzine razmnožavanja mikroorganizama, brzine utroška supstrata i brzine stvaranja proizvoda, može se reći da deo kinetike dvostepenog procesa anaerobnog prečišćavanja i jeste obradjen u (prethodnom) odeljku: Karakterizacija procesa. Kapacitet prečišćavanja se može posmatrati kao brzina utroška supstrata, produktivnost proizvodnje metana je zapreminska brzina proizvodnje metana. To su kinetičke veličine, izračunate na osnovu podataka ogleđa. Tome treba dodati efikasnost prečišćavanja otpadne vode, i efikasnost proizvodnje metana odnosno prinos metana po jedinici unete ili po jedinici razgradjene organske materije, koji se takodje obično definišu kao kinetičke veličine.

Pod kinetikom procesa anaerobnog prečišćavanja u ovom poglavlju podrazumevaće se, dakle, konstituisanje i provera kinetičkog modela, kao što je to, u ostalom, u relevantnoj literaturi i uobičajeno.

Postavilo se pitanje izbora kinetičkog modela. Pohland i Ghosh /1971a/ su formulisali kinetički model dvofazne razgradnje u digestorima sa potpunim mešanjem i recirkulacijom, sa glukozom kao supstratom. Ghosh i Pohland /1974/ su, radeći i dalje na glukozu, razradili dalje kinetiku dvofazne razgradnje, sa naglaskom na acidogenoj fazi. Ghosh i Klass /1978/ su, sem na jednostavnom i lako razgradljivom supstratu kao što je glukoza, izračunavali, u osnovi istim modelom, i kinetičke veličine za dvofaznu razgradnju celuloze, i komunalnog mulja. Svi ti modeli su, međutim, zasnovani na Monod-ovoj jednačini, tj. podrazumevalo se da nema inhibicije i to je u osnovi razlog što nisu mogli biti primenjeni, jer se razgradnja melasne džibre, nedvojbeno, ne odvija po tom mehanizmu.

Dinamički modeli, koji su matematički složeni, pogodniji su za opis industrijskog digestora, jer su razvijeni za interpretaciju anaerobnog prečišćavanja u nestacionarnim uslovima (na primer, Andrews-ov /1978/ ili Moletta-e i sar., /1986/), kakvi u pravilu vladaju u anaerobnoj obradi industrijskih razmera, za razliku od laboratorijskih ogleda koji se, kao i u ovom radu, obično zasnivaju na uspostavljanju stacionarnih stanja.

Pošto su digestori korišćeni u ovim ogledima bili, u osnovi UASB tipa, logično je bilo da se razmotri mogućnost primene modela korišćenih za opis upravo takvog tipa digestora. Bolle i sar. /1986/ su primenili Andrews-ov model koji je, kao što se zna, zasnovan na Haldan-ovoj jednačini u koju je uključena inhibicija nejonizovanom frakcijom isparljivih masnih kiselina (i koja je zbog toga, kako Bolle i sar., pokazuju, pogodnija za opis UASB digestora u slučaju preopterećenja; odnosno pogodna je za opis anaerobne razgradnje jako opterećenih otpadnih voda kada dolazi do inhibicije), ali je za ovaj model (kao i za model dvofazne anaerobne razgradnje Massey-a i Pohland-a /1978/ koga smo, kao primer složenosti matematičkog opisa dvofaznog procesa, dali u poglavlju o kinetici - poglavlje 3) bitno znati koncentraciju mikroflora koja, međutim, nije određivana u ovim ogledima. U daljem tekstu razmatranja će biti objašnjeno i zašto.

Uspešnost rada UASB tipa digestora odlučujuće zavisi od režima strujanja u digestoru. Utvrđeno je da se zona mulja i zona suspendovanog mulja u UASB digestoru mogu opisati kao dva reaktora sa potpunim mešanjem, a da je unutrašnji taložnik u zoni klipnog toka (slika 11 u poglavlju 3). U početku se tvrdilo da mogu da budu i tri zone sa potpunim mešanjem, u zavisnosti od veličine digestora /Heertjes i van der Meer, 1978; Herjes i sar., 1982/, kasnije je potvrđen model sa dve zone sa potpunim mešanjem /Bolle i sar., 1986 /. Pri tome je od esen-

cijalne važnosti upravo raspodela mulja /ibid; Buijs i sar., 1982/. Suma svih ovih radova daje složenu sliku strujanja supstrata i mulja u UASB digestoru, sa bajpasima, tzv. mrtvim zonama, povratnim tokovima. Tvrdi se da je optimalna visina sloja mulja 2-3 m /Heertjes i van der Meer, 1978/, i više: 3,5-4 m /Bolle i sar., 1986 /. Baziran na tako specifičnom režimu strujanja, za UASB digestor van der Meer i Heertjes /1983/ razradjuju veoma složen matematički model anaerobne razgradnje. Razvili su i pojednostavljen, mada još uvek složen, model ali za razblažen influent. Bolle i sar., /1986a/ razvijaju dinamički model za UASB. I van der Meer-ov i Bolle-ov model su razvijeni na osnovu podataka za poluindustrijski i industrijski digestor. Pitanje je da li režim strujanja u laboratorijskim digestorima korišćenim u našim ogledima, s obzirom na njihove dimenzije (i na širinu, i na visinu) odgovara modelu strujanja UASB digestora na kome su ti modeli zasnovani; moguće da ne odgovara. Te činjenice: složenost modela i nemogućnost da se mere svi potrebni parametri, bile su odlučujuće za opredeljenje da se ovi modeli ne prime- ne, kao ni model Bhatia-e i sar., /1985, 1985a/ razvijen takodje za UASB digestor. Pod nemogućnošću da se mere svi potrebni parametri misli se u prvom redu na utvrđivanje visine, odnosno zapremine, sloja mulja i sloja suspendovanog mulja. Prvo, usled primenjenog načina rada, koji je kvazikontinualan a ne kontinualan - napajanje je bilo u više impulsa svakog sata - nije se moglo izbeći ciklično eks- pandovanje mulja, pa se postavilo pitanje šta meriti, odnosno koja visina sloja mu- lja da se usvoji. To se odnosi i na koncentraciju mulja u sloju mulja, koju koncen- traciju usvojiti. Iz tih razloga, u prvom redu, a i zato što se raspolagalo sa malo mulja i izuzimanje potrebne količine mulja za merenje bi prilično remetilo proces, koncentracija mulja nije merena. Drugo, s obzirom na enormno jako obojenje me- lasne džibre teško je bilo sa sigurnošću utvrditi visinu sloja mulja, pogotovo prili- kom ekspandovanja, a film prilepljenih mikroorganizama na staklenim zidovima ko- lone je to dodatno otežavao.

Iz svih tih razloga odlučeno je da se za opis dvostepenog procesa anaerob- nog prečišćavanja jako opterećenih otpadnih voda primeni kinetički model Chen-a i Hashimoto-a /1978,1980/, model zasnovan na utrošku supstrata, i nastajanju pro- oizvoda (metana) i na lako odredivim parametrima: HPK i organska suva materija influenta, količina metana. Model je zasnovan na reaktoru sa potpunim mešanjem, bez recirkulacije. Rezultati koji slede će pokazati da je to prihvatljiva aproksima- cija za digestore korišćene u ogledima. Model je detaljno opisan u poglavlju 3. Model Chen-a i Hashimoto-a primenjen je već i za interpretaciju rezultata dvofaz- ne anaerobne razgradnje jako opterećene otpadne vode (tečni svinjski stajnjak)

/Chen i sar., 1984/ i za anaerobnu razgradnju (vinske) džibre /Romero i sar., 1988/.

6.1.3.1. Kinetika prvog stepena

Preko jednačine $\theta = (1/\mu_m) + (K/\mu_m)(S_0-S)/S$ /Chen i Hashimoto, 1987/, mogu se kinetičke konstante K i μ_m odrediti jednostavno, grafički. Ako tu jednačinu prilagodimo za prvi stepen, dobijamo, izraženo preko HPK;

$$\theta_I = \frac{1}{\mu_m^I} + \frac{K_I}{\mu_m^I} \frac{S_0 - S_I}{S_I}$$

odnosno, preko organske suve materije:

$$\theta_I = \frac{1}{\mu_m^{I'}} + \frac{K_I'}{\mu_m^{I'}} \frac{S_0' - S_I'}{S_I'}$$

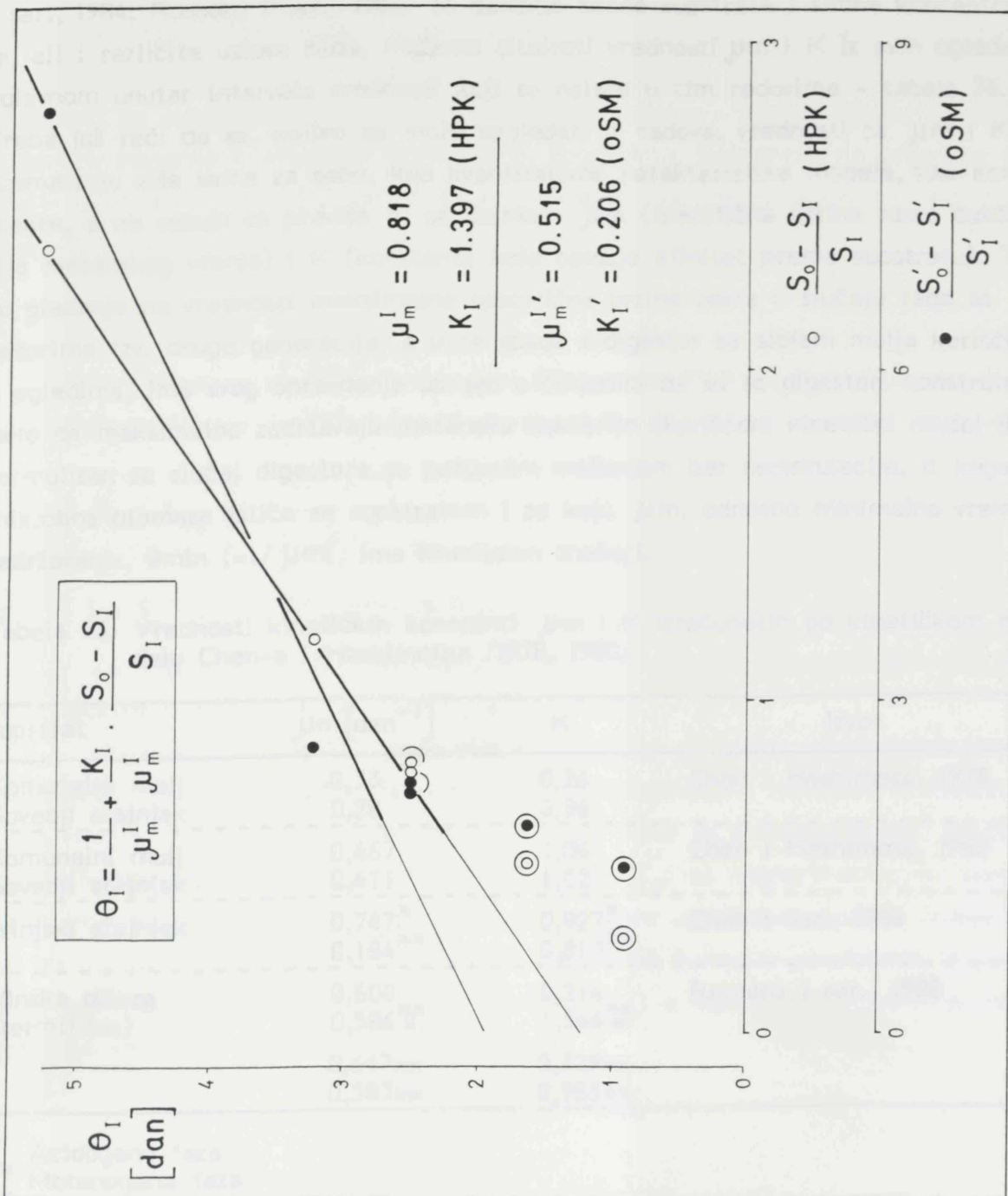
Na slici 32, gde je data zavisnost θ_I od $(S_0 - S_I)/S_I$, odmah se zapaža, već toliko puta konstatovana činjenica, da promena zapremine digestora prvog stepena menja njegov "karakter".

Tabela 35. Vrednosti kinetičkih konstanti prvog stepena, određene po modelu potrošnje supstrata Chen-a i Hashimoto-a /1980/

Opseg vremena zadržavanja θ_I [dan]	μ_m^I [dan ⁻¹]	K_I	$\mu_m^{I'}$ [dan ⁻¹]	K_I'
$\Sigma \theta_I$	1,372	2,737	0,945	0,497
5,26-2,56	0,818	1,397	0,515	0,206
2,56-0,9	36,763	116,398	0,440	0,940

Kroz tačke se može provući jedna prava, ali je očigledno da su tačke grupisane tako da kroz njih treba provući dve prave, što pokazuju i vrlo visoke vrednosti koeficijenta determinacije (preko 0,9999 (!) za vrednosti po osnovu HPK), za prave kroz podatke prva tri, i druga tri ravnotežna stanja. Kinetičke konstante μ_m^I ($\mu_m^{I'}$) i K_I (K_I') dobijaju se, zatim jednostavno, iz nagiba i koeficijenta pravca pravih. Na slici 32 date su, zbog preglednosti, samo dve linearizacije, a u tabeli 35 su vrednosti kinetičkih konstanti dobijenih linearizacijom podataka svih šest ravnotežnih stanja ($\Sigma \theta_I$), prva tri (θ_I 5,26-2,56) i druga tri (θ_I 2,56-0,9) računata preko HPK i preko oSM.

Indikativno je da se bolje "fituju" podaci dobijeni preko HPK, što se može videti ako se uporede vrednostikoeficijenata determinacije.



Slika 32. Određivanje kinetičkih konstanti prvog stepena po modelu potrošnje supstrata /Chen i Hashimoto, 1980/

Vrednosti kinetičkih konstanti (tabela 35) teško je uporediti sa podacima koje su dobili drugi, zbog razlike u korišćenom supstratu i uslovima rada, i zbog različitih načina izračunavanja tih vrednosti. Ako se ograničimo na raspoložive podatke dobijene modelom Chen-a i Hashimoto-a /Chen i Hashimoto, 1978,1980; Cheh

i sar., 1984; Romero i sar., 1988/ za donekle slične supstrate i slične koncentracije, ali i različite uslove rada, možemo situirati vrednosti μ_m i K iz ovih oglada uglavnom unutar intervala vrednosti koji se nalaze u tim radovima - tabela 36. Treba još reći da se, koliko se može sagledati iz radova, vrednosti za μ_m i K posmatraju više same za sebe, kao kvantitativne karakteristike modela, kao konstante, a ne vezuje se previše to sa pojmom μ_m (specifična brzina rasta bakterija metanskog vrenja) i K (konstanta koja opisuje afinitet prema supstratu). Takvo gledanje na vrednosti maksimalne specifične brzine rasta u slučaju rada sa digesorima tzv. druge generacije, a u te spada i digestor sa slojem mulja korišćen u oglecima, ima svog opravdanja upravo u činjenici da su to digestori konstruisani tako da maksimalno zadržavaju metanske bakterije (korišćeni kinetički model je formulisan za slučaj digestora sa potpunim mešanjem bez recirkulacije, iz koga mikrobna biomasa ističe sa supstratom i za koju μ_m , odnosno minimalno vreme zadržavanja, θ_{min} ($=1/\mu_m$), ima krucijalan značaj).

Tabela 36. Vrednosti kinetičkih konstanti μ_m i K izračunatih po kinetičkom modelu Chen-a i Hashimotoa /1978, 1980/

Supstrat	μ_m [dan ⁻¹]	K	Izvor
Komunalni mulj	0,33	0,26	Chen i Hashimoto, 1978
Govedji stajnjak	0,28	0,96	
Komunalni mulj	0,467	1,06	Chen i Hashimoto, 1980
Govedji stajnjak	0,411	1,02	
Svinjski stajnjak	0,747 [*] 0,184 ^{**}	0,927 [*] 0,810 ^{**}	Cheh i sar., 1984
Vinska džibra (termofilno)	0,608 0,586 ^{**}	0,214 1,546 ^{**}	
	0,647 ^{**}	0,329 ^{**}	
	0,583 ^{**}	0,985 ^{**}	

- * Acidogena faza
- ** Metanogena faza
- ** Računato na HPK
- ** Računato na osnovu oSM

N a p o m e n a : Nije precizirano, ali koliko se može zaključiti, u radu Cheh-a i sar., korišćena je organska suva materija za računanje konstanti. Podaci iz radova Chen-a i Hashimoto-a su verovatno na bazi organske suve materije.

Kada se pogledaju podaci iz tabele 35 sledilo bi, na primer, da je $\theta_{min} = 2,27$ dana ($\mu_m = 0,440$ dan), a digestor se sasvim dobro ponašao i pri vremenima zadržavanja od 0,64 i 0,9 dana; ili da je $\theta_{min} = 0,65$ sati (!) ($\mu_m = 36,763$ dan) što je manje i od θ_{min} izračunatog za čistu glukozu (!), 0,8 sati /Ghosh i Klass, 1978/.

Osnovna vrednost nekog kinetičkog modela sastoji se, naravno, u tome da što bolje matematički opiše proces, da se predviđeno, proračunato, stanje što više poklopi sa realnim podacima ogleđa, u ovom slučaju. Proveru modela najbolje je izvesti za najvažniji parametar procesa prečišćavanja - koncentraciju (preostale) organske materije u efluentu. Predviđena, izračunata, koncentracija organske materije u efluentu (calc S_T^I) poredi se sa vrednošću dobijenom ogledima (exp S_T^I). Jednačina koju su predložili Chen i Hashimoto /1980/:

$$S_T = S_{T0} \left[R + \frac{(1-R) K}{\mu_m \theta^{-1} + K} \right]$$

Modifikovana za prvi stepen glasi (umesto sa "R" koeficijent nerazgradljivosti obeležili smo sa "f", kako bi oznaku "R" sačuvali za kapacitet obrade):

$$S_T^I = S_{T0} \left[f + \frac{(1-f) K_I}{\mu_m^I \theta_I^{-1} + K_I} \right]$$

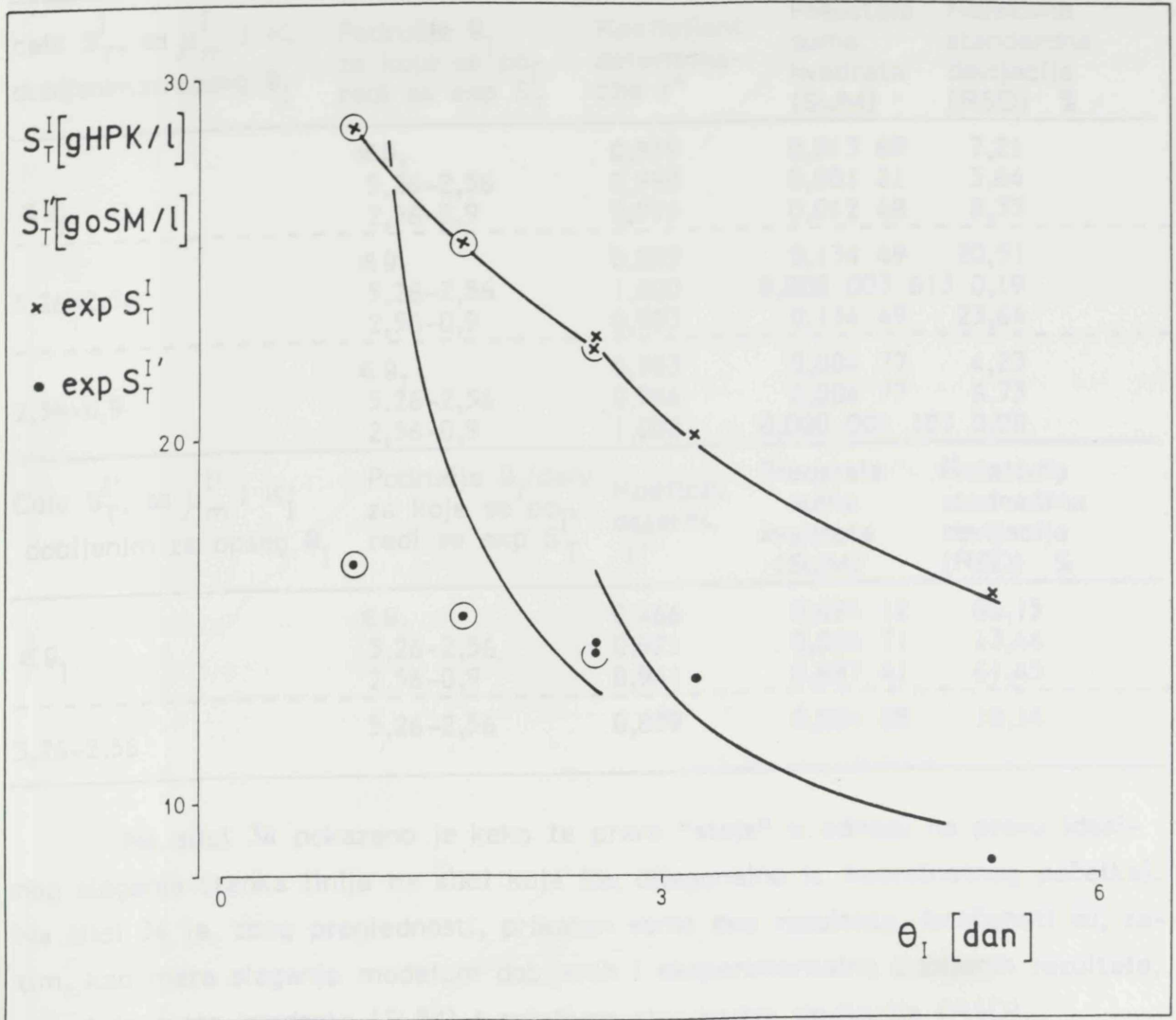
gde je $f = S_r/S_{T0} = \text{HPKr}/\text{HPKo} = 0,222$

Za izračunavanje koncentracije organske suve materije u efluentu odgovarajuće veličine obeležene su sa "prim", a $f' = 0,201$.

Vrednosti za preostalo organsko zagadjenje u efluentu, eksperimentalne i izračunate, date su u tabeli 37 i na slici 33. Upoređivanjem rezultata iz tabele, i sa slike, vidi se koliko se koje izračunate vrednosti slažu sa eksperimentom. Precizna kvantifikacija slaganja izračunatih (calc S_T^I , calc $S_T^{I'}$) sa eksperimentalnim vrednostima (exp S_T^I , exp $S_T^{I'}$), odnosno objektizovana mera uspešnosti modela, izvedena je na tri načina, data u tabeli 38. Metodom najmanjih kvadrata provlačena je prava kroz tačke calc. S_T^I (calc $S_T^{I'}$) - exp S_T^I (exp. $S_T^{I'}$) a koeficijent determinacije (r^2) pokazuje koliko se tačke dobro "fituju".

Tabela 37. Koncentracije organske materije μ efluentu prvog stepena, izračunate modelom potrošnje supstrata /Chen i Hashimoto, 1980/, calc C_T , i koncentracije dobijene ogledom exp S_T

θ_I [dan]	calc S_T^I [g HPK/l], za opseg θ_I sa K_I i μ_m^I			calc $S_T^{I'}$ [goSM/l], za opseg θ_I sa K_I' i $\mu_m^{I'}$		
	exp S_T^I [gHPK/l]	$\Sigma\theta_I$ $K_I=2,737$ $\mu_m^I=1,372$	θ_I 5,26-2,56 $K_I^I=1,397$ $\mu_m^I=0,818$	$\Sigma\theta_I$ $K_I'=0,497$ $\mu_m^{I'}=0,945$	θ_I 5,26-2,56 $K_I'^I=0,206$ $\mu_m^{I'}=0,515$	θ_I 2,56-0,9 $K_I'^I=0,940$ $\mu_m^{I'}=0,440$
5,26	15,6	15,816	15,595	9,138	9,042	16,830
3,23	19,9	19,510	19,943	11,249	12,297	23,717
2,56	22,7	21,589	22,651	12,874	16,219	28,523
2,56	22,5	21,589	22,651	14,10	16,219	28,523
1,64	25,4	26,007	29,151	15,10	108,119	42,100
0,9	28,6	32,284	40,644	16,54	-9,379	76,760



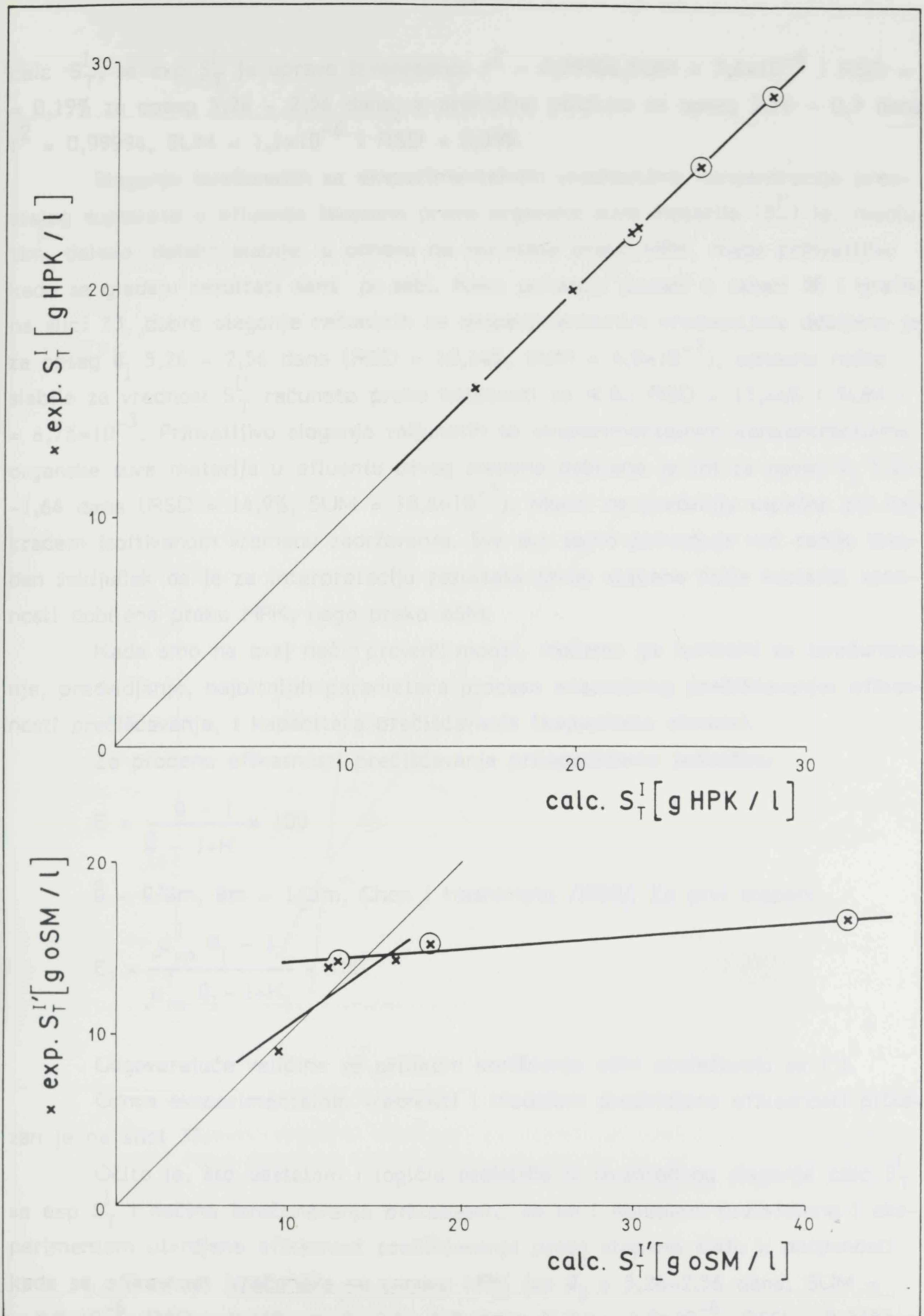
Slika 33. Odnos eksperimentalnih vrednosti koncentracije preostalog supstrata u e-fluentu prvog stepena, izražene preko HPK (S_T^I) i preko oSM ($S_T^{I'}$) i krive promene (puna linija) modelom predviđene koncentracije supstrata, u zavisnosti od vremena zadržavanja. Za opseg θ_I 5,26-2,56 dana za calc S_T^I korišćeno $\mu_m^I = 0,818$ i $K_I = 1,397$, za calc $S_T^{I'}$ $\mu_m^{I'} = 0,515$ i $K_I' = 0,206$; za opseg θ_I 2,56-0,9 dana, za calc S_T^I korišćeno $\mu_m^I = 36,763$ i $K_I = 116,398$ i za calc $S_T^{I'}$ $\mu_m^{I'} = 0,945$ i $K_I' = 0,497$

Tabela 38. Poredjenje kinetičkim modelom predvidjenih, proračunatih, koncentracija organske materije (preostalog supstrata) u efluentu sa eksperimentalnim vrednostima koncentracije: calc S_T^I - exp S_T^I , calc S_T^I - exp S_T^I

calc S_T^I , sa μ_m^I i K_I dobijenim za opseg θ_I	Područje θ_I za koje se po Γ redi sa exp S_T^I	Koeficijent determinacije r^2	Preostala suma kvadrata (SUM)	Relativna standardna devijacija (RSD) %
$\leq \theta_I$	$\leq \theta_I$	0,939	0,013 69	7,21
	5,26-2,56	0,998	0,001 21	3,64
	2,56-0,9	0,995	0,012 48	8,33
5,26-2,56	$\leq \theta_I$	0,885	0,134 49	20,51
	5,26-2,56	1,000	0,000 003 613	0,19
	2,56-0,9	0,983	0,134 49	23,64
2,56-0,9	$\leq \theta_I$	0,983	0,004 77	4,23
	5,26-2,56	0,994	0,004 77	6,73
	2,56-0,9	1,000	0,000 001 103	0,08
Calc $S_T^{I'}$, sa $\mu_m^{I'}$ i K_I' dobijenim za opseg θ_I	Područje θ_I /dan/ za koje se po Γ redi sa exp $S_T^{I'}$	Koeficij. determ. r^2	Preostala suma kvadrata (SUM)	Relativna standardna devijacija (RSD) %
$\leq \theta_I$	$\leq \theta_I$	0,466	0,694 12	60,15
	5,26-2,56	0,921	0,006 71	13,44
	2,56-0,9	0,941	0,687 41	61,45
5,26-2,56	5,26-2,56	0,839	0,004 88	10,14

Na slici 34 pokazano je kako te prave "stoje" u odnosu na pravu idealnog slaganja (tanka linija na slici koja ide dijagonalno iz koordinatnog početka). Na slici 34 je, zbog preglednosti, prikazan samo deo rezultata. Izračunati su, zatim, kao mera slaganja modelom dobijenih i eksperimentalno dobijenih rezultata, preostala suma kvadrata (SUM) i relativna standardna devijacija (RSD).

Ako se prvo razmotre vrednosti na bazi HPK, uočava se da je teško svih šest ispitivanih ravnotežnih stanja složiti u jedinstven sistem, sem u dobroj meri u slučaju računanja koncentracije preostale organske materije u efluentu sa kinetičkim konstantama dobijenim linearizacijom rezultata za vreme zadržavanja 2,56-0,9 dana. U tom slučaju je RSD = 4,23%, što je veoma dobra vrednost, odnosno slaganje izračunatih i eksperimentalnih S_T^I je veoma dobro. Punu potvrdu primene modela potrošnje supstrata Chen-a i Hashimoto-a /1980/ za izračunavanje koncentracije preostalog supstrata predstavlja "stopostotno" slaganje eksperimentalnih vrednosti sa izračunatim vrednostima S_T^I za prvu, i za drugu seriju oglada; pri čemu su za računanje S_T^I svakeserije oglada korišćene vrednosti kinetičkih konstanti dobijene za odgovarajući opseg vremena zadržavanja: 5,26-2,56 i 2,56-0,9 dana. Slaganje



Slika 34. Poredjenje koncentracije preostalog supstrata u efluentu proračunatih kinetičkim modelom: $\text{calc } S_T$ i $\text{calc } S_T$ sa eksperimentalnim vrednostima koncentracije: $\text{exp } S_T^I$ i $\text{exp. } S_T^{I'}$ (Vrednosti kinetičkih konstanti korišćenih za $\text{calc } S_T$ i $\text{calc } S_T^{I'}$ identični vrednostima navedenim u potpisu slike 33)

calc S_T^I , sa exp S_T^I je upravo izvanredno: $r^2 = 0,99986$, $SUM = 3,6 \times 10^{-6}$ i $RSD = 0,19\%$ za opseg 5,26 - 2,56 dana; a praktično potpuno za opseg 2,56 - 0,9 dana: $r^2 = 0,99994$, $SUM = 1,1 \times 10^{-6}$ i $RSD = 0,08\%$.

Slaganje izračunatih sa eksperimentalnim vrednostima koncentracije preostalog supstrata u efluentu iskazane preko organske suve materije ($S_T^{I'}$) je, međutim, daleko, daleko slabije, u odnosu na rezultate preko HPK, mada prihvatljivo kada se gledaju rezultati sami po sebi. Kako pokazuju podaci u tabeli 38 i grafik na slici 33, dobro slaganje računatih sa eksperimentalnim vrednostima dobijeno je za opseg θ_I 5,26 - 2,56 dana ($RSD = 10,14\%$, $SUM = 4,9 \times 10^{-3}$), odnosno nešto slabije za vrednost $S_T^{I'}$ računate preko konstanti za $\leq \theta_I$: $RSD = 13,44\%$ i $SUM = 6,7\% \times 10^{-3}$. Prihvatljivo slaganje računatih sa eksperimentalnim koncentracijama organske suve materije u efluentu prvog stepena dobijeno je još za opseg θ_I 5,26 - 1,64 dana ($RSD = 14,9\%$, $SUM = 18,6 \times 10^{-3}$). Model ne predviđa uspešno pri najkraćem ispitivanom vremenu zadržavanja. Sve ovo samo potvrđuje već ranije izveden zaključak da je za interpretaciju rezultata prvog stepena bolje koristiti vrednosti dobijene preko HPK, nego preko oSM.

Kada smo na ovaj način proverili model, možemo ga koristiti za izračunavanje, predviđanje, najbitnijih parametara procesa anaerobnog prečišćavanja: efikasnosti prečišćavanja, i kapaciteta prečišćavanja (kapaciteta obrade).

Za procenu efikasnosti prečišćavanja prilagodićemo jednačinu

$$E = \frac{\theta - 1}{\hat{\theta} - 1 + K} \times 100$$

$\hat{\theta} = \theta / \theta_m$, $\theta_m = 1 / \mu_m$, Chen i Hashimoto /1980/. Za prvi stepen:

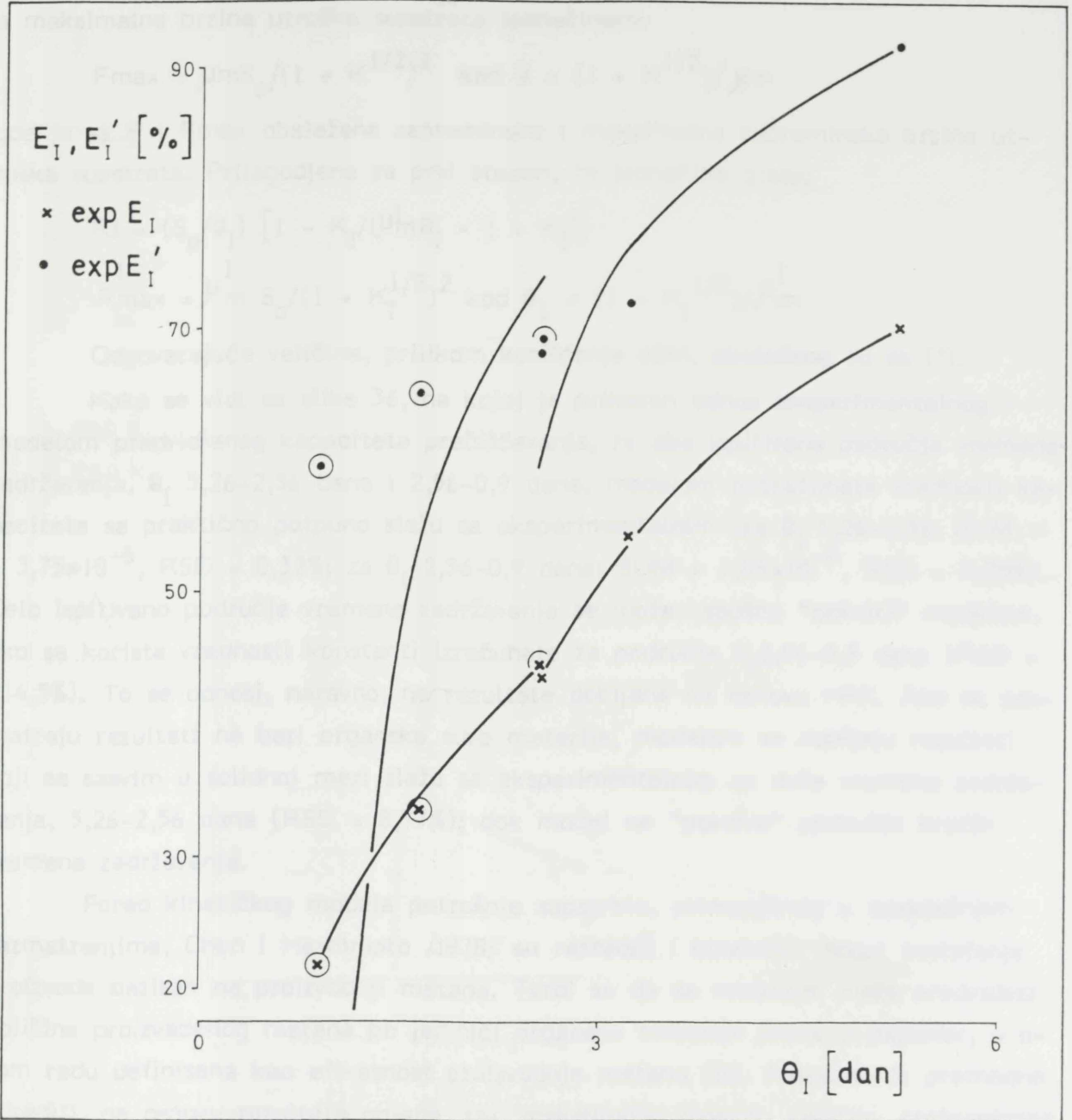
$$E_I = \frac{\mu_m^I \theta_I - 1}{\mu_m^I \theta_I - 1 + K_I} \times 100$$

Odgovarajuće veličine se prilikom korišćenja oSM obeležavaju sa (').

Odnos eksperimentalnih vrednosti i modelom predviđene efikasnosti prikazan je na slici 35.

Očito je, što uostalom i logični proističe iz izvanrednog slaganja calc S_T^I sa exp S_T^I i načina izračunavanja efikasnosti, da se i modelom predviđena i eksperimentom utvrđena efikasnost prečišćavanja prvog stepena slažu u potpunosti kada se efikasnost izračunava na osnovu HPK (za $\theta_I = 5,26-2,56$ dana; $SUM = 5,8 \times 10^{-6}$, $RSD = 0,25\%$; za $\theta_I 2,56-0,9$ dana: $SUM = 1,8 \times 10^{-6}$, $RSD = 0,23\%$). Takodje, na osnovu organske suve materije izračunata efikasnost se dobro slaže sa podacima ogleđa, sve do vremena zadržavanja od 1,64 dana ($SUM = 29,14 \times 10^{-3}$,

RSD = 10,32%.



Slika 35. Odnos eksperimentalnih vrednosti za efikasnost prečišćavanja prvog stepena i krive promene (puna linija) kinetičkim modelom predviđene efikasnosti prečišćavanja, u zavisnosti od vremena zadržavanja (vrednosti kinetičkih konstanti korišćenih za calc E_1 i calc E_1' identične vrednostima navedenim u potpisu slike 33)

Zapreminski kapacitet prečišćavanja prvog stepena (R_1) ili brzina utroška supstrata po jedinici zapremine, izračunava se po modelu Chen-a i Hashimoto-a /1980/ jednačinom:

$$F = (S_0/\theta) [1 - K/\mu m \theta - 1 + K]$$

a maksimalna brzina utroška supstrata jednačinom:

$$F_{\max} = \mu m S_0 / (1 + K^{1/2})^2 \quad \text{kod } \theta = (1 + K^{1/2}) / \mu m$$

gde je sa F i Fmax obeležena zapreminska i maksimalna zapreminska brzina utroška supstrata. Prilagodjene za prvi stepen, te jednačine glase:

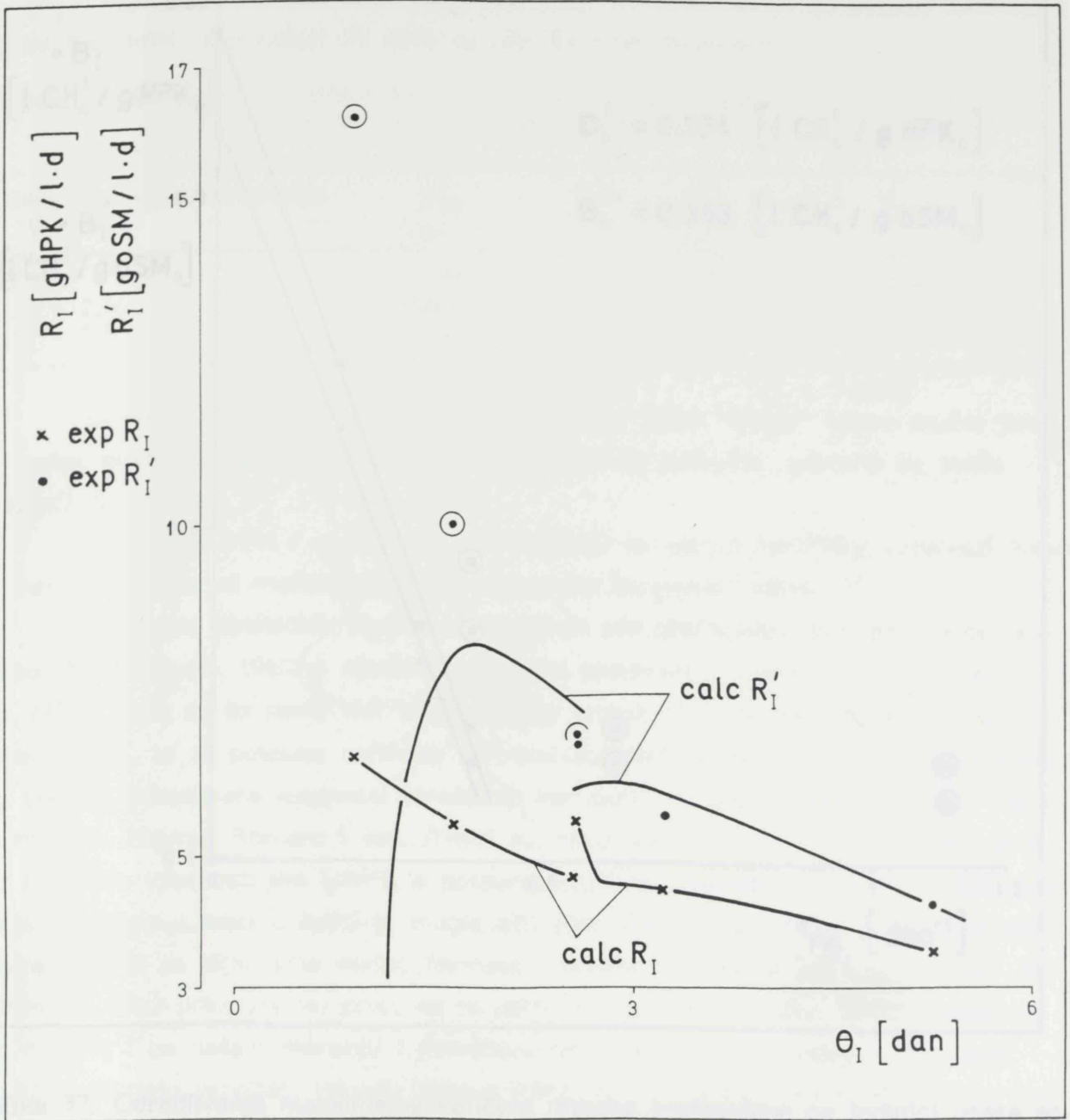
$$R_I = (S_0/\theta_I) [1 - K_I/(\mu^I m \theta_I - 1 + K_I)]$$

$$R_{\max}^I = \mu^I m S_0 / (1 + K_I^{1/2})^2 \quad \text{kod } \theta_I = (1 + K_I^{1/2}) / \mu^I m$$

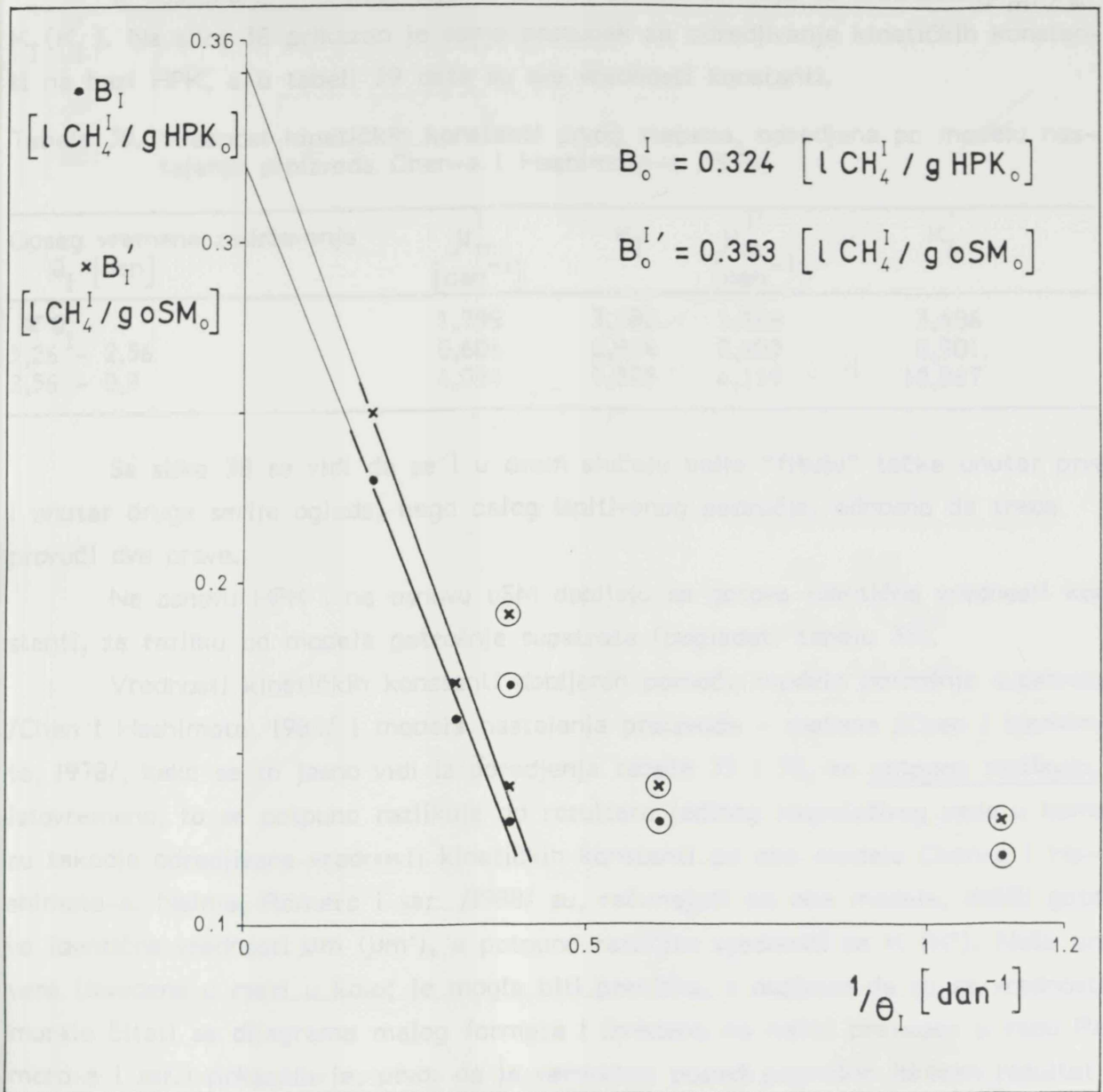
Odgovarajuće veličine, prilikom korišćenja oSM, obeležene su sa (').

Kako se vidi sa slike 36, na kojoj je prikazan odnos eksperimentalnog i modelom predviđenog kapaciteta prečišćavanja, za oba ispitivana područja vremena zadržavanja, θ_I 5,26-2,56 dana i 2,56-0,9 dana, modelom proračunate vrednosti kapaciteta se praktično potpuno slažu sa eksperimentalnim (za θ_I 5,26-2,56: SUM = $3,75 \times 10^{-6}$, RSD = 0,32%; za θ_I 2,56-0,9 dana: SUM = $1,09 \times 10^{-6}$, RSD = 0,28%). Celo ispitivano područje vremena zadržavanja se može uspešno "pokriti" modelom, ako se koriste vrednosti konstanti izračunate za područje θ_I 2,56-0,9 dana (RSD = 4,5%). To se odnosi, naravno, na rezultate dobijene na osnovu HPK. Ako se posmatraju rezultati na bazi organske suve materije, modelom se dobijaju rezultati koji se sasvim u solidnoj meri slažu sa eksperimentalnim za duža vremena zadržavanja, 5,26-2,56 dana (RSD = 8,77%); dok model ne "pokriva" područje kraćih vremena zadržavanja.

Pored kinetičkog modela potrošnje supstrata, primenjenog u dosadašnjim razmatranjima, Chen i Hashimoto /1978/ su razradili i kinetički model nastajanja proizvoda baziran na proizvodnji metana. Tvrdi se da se modelom može predvideti količina proizvedenog metana po jedinici organske materije unete u digestor, u ovom radu definisana kao efikasnost proizvodnje metana (B). Potrebno je prethodno odrediti, na osnovu rezultata oglada, tzv. maksimalno moguću količinu proizvedenog metana (maksimalna efikasnost), B_0^I , iz odnosa recipročnih vrednosti vremena zadržavanja, $1/\theta_I$, prema B_I^I , pod uslovom da se dobije prava linija. Pokazalo se, primenjeno na rezultate naših oglada, slika 37, da se mogu linearizovati samo rezultati dobijeni pri dužim vremenima zadržavanja, θ_I 5,26-2,56 dana, i da odsečak na B-osi, tj. maksimalna efikasnost iznosi $B_0^I = 0,324$ (l CH₄/gHPK₀), odnosno $B_0^I = 0,353$ (l CH₄/goSMo). Te vrednosti korišćene su za određivanje kinetičkih konstanti za celo ispitivano područje ($\leq \theta_I$) i za prvu (θ_I 5,26-2,56) i drugu (θ_I 2,56-0,9 dana) seriju oglada.



Slika 36. Odnos eksperimentalnih vrednosti kapaciteta prečišćavanja prvog stepena i krive promene (puna linija) kinetičkim modelom predviđenog kapaciteta prečišćavanja, u zavisnosti od vremena zadržavanja (vrednosti kinetičkih konstanti korišćenih za calc R_I i calc R'_I identične su vrednostima navedenim u potpisu slike 33)



Slika 37. Određivanje maksimalne količine metana proizvedene po jedinici unete organske materije (B_o^I , B_I^I)

Chen i Hashimoto predlažu, analogno jednačini u modelu potrošnje supstrata, sledeću jednačinu preko koje se mogu odrediti kinetičke konstante:

$$\theta = (1/\mu_m) + (K/\mu_m) B/(B_o - B)$$

Prilagodjena za prvi stepen, jednačina glasi:

$$\theta_I = (1/\mu_m^I) + (K_I/\mu_m^I) B_I/(B_o^I - B_I)$$

Iz odsečka i koeficijenta pravca pravih dobijaju se vrednosti ($\mu_m^{I'}$) μ_m^I i K_I (K_I'). Na slici 38 prikazan je samo postupak za određivanje kinetičkih konstanti na bazi HPK, a u tabeli 39 date su sve vrednosti konstanti.

Tabela 39. Vrednost kinetičkih konstanti prvog stepena, određena po modelu nastajanja proizvoda Chen-a i Hashimoto-a /1978/

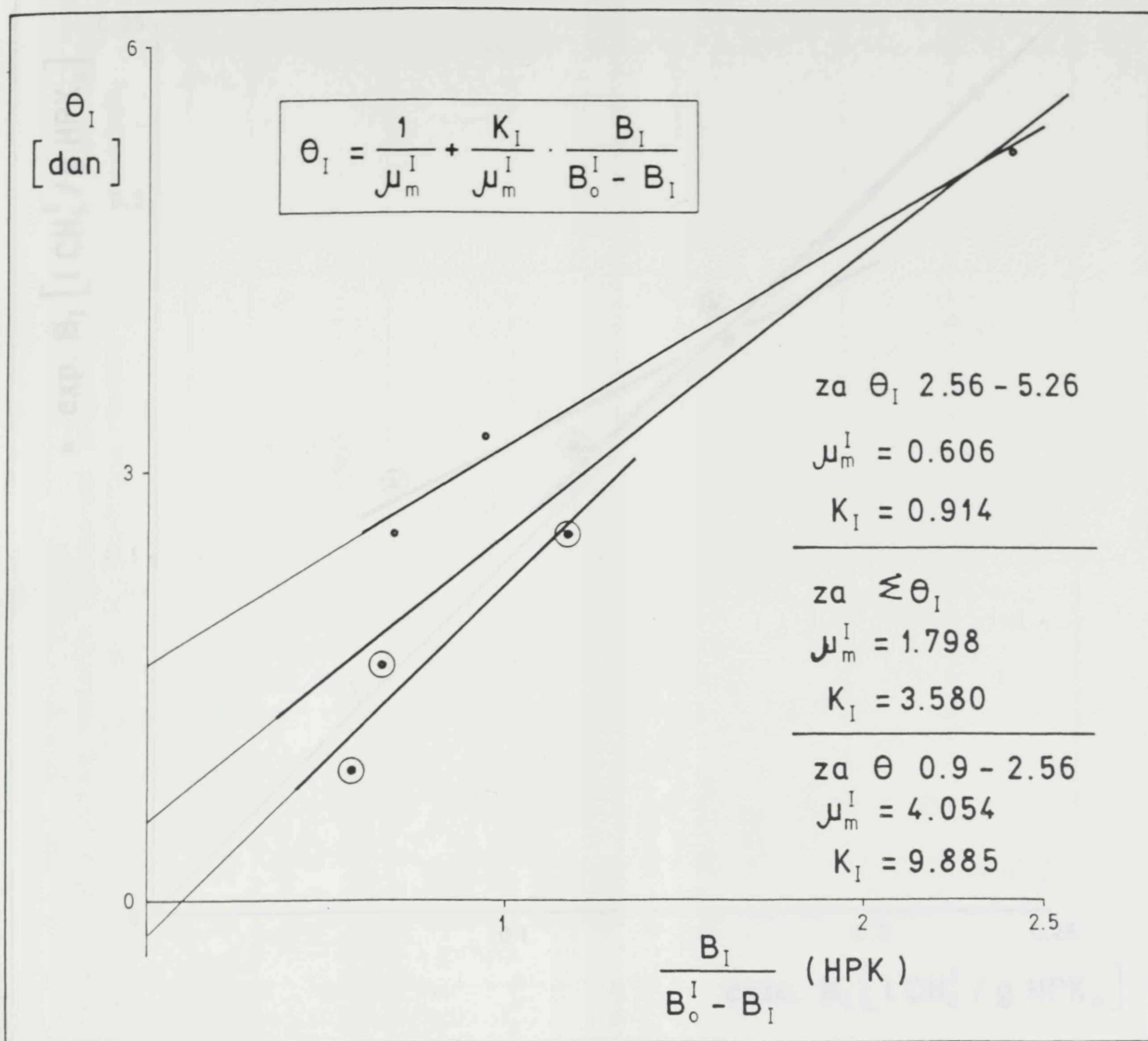
Opseg vremena zadržavanja θ_I [dan]	μ_m^I [dan ⁻¹]	K_I	$\mu_m^{I'}$ [dan ⁻¹]	K_I'
$\approx \theta_I$	1,798	3,580	1,768	3,486
5,26 ^I - 2,56	0,606	0,914	0,603	0,901
2,56 - 0,9	4,054	9,885	4,159	10,067

Sa slike 38 se vidi da se i u ovom slučaju bolje "fituju" tačke unutar prve, i unutar druge serije ogleđa, nego celog ispitivanog područja, odnosno da treba provući dve prave.

Na osnovu HPK i na osnovu oSM dobijaju se gotovo identične vrednosti konstanti, za razliku od modela potrošnje supstrata (pogledati tabelu 35).

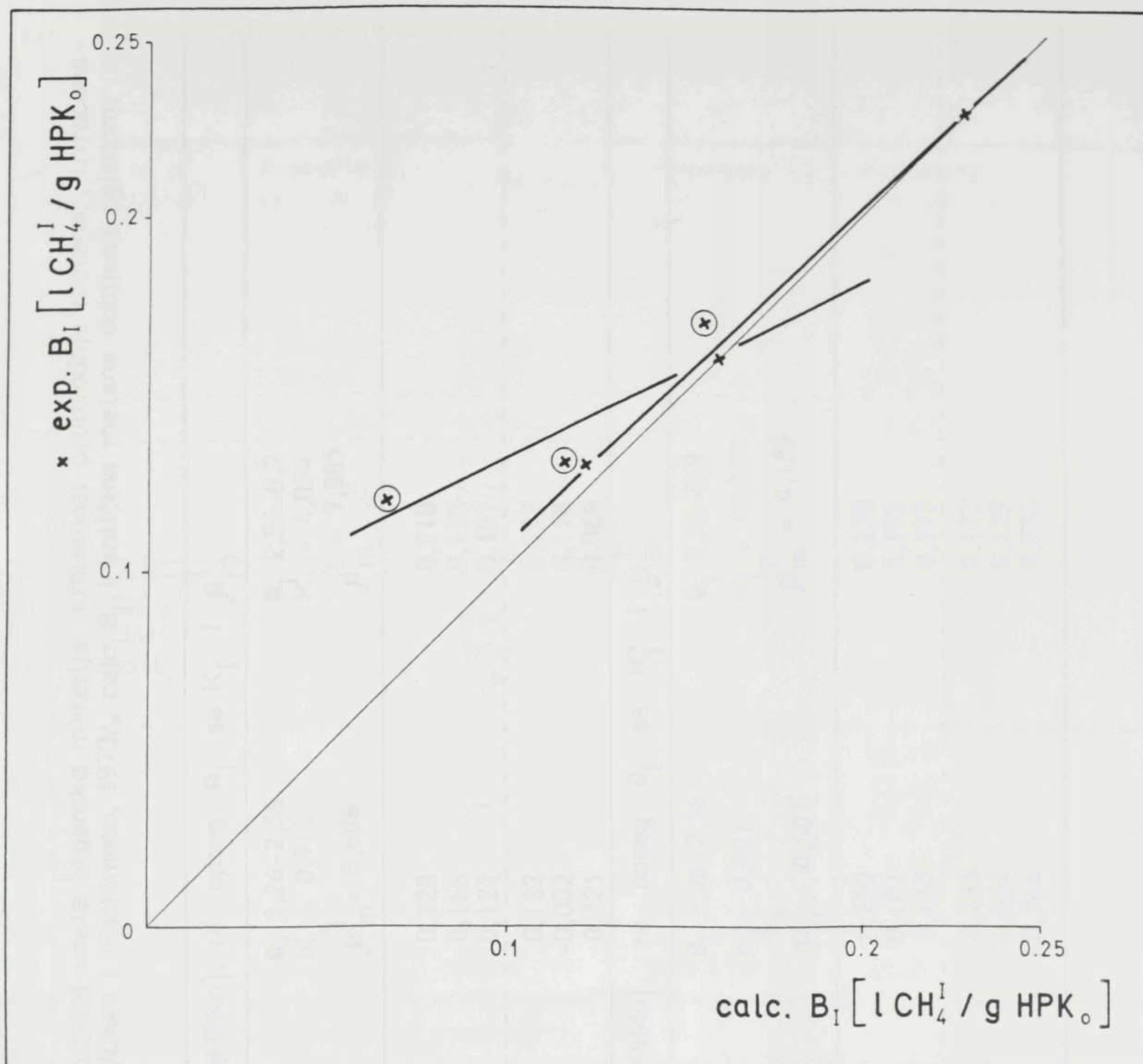
Vrednosti kinetičkih konstanti dobijenih pomoću modela potrošnje supstrata /Chen i Hashimoto, 1980/ i modela nastajanja proizvoda - metana /Chen i Hashimoto, 1978/, kako se to jasno vidi iz poredjenja tabele 35 i 39, se potpuno razlikuju. Istovremeno, to se potpuno razlikuje od rezultata jedinog raspoloživog rada u kome su takodje određivane vrednosti kinetičkih konstanti po oba modela Chen-a i Hashimoto-a. Naime, Romero i sar. /1988/ su, računajući po oba modela, dobili gotovo identične vrednosti μ_m (μ_m'), a potpuno različite vrednosti za K (K'). Naša provera (izvedena u meri u kojoj je mogla biti precizna, s obzirom da su se vrednosti morale čitati sa dijagrama malog formata i izvedena na način proveden u radu Romero-a i sar.) pokazala je, prvo, da je verovatno posredi pogrešno iskazan rezultat za K i K' ; i po našem merenju i proračunu se za K i K' po modelu proizvodnje metana dobijaju rezultati takodje gotovo identični sa vrednostima za K i K' po modelu utroška supstrata. Dakle, rezultat potpuno oprečan našem. Romero i sar. tvrde da se po oba modela dobijaju vrlo slične vrednosti μ_m i K , u ovom radu vrednosti se potpuno razlikuju. Neko, očitno, nije u pravu.

Provera načina izračunavanja μ_m i K u radu Romero-a i sar., po modelu proizvodnje metana (slika 8 na strani 123 u radu) pokazala je da je izračunavanje konstanti izvedeno, po našem sudu (koji su potvrdile i kolege u konsultacijama), potpuno pogrešno, i da se vrednosti za μ_m i K , izračunate na matematički korektan način potpuno razlikuju od vrednosti konstanti koje su dobili modelom potrošnje supstrata. To je prvo. Drugo, kinetički model potrošnje supstrata u potpunosti se potvr-



Slika 38. Određivanje kinetičkih konstanti prvog stepena po modelu nastajanja proizvoda /Chen i Hashimoto, 1978/

dio u interpretaciji prvog stepena našeg dvostepenog procesa anaerobnog prečišćavanja melasne džibre, samim tim potvrđene su i vrednosti konstanti korišćenih u tom modelu. Ako se kinetički model proizvodnje metana potvrdi preko slaganja modelom predviđenih, proračunatih, količina metana proizvedenog po jedinici u-nete organske materije (B) sa eksperimentalno dobijenim količinama metana, a to će razmatranje koje sledi da pokaže, i ako se vrednosti kinetičkih konstanti budu razlikovale od vrednosti konstanti u prethodnom modelu, moći će se zaključiti da se vrednosti za μ_m i K moraju razlikovati.



Slika 39. Poredjenje količina proizvedenog metana po jedinici unete organske materije, izračunatih kinetičkim modelom (calc B_I) sa eksperimentalnim vrednostima količina metana (exp B_I). Za oblast θ_I 5,26-2,56 dana calc B_I sa $\mu_m^I = 0,606$ i $K_I = 0,914$, za oblast θ_I 2,56-0,9 dana calc B_I sa $\mu_m^m = 9,885$ i $K_I = 4,054$

Chen i Hashimoto /1978/ izračunavaju količinu metana u zavisnosti od vremena zadržavanja jednačinom:

$$B = B_0 [1 - K / (\mu_m \theta - 1 + K)]$$

Prilagodjena za prvi stepen jednačina glasi:

$$B_I = B_0^I [1 - K_I / (\mu_m^I \theta_I - 1 + K_I)]$$

Tabela 40. Količina metana proizvedena po jedinici unete organske materije (efikasnost proizvodnje metana), izvršena ta modelom nastajanja proizvoda /Chen i Hashimoto, 1978/, calc B_I , i količina metana dobijena ogledom, exp B_I

θ_I [dan]	calc B_I [l CH ₄ ^I /gHPKo], za opseg θ_I sa K_I i μ_m		θ_I 2,56-0,9 K_I = 4,054 μ_m = 9,885
	exp B_I [l CH ₄ ^I gHPKo]	θ_I 5,26-2,56 K_I = 0,914 μ_m = 0,606	
5,26	0,23	0,228	0,218
3,23	0,16	0,186	0,178
2,56	0,13	0,162	0,157
2,56	0,17	0,162	0,157
1,64	0,13	0,114	0,118
0,9	0,12	0,048	0,068
calc B_I [l CH ₄ ^I /goSMo], za opseg θ_I sa K_I i μ_m			
θ_I [dan]	calc B_I [l CH ₄ ^I /goSMo], za opseg θ_I sa K_I i μ_m		θ_I 2,56-0,9 K_I = 10,067 μ_m = 4,159
	exp B_I [l CH ₄ ^I goSMo]	θ_I 5,26-2,56 K_I = 0,901 μ_m = 0,603	
5,26	0,25	0,249	0,238
3,23	0,17	0,203	0,195
2,56	0,14	0,177	0,173
2,56	0,19	0,177	0,173
1,64	0,14	0,125	0,129
0,9	0,13	0,051	0,076

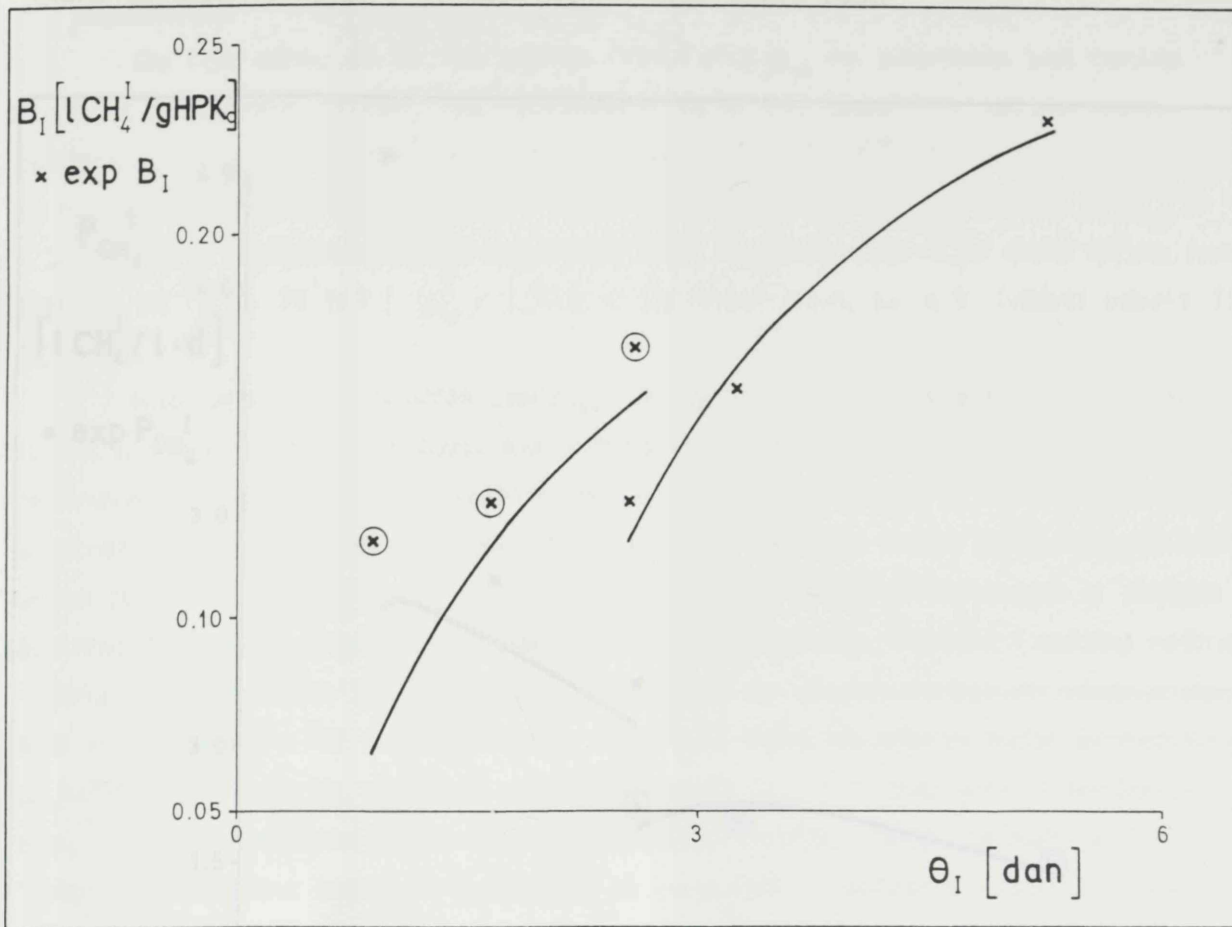
Tabela 41. Poredjenje količine metana prooračunate kinetičkim modelom sa eksperimentalnim vrednostima količine metana: calc B_I -exp B_I , calc B_I' -exp B_I'

Calc B_I sa μ_m^I i K_I dobijenim za opseg θ_I	Područje θ_I za koje se poredi sa exp B_I	Koeficijent determinacije r^2	Preostala suma kvadrata (SUM)	Relativna standardna devijacija (RSD) %
$\leq \theta_I$	$\leq \theta_I$	0,64	0,073 00	23,79
	5,26-2,56	0,990	0,019 99	13,65
	2,56-0,9	0,997	0,053 01	39,86
5,26-2,56	5,26-2,56	0,976	0,001 38	4,03
2,56-0,9	$\leq \theta_I$	0,68	0,041 82	17,98
	5,26-2,56	0,99	0,014 75	12,26
	2,56-0,9	0,83	0,027 07	26,64

Calc B_I' sa $\mu_m^{I'}$ i K_I' dobijenim za opseg θ_I	Područje θ_I za koje se poredi sa exp B_I'	Koeficijent determinacije r^2	Preostala suma kvadrata (SUM)	Relativna standardna devijacija (RSD) %
$\leq \theta_I$	$\leq \theta_I$	0,64	0,073 00	23,79
	5,26-2,56	0,990	0,019 99	13,65
	2,56-0,9	0,797	0,053 01	39,86
5,26-2,56	5,26-2,56	0,976	0,001 38	4,03
2,56-0,9	$\leq \theta_I$	0,68	0,041 82	17,98
	5,26-2,56	0,99	0,014 75	12,26
	2,56-0,9	0,83	0,027 07	26,64

Rezultati (calc B_I , calc B_I'), zajedno sa efikasnošću proizvodnje metana izračunatom na osnovu rezultata ogleđa (exp B_I i exp B_I'), su dati u tabeli 40. U tabeli 41 dati su rezultati uporedjivanja izračunatih sa eksperimentalnim vrednostima.

Najbolje slaganje je između modelom predviđenih i eksperimentom dobijenih vrednosti u prvoj seriji ogleđa, RSD = 3,38%, kako to i pokazuje graf na slici 39. U drugoj seriji ogleđa, pri kraćim vremenima zadržavanja, rezultati ogleđa odstupaju znatno od modela. Do vremena zadržavanja od 0,9 dana odstupanje nije previše veliko, RSD = 8,89%; ukupno gledano za ovu seriju ogleđa odstupanje je već neprihvatljivo veliko, RSD = 27,36%. Za celu ispitivanu oblast vremena zadržavanja slaganje je relativno slabo, RSD = 17,67%. Medjusobno slaganje rezultata baziranih na organskoj suvoj materiji je gotovo identično, tačnije rečeno za nijansu je slabije.

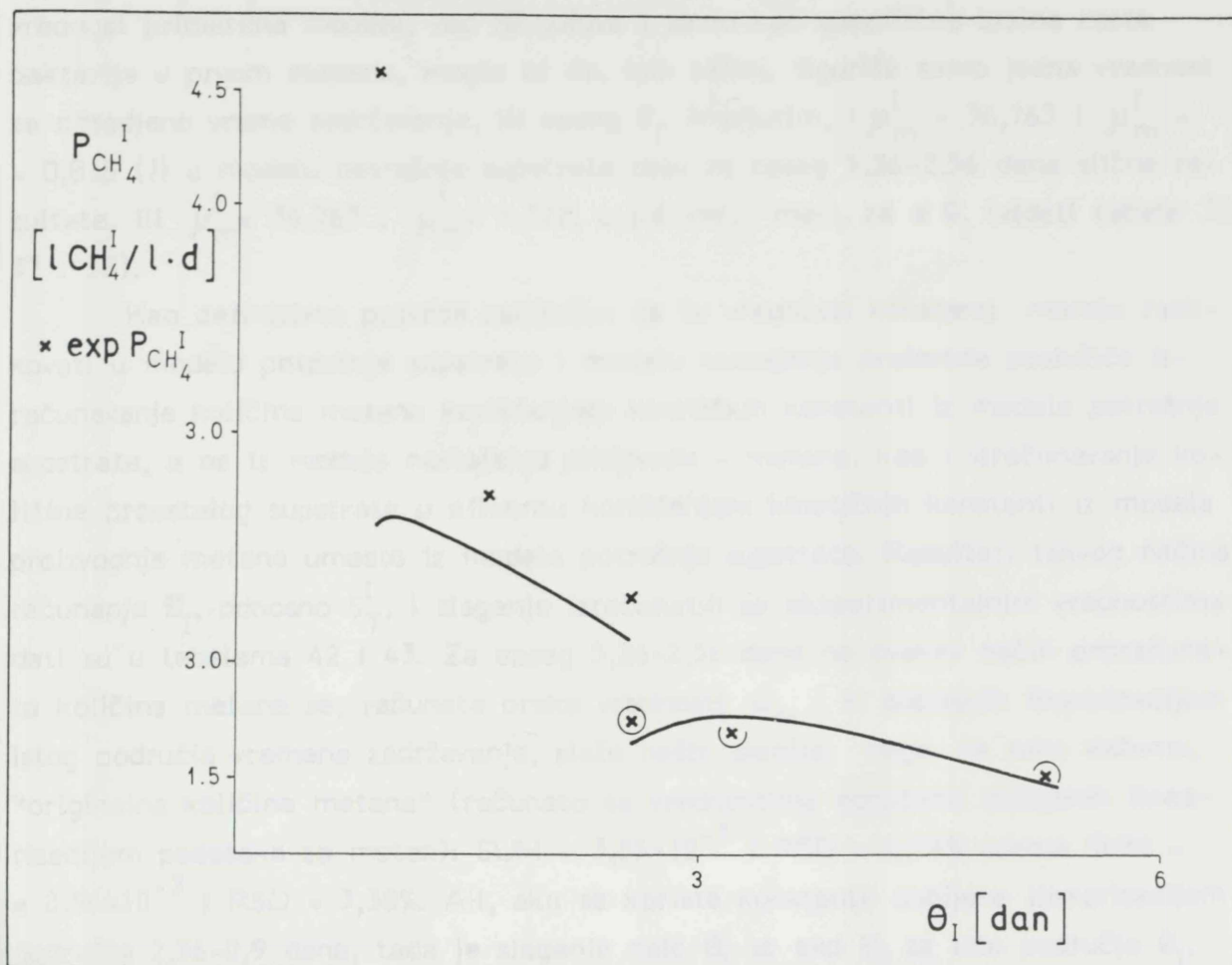


Slika 40. Odnos eksperimentalnih vrednosti za efikasnost proizvodnje metana u prvom stepenu i krive promene (puna linija) kinetičkim modelom predviđene efikasnosti, u zavisnosti od vremena zadržavanja (vrednosti kinetičkih konstanti korišćenih za calc B_1 identične su vrednostima navedenim u potpisu slike 39)

Model proizvodnje metana se, dakle, može koristiti za uspešno predviđanje vrednosti osnovnih parametara procesa vezanih za proizvodnju biogasa: efikasnost (količina nastalog metana po jedinici unete organske materije) i produktivnost proizvodnje metana (količina metana proizvedena po jedinici zapremine digestora na dan brzina proizvodnje metana po jedinici zapremine digestora), kako je to prikazano na slikama 40 i 41.

Kao što se vidi, vrednosti za efikasnost i produktivnost proizvodnje metana predviđene modelom se dobro slažu sa eksperimentalnim, sve do najkraćih vremena zadržavanja. Za male vrednosti θ_1 model, što je i logično (jer je zasnovan na reaktoru sa potpunim mešanjem bez recirkulacije), predviđa sve manju uspešnost

procesa, a reaktor sa slojem mulja i pri tim vrednostima θ_1 , što je isto tako logično sa aspekta njegove koncepcije, još uvek dobro radi.



Slika 41. Odnos eksperimentalnih vrednosti za produktivnost proizvodnje metana u prvom stepenu i krive promene (puna linija) kinetičkim modelom predviđene produktivnosti, u zavisnosti od vremena zadržavanja (vrednosti kinetičkih konstanti korišćenih za calc $P_{CH_4}^I$ su identične vrednostima navedenim u potpisu slike 39)

Ukupno gledano, modelom nastajanja proizvoda može se predvideti količina proizvedenog metana, doduše ne sa takvim uspehom kao što se modelom potrošnje supstrata predviđa učinak prečišćavanja. Pošto oba kinetička modela služe svojoj svrsi, a kako u svakom od njih figuriraju različite vrednosti kinetičkih parametara, može se sada zaključiti da vrednosti i moraju biti različite u ovim kinetičkim modelima. Ovim se zaključkom potvrđuje i, ranije u izlaganju izneto, gledište da vrednosti kinetičkih konstanti treba prevashodno da se posmatraju same za sebe; tj. kao kvantitativne karakteristike određenog modela (a da se previše ne vezuju za

značenje μ_m kao specifične brzine rasta bakterija i K kao mere afiniteta prema supstratu).

Da nije tako, da se, na primer, konstanta μ_m ne posmatra kao brojna vrednost primerena modelu, već isključivo i samo kao specifična brzina rasta bakterija u prvom stepenu, mogla bi da, kao tačna, figuriše samo jedna vrednost za određeno vreme zadržavanja, ili opseg θ_T . Medjutim, i $\mu_m^I = 36,763$ i $\mu_m^I = 0,818$ (!) u modelu potrošnje supstrata daju za opseg 5,26-2,56 dana slične rezultate, ili $\mu_m^I = 36,763$ i $\mu_m^I = 1,372$, u još većoj meri, za $\xi \theta_T$ (videti tabele 35, 37 i 38).

Kao definitivna potvrda zaključka da se vrednosti konstanti moraju razlikovati u modelu potrošnje supstrata i modelu nastajanja proizvoda poslužiće izračunavanje količine metana korišćenjem kinetičkih konstanti iz modela potrošnje supstrata, a ne iz modela nastajanja proizvoda - metana, kao i izračunavanje količine preostalog supstrata u efluentu korišćenjem kinetičkih konstanti iz modela proizvodnje metana umesto iz modela potrošnje supstrata. Rezultati takvog načina računanja B_T , odnosno S_T^I , i slaganje izračunatih sa eksperimentalnim vrednostima dati su u tabelama 42 i 43. Za opseg 5,26-2,56 dana na ovakav način proračunata količina metana se, računata preko vrednosti μ_m i K dobijenih linearizacijom istog područja vremena zadržavanja, slaže nešto slabije, nego, da tako kažemo, "originalna količina metana" (računato sa vrednostima konstanti dobijenih linearizacijom podataka za metan): SUM = $3,55 \times 10^{-3}$ i RSD = 6,14% prema SUM = $0,96 \times 10^{-3}$ i RSD = 3,38%. Ali, ako se koriste konstante dobijene linearizacijom područja 2,56-0,9 dana, tada je slaganje calc B_T sa exp B_T za isto područje θ_T , 2,56-0,9 dana, kao i za $\xi \theta_T$ praktično isto: SUM = $9,42 \times 10^{-3}$ i RSD = 10,70% prema SUM = $11,87 \times 10^{-3}$ i RSD = 11,04%, te SUM = $34,46 \times 10^{-3}$ i RSD = 19,88%, prema SUM = $41,82 \times 10^{-3}$ i RSD = 17,98%.

Ako se, pak, pogledaju koncentracije preostalog supstrata u efluentu računane preko vrednosti konstanti dobijenih linearizacijom podataka za metan i "originalni" rezultati za calc S_T^I (računato preko vrednosti konstanti iz linearizacije podataka za koncentraciju supstrata u efluentu) vidi se da se takodje i ovi rezultati slažu sa eksperimentalnim veoma dobro. Naravno, nije dostignuto ono izvanredno slaganje "originalnih" calc S_T^I i exp S_T^I unutar svakog pojedinačnog ispitivanog područja vremena zadržavanja (SUM = $1,1 \times 10^{-6}$ i RSD = 0,08% za 2,56-0,9 dana), mada su i ovde rezultati odlični: SUM = $2,07 \times 10^{-3}$ i RSD = 4,72% za prvo, i SUM = $1,55 \times 10^{-3}$ i RSD = 3,13% za drugo područje θ_T ; ali je, sa druge strane, postignuto i za nijansu bolje slaganje calc S_T^I sa exp S_T^I za $\xi \theta_T$; SUM = $3,62 \times 10^{-3}$ i RSD = 3,83%, prema "originalnim" SUM = $4,77 \times 10^{-3}$ i RSD = 4,23%.

Tabela 42. Količine metana proizvedene po jedinici unete organske materije u prvom stepenu izračunate modelom nastajanja proizvoda, korišćenjem vrednosti kinetičkih konstanti dobijenih modelom potrošnje supstrata umesto konstanti iz modela nastajanja proizvoda, calc B_I i količine metana dobijene obledom, exp B_I . Poredjenje calc B_I sa exp B_I

θ_I [dan]	exp B_I $\left[\frac{1 \text{ CH}_4}{\text{gHPK}_0} \right]$	calc B_I $[\text{ICH}_4/\text{gHPK}_0]$, za opseg θ_I sa K_I i μ_m^I			
		$\sum \theta_I$ $K_I^I = 2,737$ $\mu_m^I = 1,372$	θ_I 5,26-2,56 $K_I^I = 1,397$ $\mu_m^I = 0,818$	θ_I 2,56-0,9 $K_I^I = 116,389$ $\mu_m^I = 36,763$	
2,56	0,23	0,225	0,228	0,202	
3,23	0,16	0,180	0,175	0,163	
2,56	0,13	0,155	0,142	0,144	
2,56	0,17	0,155	0,142	0,144	
1,64	0,13	0,102	0,064	0,109	
0,9	0,12	0,026	-0,076	0,070	
calc B_I sa μ_m^I i K_I					
dobijen za opseg θ_I		Područje θ_I [dan] za koje se poredi	Koeficijent determinacije r^2	Preostala suma kvadrata (SUM)	Relativna standardna devijacija (RSD) %
5,26-2,56		5,26-2,56	0,991	0,00355	6,14
2,56-0,9	$\sum \theta$		0,742	0,03496	19,98
	5,26-2,56		0,999	0,00942	10,70
	2,56-0,9		0,873	0,04388	32,25

Tabela 43. Koncentracije supstrata u efluentu I stepena izračunate modelom potrošnje supstrata, korišćenjem vrednosti kinetičkih konstanti dobijenih modelom nastajanja proizvoda umesto konstanti iz modela potrošnje supstrata, calc S_T^I i koncentracije supstrata dobijene ogledom, exp S_T^I . Poređenje calc S_T^I sa exp S_T^I

		calc S_T^I [gHPK/l], za opseg θ_I sa K_I i μ_m		
θ_I [dan]	exp S_T^I [gHPK/l]	$\leq \theta_I$ $I_I = 1,800$ $\mu_m = 3,580$	$\theta_I = 5,26-2,56$ $K_I = 0,914$ $\mu_m = 0,606$	
			$\theta_I = 2,56-0,9$ $K_I = 0,889$ $\mu_m = 4,054$	
5,26	15,6	15,597	16,395	
3,23	19,9	19,061	19,674	
2,56	22,7	20,977	21,371	
2,56	22,3	20,977	21,371	
1,64	25,4	24,968	24,668	
0,9	28,6	30,460	28,745	
calc S_T^I sa μ_m i K_I dobijenim za opseg θ_I				
za $\leq \theta_I$	Područje θ_I [dan] za koje se poredi sa exp S_T^I	Koeficijent determinacije r^2	Preostala suma kvadrata (SUM)	Relativna standardna devijacija (RSD) %
	$\leq \theta_I$	0,947	0,008	5,76
	5,26-2,56	0,998	0,003	5,97
	2,56-0,9	0,996	0,005	5,54
	5,26-2,56	1,000	0,002	5,24
	θ_I	0,969	0,003	3,83
	5,26-2,56	0,996	0,002	4,72
	2,56-0,9	0,999	0,001	3,13

Prema tome, sasvim je očito, da vrednosti kinetičkih konstanti dobijenih metodom potrošnje supstrata, i metodom nastajanja proizvoda, nisu iste, ali da su kompatibilne. U raspoloživoj literaturi, da i to naglasimo, nismo sreli sličnu tvrdnju, o, kako je to ovde definisano, kompatibilnosti kinetičkih konstanti iz navedenih modela.

Sve ovo o čemu je govoreno postignuto je sa vrednostima kinetičkih konstanti zasnovanim na HPK. Ali, ako se pokuša "unakrsno" računanje sa vrednostima kinetičkih konstanti zasnovanim na organskoj suvoj materiji, tj. izračunavanje količine metana (B_1') sa vrednostima konstanti dobijenim u modelu potrošnje supstrata, i računanje preostalog supstrata u efluentu ($S_T^{I'}$) sa vrednostima konstanti iz modela proizvodnje metana, utvrdiće se da se ne dobija nikakvo slaganje. Svi rezultati ne odgovaraju eksperimentalnim. Na prvi pogled sasvim iznenadjujući rezultat. Medjutim, ako se podsetimo prethodnih razmatranja i zaključka da karakterizaciju prvog stepena treba izvoditi preko vrednosti parametara zasnovanih na HPK, a ne preko oSM (jer se performanse prvog stepena objektivnije iskazuju preko vrednosti zasnovanih na HPK, nego preko oSM), onda se vidi da se na ovaj način, preko kinetike prvog stepena, dobila potvrda tog zaključka.

Kako se vidi, modelom potrošnje supstrata se ne mogu, nakon promene (smanjenja) zapremine digestora prvog stepena i daljeg skraćivanja vremena zadržavanja, sa dovoljnim uspehom interpretirati rezultati prvog stepena u prečišćavanju otpadne vode, ako se oni iskazuju preko organske suve materije. To još, medjutim, ne znači da se koncentracija organske suve materije u efluentu prvog stepena (kao osnovna veličina za računanje parametara procesa prečišćavanja i kapaciteta i efikasnosti prečišćavanja) ne može na neki drugi način dovesti, egzaktno, u zavisnost od hidrauličkog i organskog opterećenja, odnosno u zavisnost od vremena zadržavanja. Mogu se naći vrlo jednostavne relacije kojima se, na osnovu vremena zadržavanja proračunava koncentracija organske suve materije u efluentu (oSM_1) i koja se izvanredno dobro slaže sa rezultatima oglada.

Regresionom analizom (na Apple IIe, programi za linearnu regresiju Wolfe- sa i Koelling-a /1984/) utvrdjivan je oblik zavisnosti oSM_1 od θ_1 , odredjivana je jednačina koja daje najbolje slaganje proračunatih sa eksperimentalnim vrednostima. Opseg θ_1 za koji postoje eksperimentalne vrednosti oSM_1 je 2,56-0,9 dana. Tražili smo oblik zavisnosti oSM_1 od θ_1 za osam vrednosti u opsegu od tri dana do četiri sata: 3, 3,5 i 1,64 i 0,9 dana, i 12, 8,6 i 4 sata. Usvojili smo četiri sata kao minimalno vreme zadržavanja, koje bi se verovatno moglo ostvariti sa tipom digestora korišćenim u ogledima. Dobija se jednostavna, pravolinijska, zavisnost oSM_1 od θ_1 u obliku:

$$oSM_I = 17,719 - 1,455 \theta_I$$

Vrednosti predviđene ovom jednačinom se odlično slažu sa eksperimentalnim, korelacija je visoka: $r^2 = 0,973$, RSD - 1,09%, SUM = $83,1 \times 10^{-6}$. Nešto bolje slaganje se dobija kada se logaritmuje koncentracija organske suve materije ($r^2 = 0,979$):

$$\ln oSM_I = 2,884 - 0,095 \theta_I$$

Kada se logaritmuje retencija dobija se jednačina:

$$oSM_I = 16,283 - 2,338 \ln \theta_I$$

koja daje izvrsno slaganje ($r^2 = 0,99966$) a provera T-statistikom, sa 95% verovatnoćom, daje uske granice pouzdanosti predviđenih vrednosti. Daleko najbolje slaganje eksperimentalnih vrednosti sa proračunatim dobija se kada se logaritmuju oSM_I i θ_I . Jednačinom:

$$\ln oSM_I = 2,790 - 0,153 \ln \theta_I$$

dobijaju se vrednosti koje se praktično potpuno slažu sa eksperimentalnim ($r^2 = 0,99999$, RSD = 0,02%, SUM = $42,5 \times 10^{-9}$ (!)), sa veoma uskim granicama pouzdanosti predviđenih vrednosti, tabela 44.

Tabela 44. Granice pouzdanosti vrednosti koncentracije organske suve materije u efluentu izračunatih, predviđenih, jednačinom: $\ln oSM_I = 2,884 - 0,153 \times \ln \theta_I$ za opseg θ_I 3 dana - 4 sata. Granice pouzdanosti su određene T-statistikom sa 95% verovanoćom. U tabeli je dat antilogaritam izračunatih vrednosti

θ_I	Stvarne vrednosti (g/l)	Predviđene vrednosti (g/l)		
		Donja granica	PREDVIĐJENO	Gornja granica
3 dana		13,658	13,766	13,874
2,56 dana	14,1	14,001	14,103	14,205
1,64 "	15,1	15,000	15,095	15,190
1,9 "	16,54	16,420	16,542	16,666
2 sati		17,908	18,095	18,284
1,8 "		19,004	19,250	19,500
1,6 "		19,820	20,114	20,413
1,4 "		21,028	21,399	21,776

Istim postupkom može se naći zavisnost količine proizvedenog metana po jedinici unete HPK ili oSM za isti opseg, 2,56-0,9 dana, koju model nastajanja proizvoda, proizvodnje metana, ne "pokriva" najbolje. Tačnije, za vremena zadržavanja 2,56 i 1,64 dana modelom se dobijaju vrednosti čije je slaganje sa eksperimentalnim dobrom (RSD = 8,89%). Medjutim, za kraće θ_I model daje vrednosti koje veoma mnogo od-

stupaju od eksperimentalnih. Regresionom analizom se dobijaju jednačine:

$$\ln B_1 = -2,340 + 0,213 \theta_1$$

$$\ln B_1' = -2,285 + 0,233 \theta_1$$

koje se vrlo uspešno mogu koristiti za izračunavanje B_1 i B_1' . Slaganje sa eksperimentalnim vrednostima B_1 , odnosno B_1' je veoma dobro: $r^2 = 0,941$, RSD = 3,55%, odnosno $r^2 = 0,926$ i RSD = 4,16%.

6.1.3.2. Kinetika drugog stepena

U formulisanju kinetike drugog stepena naišlo se na značajne teškoće, koje su u prvom redu bile posledica koncepcije ovih ogleda. Kako je već naglašeno, digestori prvog i drugog stepena su bili u direktnoj hidrauličkoj vezi, i skraćenje vremena zadržavanja u prvom stepenu povlačilo je odgovarajuće skraćenje zadržavanja otpadne vode i u drugom stepenu. Niz efekata takvog reda, svakako neophodnog za studiju odnosa prvog i drugog stepena u procesu dvostepenog anaerobnog prečišćavanja, istaknuto je u poglavlju Karakterizacija procesa. Medjutim, istraživači u pravilu, kako bi bez problema izračunali kinetiku dvostepenog procesa, prilagođavaju proces kinetičkoj interpretaciji tako što "seku" direktnu hidrauličku vezu prvog i drugog stepena; odnosno, zadržavajući istu retenciju u prvom stepenu menjaju vreme zadržavanja u drugom stepenu (na primer, Cheh i sar. /1984/, Ng i sar. /1985/). Podaci se lepo na taj način uklapaju u kinetičke modele (predviđjene za jednostepene procese). Kako smo mi insistirali na ponašanju dvostepenog procesa kao celine, što podrazumeva i direktnu vezu digestora, a isto bi se dešavalo i u praksi prilikom promene hidrauličkog režima dvostepenog postupka (iz raznoraznih razloga), to je preostalo da "ide Muhamed bregu", a ne "breg Muhamedu".

Kako su kinetički modeli potrošnje supstrata i nastajanje proizvoda Chen-a i Hashimoto-a /1978, 1980/ izvorno koncipirani za jednostepeni proces, pokušali smo prvo rešiti problem računajući drugi stepen na način primenjen u nekim ranijim radovima na dvostepenom, dvofaznom procesu. Cheh i sar. /1984/ su, doduše, primenili oba modela Chen-a i Hashimoto-a za interpretaciju dvostepenog (dvofaznog) procesa, ali su problem kinetičkog opisa drugog stepena rešili na navedeni način: menjajući retenciju u digestoru drugog stepena, čime drugi stepen zapravo ima karakteristike, odziv, jednostepenog procesa; i kinetičkim modelom nastajanja proizvoda su jednostavno izračunali konstante. Drugim rečima, dvostepeni proces je interpretiran kao dva jednostepena procesa. Pada u oči, takodje, da je prvi stepen obračunavan po modelu potrošnje supstrata, a da je za drugi stepen korišćen drugi model nastajanja proizvoda), a ne isti model, što sugerise da se modelom potrošnje

supstrata drugi stepen (možda) nije mogao opisati.

Prvo smo problem kinetičkog opisa drugog stepena pokušali da rešimo na način primenjen u radu Ghosh-a i Pohland-a /1974/, u kome je takodje ispitivan dvostepeni proces anaerobnog prečišćavanja, i u kome su kinetičke konstante μ_m i K za metanogene (druga faza) određivane linearizacijom zavisnosti sadržaja sirćetne kiseline:

$$\theta = (1/\mu_m) + (K/\mu_m) (1/A_1).$$

gde je sa A_1 obeležena koncentracija sirćetne kiseline u efluentu acidogene faze. Kako je u našem radu određivan ukupan sadržaj isparljivih masnih kiselina, a nisu određivane pojedinačne kiseline, to je pokušano sa modifikacijom da se umesto koncentracije sirćetne kiseline uvrsti koncentracija ukupnih isparljivih masnih kiselina. Rezultat je bio u potpunosti negativan. Pokušalo se, zatim, usvojiti da sirćetna kiselina pretstavlja 70% od isparljivih masnih kiselina (oslanjajući se na sugestiju Polle-a i sar. /1986/). Rezultat je opet bio negativan.

Nakon toga se pokušalo sa primenom linearizacije iz, za problematiku dvofazne (dvostepene) anaerobne razgradnje klasičnog, rada Ghosh-a i Klass-a /1978/:

$$\theta = (1/\mu_m) + (K/\mu_m) (1/S_1),$$

gde je sa S_1 obeležen supstrat u efluentu. Računato je i preko HPK i preko oSM efluenta drugog stepena. Dobijene vrednosti kinetičkih konstanti proveravane su preko izraza primenjenih u radu Ghosh-a i Klass-a za izračunavanje efikasnosti i kapaciteta prečišćavanja, mada su već vrednosti za kritično vreme zadržavanja pokazale da model neće funkcionisati. I nije. Rezultat je, opet, bio negativan.

Pokušalo se, na kraju, i sa modelom Massey-a i Pohland-a /1978/ za dvofaznu anaerobnu razgradnju, koji je delom dat u poglavlju 3 Opšteg dela (Kinetika ...); ali je i ovog puta rezultat bio negativan. Model je izvrsno funkcionisao (HPK efluenta = HPK influenta procesa, slaganje na trećoj, četvrtoj decimali (!), naravno za $\theta < \theta$ minimalno, a to je sa podacima oglada i bio slučaj), samo što se nije mogao primeniti za interpretaciju rezultata ovih oglada.

Kako drugi modeli nisu mogli biti primenjeni iz razloga koji su navedeni ranije, ostalo je da se i drugi stepen pokuša interpretirati sa modelima Chen-a i Hashimoto-a.

Za određivanje kinetičkih konstanti po modelu potrošnje supstrata izraz za linearizaciju podataka oglada:

$$\theta = (1/\mu_m) + (K/\mu_m) (S_0 - S)/S,$$

prilagodjen je za drugi stepen:

$$\theta_{II} = (1/\mu_m^{II}) + (K_{II}/\mu_m^{II}) (S_I - S_{II})/S_{II}$$

odnosno

$$\theta_{II} = (1/\mu_m^{II}) + (K_{II}/\mu_m^{II}) (S_T^I - S_T^{II}) / (S_T^{II} - S_r)$$

Računanje preko HPK nije dalo rezultata. Preko organske suve materije računato, međutim, dobijaju se vrednosti kinetičkih konstanti (tabela 45, određivanja vrednosti konstanti istovetno je načinu prikazanom na slici 32), koje u proveru, predviđanju koncentracije supstrata u efluentu drugog stepena, daju za prvu seriju ogleada odlično slaganje, s tim što je ta provera, računanje koncentracije organske suve materije u efluentu drugog stepena, izvedena po jednačini koja se značajno razlikuje od za to predviđene jednačine u modelu potrošnje supstrata Chen-a i Hashimoto-a /1980/.

Tabela 45. Vrednosti kinetičkih konstanti drugog stepena određene modelom potrošnje supstrata /Chen i Hashimoto, 1980/

Opseg vremena zadržavanja θ_{II} [dan]	μ_m^{II} [dan ⁻¹]	K_{II}
$\leq \theta_{II}$	0,187	0,177
15,78-7,68	0,171	0,153
10,23-3,6	0,015	0,657

U formulisanju jednačine za izračunavanje koncentracije organske suve materije u efluentu drugog stepena pošli smo od jednačine iz modela potrošnje supstrata:

$$S_T = S_{T0} \left[R + \frac{(1 - R) K}{\mu_m \theta - 1 + K} \right]$$

u kojoj smo, tzv. koeficijent nerazgradljivosti, R, u ovim razmatranjima obeležili sa "f" (da bi se za kapacitet prečišćavanja zadržala oznaka "R").

Koeficijent nerazgradljivosti je izvorno dat kao odnos nerazgradljivog i ukupnog influenta (S_r/S_{T0}), i prilikom računanja jednostepenog postupka ili prvog stepena dvostepenog postupka sa navedenom jednačinom on je konstantan (uz uslov naravno, da je S_{T0} konstantno, a obično jeste, ili se, pak, koristi srednja vrednost koncentracija influenta koje, u pravilu, relativno malo variraju oko te srednje vrednosti) ili mu vrednost varira u ograničenom opsegu. Međutim, vrednost koeficijenta nerazgradljivosti koji definiše meru biorazgradljivosti influenta drugog stepena se menja u zavisnosti od vrednosti koncentracije influenta drugog stepena. Pošto je influent drugog stepena efluent iz prvog stepena, a koncentracija efluenta prvog stepena se menja u zavisnosti od vremena zadržavanja u prvom stepenu i definisana je za svako ravnotežno stanje, to će koeficijent nerazgradljivosti drugog stepena biti

Tabela 46. Koncentracija organske materije u efluentu drugog stepena, izračunate modifikovanim modelom potrošnje supstrata, calc S_T , i koncentracije dobijene ogledom, exp S_T . Poređenje calc S_T sa exp S_T

θ_{II} [dan]	exp S_T [$gOSM_{II}/l$]	calc S_T [$gOSM_{II}/l$], za opseg θ_{II} sa K'_{II} i μ_m		Relativna standardna devijacija (RSD) %
		$\Sigma \theta_{II}$	μ_m	
15,78	6,56	6,559	6,556	4,89
9,69	7,54	7,602	7,662	10,02
7,68	9,29	8,649	8,936	2,80
10,23	9,18	7,600	7,647	11,97
6,56	9,57	10,206**	11,168*	
3,6	10,26	-5,601	-0,500*	
<hr/>				
θ_{II} [dan]	Područje θ_{II} [dan] za koje se pre- bijenim za opseg θ_{II}	Koeficijent determina- cije r^2	Preostala su- ma kvadrata (SUM)	Relativna standardna devijacija (RSD) %
$\Sigma \theta_{II}$	15,78-7,68	0,975	0,002 03	4,89
	15,78-6,56	0,647	0,016 36	10,02
	15,78-7,68	0,986	0,000 70	2,80
15,78-7,68	15,78-6,56	0,597	0,023 72	11,97

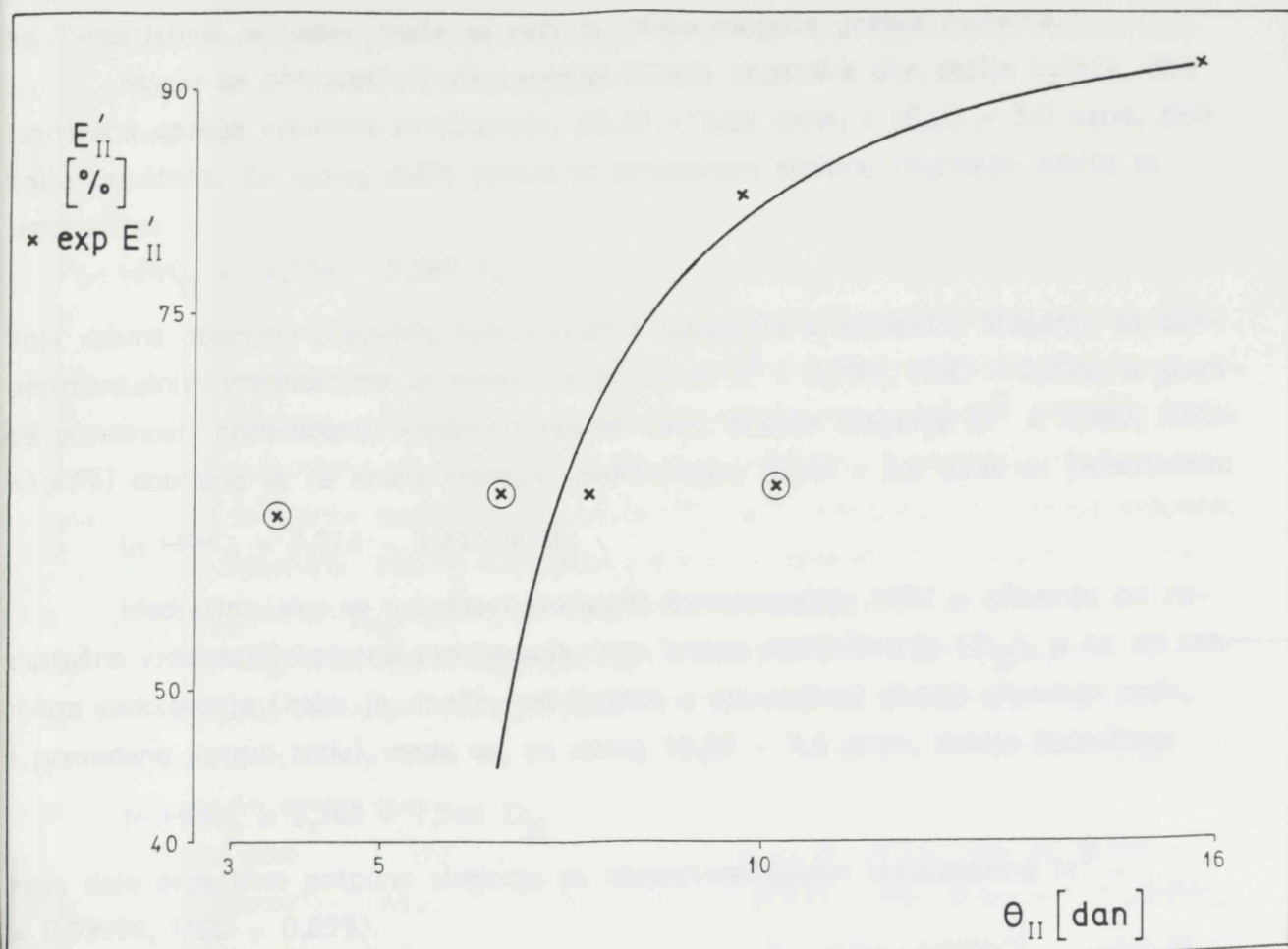
* Model ne funkcioniše za $\theta_{II} = 3,6$ jer je to manje od $\theta_{min} = 1/\mu_m = 5,85$ dana

** Isto, $\theta_{min} = 6,54$ dana

Tabela 47. Poredjenje efikasnosti i kapaciteta prečišćavanja drugog stepena preračunatih modelom sa eksperimentalnim vrednostima; calc E'_{II} , calc R'_{II} , exp E'_{II} , exp R'_{II} . Poredjenje proračunatih sa eksperimentalnim vrednostima

θ_{II} [dan]	exp E'_{II} [%]	calc E'_{II} [%], za opseg θ_{II} sa K'_{II} i μ_m	exp R'_{II} [$\frac{gosM}{I d}$]	calc R'_{II} [$\frac{gosM}{I d}$], za opseg θ_{II} sa K'_{II} i μ_m
15,78	91,62	$\xi\theta_{II} = 15,78-7,68$ $K'_{II} = 0,177$ $K'_{II} = 0,153$	0,157	$\xi\theta_{II} = 15,78-7,68$ $K'_{II} = 0,177$ $K'_{II} = 0,153$
9,69	82,91	$\mu_{II}^{II'} = 0,187$ $\mu_m = 0,171$	0,604	$\mu_{II}^{II'} = 0,187$ $\mu_m = 0,171$
7,68	62,94		0,654	
Preostala suma		0,006 51	0,002 27	0,001 95
kvadrata (SUM)		5,71	3,43	9,57
Relativna stand. devijacija (RSD) [%]				0,000 67
				5,61

Kao što se vidi iz tabele 47 i sa slike 42, slaganje proračunate sa utvrđenom efikasnošću je odlično: $RSD = 3,43\%$, $SUM = 2,27 \times 10^{-3}$, kao i predviđenog sa ostvarenim kapacitetom: $RSD = 5,61\%$, $SUM = 0,67 \times 10^{-3}$.



Slika 42. Poređenje efikasnosti prečišćavanja, proračunatih modelom, calc E'_{II} , sa eksperimentalnim vrednostima, exp E'_{II} (za calc E'_{II} korišćeno $\mu_m^{II} = 0,171$ i $K'_{II} = 0,153$)

Model jeste uspešan za interpretaciju prve serije oglada, ali ne i za drugu seriju kada se vreme zadržavanja u digestoru drugog stepena skraćuje na 6,56, pa i na 3,6 dana. Ovo ne predstavlja osobitu smetnju zato što bi se, u praktičnoj izvedbi, primenila duža vremena zadržavanja u digestoru drugog stepena sa jasnim ciljem da se osigura dobro prečišćavanje otpadne vode i kvalitetan biogas.

Pošto računanje kinetike po modelu potrošnje supstrata preko HPK nije dalo rezultate postupili smo na isti način kao i u interpretaciji prvog stepena, utvrdili smo zavisnost koncentracije supstrata, organske materije u efluentu (HPK_{II}) od θ_{II} regresionom analizom. Za ceo ispitivani opseg 15,78-3,6 dana, jednačina:

$$\text{HPK}_{\text{II}} = 19,566 - 3,504 \ln \theta_{\text{II}}$$

može poslužiti za uspešno predviđanje koncentracije preostalog supstrata u efluentu drugog stepena. Slaganje sa eksperimentalnim vrednostima je veoma dobro: $r^2 = 0,974$ i $\text{RSD} = 2,09\%$, a granice pouzdanosti predviđenih vrednosti, računane preko T-statistike, su uske: može se reći na nivou moguće greške merenja.

Moglo se očekivati da će zasebna obrada podataka obe serije oglada, oba ispitivana opsega vremena zadržavanja, 15,78 - 7,68 dana, i 10,23 - 3,6 dana, dati bolje rezultate. Za opseg dužih retencija postupkom složene regresije dobija se jednačina:

$$\text{HPK}_{\text{II}} = 14,334 - 0,287 \theta_{\text{II}}$$

koja veoma precizno predviđa koncentracije supstrata u efluentu. Slaganje sa eksperimentalnim vrednostima je praktično potpuno: $r^2 = 0,999$, $\text{RSD} = 0,29\%$, a granice pouzdanosti predviđenih vrednosti veoma uske. Slabije slaganje ($r^2 = 0,980$, $\text{RSD} = 1,43\%$) dobijeno je za kraća vremena zadržavanja, 10,23 - 3,6 dana sa jednačinom:

$$\ln \text{HPK}_{\text{II}} = 3,016 - 0,237 \ln \theta_{\text{II}}$$

Medjutim, ako se uspostavi zavisnost koncentracije HPK u efluentu od recipročne vrednosti vremena zadržavanja, tzv. brzine razblaživanja (D_{II}), a ne od vremena zadržavanja (kako je, inače, uobičajeno u anaerobnoj obradi otpadnih voda, i provedeno u ovom radu), onda se, za opseg 10,23 - 3,6 dana, dobija jednačina:

$$\ln \text{HPK}_{\text{II}} = 2,343 + 1,361 D_{\text{II}}$$

koja daje praktično potpuno slaganje sa eksperimentalnim vrednostima ($r^2 = 0,99998$, $\text{RSD} = 0,05\%$).

Model potrošnje supstrata se može uspešno primeniti za proračun relevantnih vrednosti parametara procesa anaerobnog prečišćavanja u drugom stepenu ako se za osnovu uzmu vrednosti organske suve materije u efluentu, ali samo za opseg dužih vremena zadržavanja. Regresionom analizom se takodje može naći jednostavan oblik zavisnosti koncentracije organske suve materije u efluentu drugog stepena od vremena zadržavanja za ispitivani opseg kraćih retencija. Za predviđanje organske suve materije u efluentu podjednako dobro mogu poslužiti jednačine:

$$\ln \text{oSM}_{\text{II}} = 2,464 - 0,107 \ln \theta_{\text{II}} \quad (r^2 = 0,997, \text{RSD} = 0,27\%)$$

$$\text{oSM}_{\text{II}} = 8,629 + 5,913 D_{\text{II}} \quad (r^2 = 0,996, \text{RSD} = 0,29\%)$$

Prave teškoće nastaju kada se pokuša primeniti model nastajanja proizvoda, proizvodnje metana, na drugi stepen. Uobičajeni postupak u modelu: određivanje maksimalne proizvodnje metana po jedinici unete organske materije - B_0 , iz linearnog

dela grafički predstavljenog odnosa $1/\theta$ prema B , i zatim određivanje vrednosti kinetičkih konstanti iz linearizacije podataka ogleđa, $\theta = (1/\mu_m) + (K/\mu_m) B/(B_0-B)$ nije se mogao provesti. Naime, u drugom stepenu našeg dvostepenog procesa, uprkos skraćivanju retencije, količina proizvedenog metana po jedinici unete organske materije - B_{II} ne opada već raste. Samim tim, maksimalna količina metana se nije mogla odrediti na način proveden u originalnom modelu, kao što je radjeno za prvi stepen ovog procesa.

Prva ideja je bila da se maksimalna količina metana odredi ne iz odnosa $1/\theta_{II}-B_{II}$, već iz odnosa $\theta_{II}-B_{II}$, jer se tako dobija opadajuća pravolinijska zavisnost i B_{II}^I (B_{II}^I) se može odrediti iz odsečka kada θ_{II} teži nuli; što je upravo obrnuta logika od postupka traženja maksimalne proizvodnje metana u jednostepenom postupku (i za prvi stepen ovog procesa) gde se B_{II}^I (B_{II}^I), dobija za slučaj za vreme zadržavanja teži beskonačnosti. Mada je ta logika zasnovana na ekstrapolaciji odnosa prvog i drugog stepena u procesu, u prvom redu druge serije ogleđa, pokazalo se da primena tako dobijene vrednosti (bilo da se maksimalna proizvodnja metana izračunava preko influenta procesa kao celine, B_{II}^I , bilo preko efluenta prvog stepena, B_{II}^I/I), ne daje rezultate. Naime kinetičke konstante dobijene linearizacijom jednačine $\theta = (1/\mu_m) + (K/\mu_m) B/(B_0-B)$ nisu dale, uvrštene u jednačinu $B = B_0 [1 - K/(\mu_m \theta - 1 + K)]$, vrednosti slične eksperimentalnim, bilo da je, primenom odgovarajućih vrednosti, računata količina proizvedenog metana po jedinici organske materije unete u (dvostepeni) proces, B_{II} , i B_{II}^I , bilo po jedinici organske materije unete sa efluentom prvog stepena B_{II}^I/I , B_{II}^I/I .

Pokušali smo zatim rešiti problem na drugi način. Prvo se pošlo od maksimalne proizvodnje metana utvrđene u prvom stepenu, B_{II}^I ($0,324 \text{ l CH}_4/\text{gHPK}_0$, i $0,353 \text{ l CH}_4/\text{goSMo}$). Da bi se postavio konzistentan, logičan, sistem u kome bi te vrednosti B_{II}^I mogle da se primene i u računanju drugog stepena, preko linearizacije $\theta = (1/\mu_m) + (K/\mu_m) B/(B_0-B)$, količina metana proizvedena u drugom stepenu je morala biti iskazana samo preko organske suve materije unete u dvostepeni proces u celini - B_{II} , tj preko HPK₀ i oSM₀. Do vrednosti kinetičkih konstanti se tada dolazi prilagodjavanjem odgovarajuće jednačine iz modela za drugi stepen:

$$\theta_{II} = \frac{1}{\mu_{II}^I} + \frac{K_{II}}{\mu_{II}^I} \frac{B_{II}}{B_{II}^I - B_{II}}$$

Vrednosti konstanti su određene na uobičajeni način, iz odsečka i koeficijenta pravca (isto kao što su određene kinetičke konstante za prvi stepen po modelu nastajanja proizvoda, slika 38) i te vrednosti date su u tabeli 48. Pokazalo se da su vrednosti konstanti iskazane sa tačnošću od tri decimale, identične bilo da se računaju preko HPK, bilo preko oSM, pa su u tabeli 48 date, iznimno, na pet u-

mesto na tri decimale kao do sada u radu. Inače, sa tačnošću od pet decimala su vrednosti konsanti korišćene u svim računanjima prilikom provere modela. Dakle, vrednosti kinetičkih konstanti su praktično identične. Ponovila se situacija iz kinetičke interpretacije rezultata prvog stepena gde su, takodje, vrednosti kinetičkih konstanti prvog stepena gotovo identične. Naravno, onaj "prelom" u rezultatima prve i druge serije ogleđa, uzrokovan promenom uslova rada, promenom zapremine digestora prvog stepena, je kod drugog stepena mnogo blaži, što se odslikava i na vrednosti kinetičkih konstanti za opseg 15,78-7,68 dana, i 10,23 - 3,6 dana, nego što je to slučaj za prvi stepen.

Tabela 48. Vrednosti kinetičkih konstanti II stepena izračunate modelom rastajanja proizvoda /Chen i Hashimoto, 1978/

Opseg vremena za- državanja θ_{II} [dan]	μ_m^{II} [dan ⁻¹]	K_{II}	$\mu_m^{II'}$ [dan ⁻¹]	K'_{II}
$\Sigma \theta_{II}$	0,07112	0,01465	0,07119	0,01482
15,78 - 7,68	0,06420	0,00867	0,06426	0,00075
10,23 - 3,6	0,07695	0,01868	0,07696	0,01886

Na primer, vrednosti μ_m^I 0,606 prema 4,054, a vrednosti μ_m^{II} 0,064 prema 0,077; odnosno vrednosti μ_m^I su veće za gotovo sedam puta (vrednosti K gotovo jedanaest puta) za drugu seriju ogleđa, a razlike za μ_m^{II} su samo oko 20% (K_{II} je veća dva puta). Kada se uporede vrednosti kinetičkih konstanti prvog i drugog stepena uočavaju se, za razliku od vrednosti konstanti prvog i drugog stepena dobijenih modelom utroška supstrata, enormne razlike: μ_m^{II} je manja od odgovarajuće μ_m^I od 9,5 do 52,6 puta (!). K_{II} je manja od K_I od 102 do 520 (!!) puta. Bolje potvrde da vrednosti kinetičkih konstanti, kada je o procesu sa slojem mulja reč, treba posmatrati (samo) kao kvantitativne karakteristike modela, teško je naći.

Provera valjanosti vrednosti kinetičkih konstanti drugog stepena izvodi se na uobičajen način, imanentan modelu, u ovom slučaju proračunavanjem vrednosti količine metana proizvedene po jedinici unete organske materije u (dvo-stepeni) proces, calc B_{II} . U modelu nastajanja proizvoda to je jednačina $B = B_o [1 - K / (\mu_m \theta - 1 + K)]$, koja je sa uspehom korišćena prilikom kinetičkog opisa prvog stepena, jasno, prilagodjena za prvi stepen. Prilagodjena za drugi stepen jednačina glasi:

$$B_{II} = B_o^I [1 - K_{II} / (\mu_m^{II} - 1 + K_{II})] \quad B_o^I = 0,324$$

$$B_o^{I'} = 0,353$$

Medjutim, računanje B_{II} (i B_{II}') na ovaj način dalo je sasvim pogrešne rezultate, i po veličini i po tendenciji.

Naime, vrednosti za B_{II} (B'_{II}) su u opsegu 15,78-7,68 dana rasle pa opadale, a u opsegu 10,23-3,6 dana opadale od maksimalne vrednosti, za 10,23 dana, što je potpuno suprotno eksperimentalnim rezultatima. Drugim rečima, jednačina se pokazala nekonzistentna primenjenom pristupu. Trebalo je formulisati jednačinu za izračunavanje B_{II} koja sledi logiku primenjenu u izračunavanju konstanti. Pošto je maksimalna vrednost proizvodnje metana u prvom stepenu, B'_0 (B''_0), usvojena za proces u celini, što je imanentno računanju proizvodnje metana u drugom stepenu preko influenta procesa (B_{II} u l CH_4^{II} /g HPK, B'_{II} u l CH_4^{II} /g oSMo), to je, sledeći tu logiku, trebalo oduzeti količinu metana proizvedenu u prvom stepenu (B_I u l CH_4^I /g HPKo, B'_I u l CH_4^I /g oSMo), od maksimalne i tu veličinu usvojiti kao " B_0 " u jednačini $B = B_0 [1 - K / (\mu_m \theta - 1 + K)]$. Na taj način " B_0 " ima odgovarajuću vrednost za svako pojedinačno ravnotežno stanje. Ovako formulisana jednačina za izračunavanje količine metana po jedinici organske materije unete u (dvostepeni) proces glasi:

$$B_{II} = (B'_0 - B_I) [1 - K_{II} / (\mu_m^{II} \theta_{II} - 1 + K_{II})]$$

odnosno

$$B'_{II} = (B''_0 - B'_I) [1 - K'_{II} / (\mu_m^{II'} \theta_{II} - 1 + K'_{II})]$$

i smatramo da, takodje, predstavlja originalan doprinos rešavanju problema kinetičkog opisa drugog stepena sa modelom nastajanja proizvoda, u situaciji kada se menjaju vremena zadržavanja prvog i drugog stepena. Rezultati modelom predviđenih i eksperimentom određenih količina metana, i njihovo slaganje, dati su u tabeli 49.

Modelom predviđene i eksperimentalne vrednosti se vrlo dobro slažu za opseg 10,23-3,6 dana, RSD ispod ili oko 10%, zapravo odlično kada se ima u vidu činjenica da su, budući da se koriste vrednosti B_I , moguće "vezane" greške, odnosno da greške u određivanju ili računanju, B_I mogu da dovedu do daljih, većih, grešaka u računanju B_{II} . Pošto su vrednosti konstanti slične, to su i sa njima računane vrednosti B_{II} slične, ali se ipak najboljim slaganjem donekle izdvajaju vrednosti izračunate sa konstantama dobijenim linearizacijom podataka opsega 15,78-7,68 dana. Model, međjutim, ne funkcioniše za ispitivani opseg vremena zadržavanja u prvoj seriji oglada: najbolje slaganje koje se postiže je visokih i neprihvatljivih RSD = 31,7% (za calc B'_{II} je RSD = 31%).

Drugi pristup problematici kinetičke interpretacije drugog stepena modelom nastajanja proizvoda išao je preko formulisanja B_0 kao maksimalne proizvodnje metana u oba stepena (B_{I+II}), naravno računato i u prvom i u drugom stepenu preko HPK₀, odnosno preko oSMo. Odnos $1/\theta$ prema B nije ni ovde funkcionisao, pošto

Tabela 49. Količine metana proizvedene u drugom stepenu, po jedinici organske materije unete sa influentom dvo-stepenog procesa B_{II} [ICH_4/g HPKO] i B'_{II} [ICH_4/g gosMo], proračunate kinetičkim modelom (modifikacija modela Chen-a i Hashimoto-a /1978/); calc B_{II} i calc B'_{II} , i eksperimentalne vrednosti količine metana na exp B_{II} i exp B'_{II} . Poredjenje proračunatih sa eksperimentalnim vrednostima

θ_{II} [dan]	exp B_{II} [ICH_4/g HPKO]	calc B_{II} [ICH_4/g HPKo], za opseg θ_{II} sa K_{II} i μ_{II}		
		$\Sigma \theta_{II}$	θ_{II}	θ_{II}
		$K_{II} = 0,015$	$K_{II} = 0,009$	$K_{II} = 0,019$
		$\mu_{II} = 0,071$	$\mu_{II} = 0,064$	$\mu_{II} = 0,077$
		μ_m		μ_m
15,78	0,070	0,084	0,057	0,086
9,69	0,097	0,172	0,168	0,177
7,68	0,172	0,200	0,197	0,203
10,23	0,133	0,163	0,158	0,169
6,56	0,195	0,199	0,197	0,202
3,6	0,226	0,208	0,206	0,209
Relativna standardna devijacija (RSD) %, za poredjenje sa exp B_{II} u opsegu θ_{II} 10,23-3,6 dana				
		10,7	9,9	12,07
θ_{II} [dan]	exp B'_{II} [ICH_4/g osMo]	calc B'_{II} [ICH_4/g osMo], za opseg θ_{II} sa K'_{II} i μ'_{II}		
		$\Sigma \theta_{II}$	θ_{II}	θ_{II}
		$K'_{II} = 0,015$	$K'_{II} = 0,009$	$K'_{II} = 0,019$
		$\mu'_{II} = 0,071$	$\mu'_{II} = 0,064$	$\mu'_{II} = 0,077$
		μ'_m		μ'_m

15,78	0,076	0,094	0,065	0,097
9,69	0,106	0,189	0,184	0,194
7,68	0,188	0,216	0,213	0,219
10,23	0,146	0,173	0,168	0,180
6,56	0,213	0,218	0,215	0,220
3,6	0,247	0,230	0,228	0,231
Relativna standardna devijacija (RSD) [%] za poredjenje sa exp B'_{II} u opsegu θ_{II} 10,23-3,6 dana				
		9,0	8,3	10,5

se iz $1/\theta_{I+II}$ prema B_{I+II} dobijala maksimalna vrednost 0,290, što je daleko niže od najveće vrednosti B_{I+II} . Odlučili smo se zato za linearizaciju odnosa θ_{I+II} prema B_{I+II} . Daleko najbolje slaganje se dobija za podatke druge serije ogleda (12,79-4,5 dana). $r^2 = 0,995$, tako da je za dalji proračun usvojena maksimalna proizvodnja metana za taj opseg θ_{I+II} , i ona je iznosila $B_o^{I+II} = 0,372$ (l CH_4^{I+II} /g HPKo) i $B_o^{I+II} = 0,395$ (l CH_4^{I+II} /goSMo). Vrednosti kinetičkih konstanti dobijaju se zatim iz jednačine modela nastajanja proizvoda, prilagodjene ovom pristupu:

$$\theta_{II} = \frac{1}{\mu_m^{II}} + \frac{K_{II}}{\mu_m^{II}} \frac{B_{II}}{B_o^{I+II} - B_{II}}$$

Vrednosti kinetičkih konstanti date su u tabeli 50, i ovom prilikom, zbog velike sličnosti, sa tačnošću od pet decimala. Konstante izračunate na ovaj način se u maloj meri razlikuju od konstanti dobijenih računanjem sa B_o^I ($B_o^{I'}$) kao maksimalnom vrednošću proizvodnje metana, tabela 47, što se i moglo očekivati s obzirom da se B_o^{I+II} ($B_o^{I+II'}$) i ne razlikuju u velikoj meri od B_o^I , odnosno $B_o^{I'}$.

Tabela 50. Vrednosti kinetičkih konstanti drugog stepena izračunate modelom nastajanja proizvoda /Chen i Hashimoto, 1978/

Za oblast θ_{II} [dan]	μ_m^{II} [dan ⁻¹]	K_{II}	$\mu_m^{II'}$ [dan ⁻¹]	$K_{II'}$
$\Sigma \theta_{II}$	0,06762	0,00894	0,06823	0,00979
15,78-7,68	0,06251	0,00608	0,06287	0,00653
10,23-3,6	0,07173	0,01073	0,07251	0,01184

Kako je maksimalna proizvodnja metana izvedena iz vrednosti proizvodnje metana u prvom i drugom stepenu, računato na influent dvostepenog procesa, logično je bilo očekivati da se modelom, modifikovanim na sličan način kao i u prethodnom pristupu sa B_o^I kao maksimalnom količinom metana, dobiju vrednosti za proizvodnju metana u drugom stepenu po jedinici organske materije unete sa efluentom prvog stepena $B_{II/I}$ (l CH_4^{II} /g HPK_I) i $B'_{II/I}$ (l CH_4^{II} /g oSM_I), a ne sa influentom dvostepenog procesa (B_{II} , B'_{II}). To se postiže modifikacijom jednačine $\theta = (1/\mu_m) + (K/\mu_m) B/(B_o - B)$ u oblik:

$$B_{II/I} = (B_o^{I+II} - B_I) [1 - K_{II}/(\mu_m^{II} \theta_{II} - 1 + K_{II})]$$

$$B'_{II/I} = (B_o^{I+II'} - B_I) [1 - K'_{II}/(\mu_m^{II'} \theta_{II} - 1 + K'_{II})]$$

Vrednosti za količinu metana proizvedenu u drugom stepenu dobijene ovako modifikovanim modelom i eksperimentalne vrednosti date su u tabeli 51.

Slaganje modelom predviđenih i eksperimentalnih vrednosti proizvodnje metana, računato preko HPK, je za opseg 10,23-3,6 dana odlično - RSD oko 5%, po-

Tabela 51. Količine metana proizvedenog u drugom stepenu po jedinici organske materije unete sa efluentom prvog stepena $B_{II/I}$ ($1 \text{ CH}_4^{\text{II}}/\text{g HPK}_I$), proračunate kinetičkim modelom (modifikacija modela Chen-a i Hashimoto-a /1978/): calc $B_{II/I}$ i eksperimentalne vrednosti količine metana: exp $B_{II/I}$. Poredjenje proračunatih sa eksperimentalnim vrednostima

θ_{II} [dan]	exp $B_{II/I}$ [$\text{CH}_4^{\text{II}}/\text{gHPK}_I$]	calc $B_{II/I}$ [$\text{CH}_4^{\text{II}}/\text{gHPK}_I$], za opseg θ_{II} za K_{II} i μ_{II}^m		
		$\approx \theta_{II}$ $K_{II} = 0,009$ $\mu_{II}^m = 0,068$	$\theta_{II} \ 15,78-7,68$ $K_{II} = 0,006$ $\mu_{II}^m = 0,063$	$\theta_{II} \ 10,23-3,6$ $K_{II} = 0,011$ $\mu_{II}^m = 0,072$
15,78	0,154	0,128	0,262	0,134
9,69	0,168	0,220	0,217	0,222
7,68	0,260	0,245	0,243	0,246
10,23	0,204	0,205	0,202	0,207
6,56	0,264	0,247	0,246	0,248
3,6	0,272	0,258	0,257	0,259
Relativna standardna devijacija (RSD) [%], za poredjenje sa $B_{II/I}$ u opsegu 10,23-3,6 dana		5,38	5,78	5,05

gotovo kada se ima u vidu mogućnost čak dvostruke greške u izračunavanju: (1) preko mogućih netačnosti u dobijanju vrednosti B_o^{I+II} i (2) preko moguće greške u vrednosti B_I . Prvu ispitivanu oblast vremena zadržavanja u drugom stepenu, 15,78 - 7,68 dana, model slabo "pokriva", najbolje dobijeno slaganje calc $B_{II/I}$ - exp $B_{II/I}$ je još uvek visokih RSD = 17%.

Kao što se vidi, model nastajanja proizvoda ne "pokriva" uspešno duža vremena zadržavanja, pa je regresionom analizom utvrđjena zavisnost količine metana proizvedenog u drugom stepenu po jedinici organske materije unete u proces (B_{II} , B'_{II}) od vremena zadržavanja. Pokazalo se da se bolje slaganje proračunatih sa eksperimentalnim vrednostima dobija ako se koristi recipročna vrednost vremena zadržavanja, tj. brzina razblaživanja. Jednačine:

$$\ln B_{II} = -3,452 + 13,054 D_{II} \quad (r^2 = 0,930; \text{RSD} = 10,37\%)$$

$$\ln B'_{II} = -3,459 + 13,121 D_{II} \quad (r^2 = 0,932; \text{RSD} = 10,31\%)$$

Se mogu sa uspehom koristiti za predviđanje količine metana za ispitivanu oblast dužih vremena zadržavanja. Takodje, postupkom složene regresije je utvrđjena zavisnost količine proizvedenog metana u drugom stepenu po jedinici organske materije unete u drugi stepen ($B_{II/I}$, $B'_{II/I}$) za područje dužih vremena zadržavanja koje model nastajanja proizvoda slabo "pokriva". I ovom prilikom su bolji rezultati ostvareni promenom brzine razblaživanja umesto vremena zadržavanja. Za predviđanje ko-

ličine proizvedenog metana po jedinici unete HPK u drugi stepen može se koristiti jednačina:

$$\ln B_{II/I} = -2,400 + 7,410 D_{II}$$

koja daje vrednosti koje se u dovoljnoj meri slažu sa eksperimentalnim za područje 15,78-7,68 dana (RSD = 10,74%). Medjutim, ni složena regresija nije osobito uspešna u formulaciji jednačine kojom bi se predvidele vrednosti količine metana proizvedenog po jedinici unete organske suve materije u drugi stepen. Najbolje što se postiglo je jednačina:

$$B'_{II/I} = 0,111 + 2,002 D_{II}$$

kojom se dobija, za 15,78-7,68 dana, teško prihvatljivo slaganje sa eksperimentalnim vrednostima (RSD = 15,84%).

Kinetika dvostepenog, dvofaznog, procesa uvek se razmatra po svakom stepenu zasebno, a i mora se tako posmatrati zato što brzina metanskog vrenja i iste veoma različita u prvom i drugom stepenu. Medjutim, da bi se procenila svršishodnost i efekti primene dvostepenog procesa kao postupka prečišćavanja otpadne vode, da bi se mogla predvideti koncentracija preostalog zagađenja, preostale količine organske materije u efluentu (kao osnovnog parametra svakog procesa prečišćavanja), praktično je ako se raspolaže sa jednostavnim načinom za predviđanje koncentracije organske materije u efluentu. Pokazalo se da u te svrhe može čakodje dobro da posluži model potrošnje supstrata Chen-a i Hashimoto-a /1980/. Prilagodjavanjem odgovarajuće jednačine iz modela za dvostepeni proces u celini dobija se jednačina za izračunavanje kinetičkih konstanti:

$$\theta_{I+II} = \frac{1}{\mu_m^{I+II}} + \frac{K_{I+II}}{\mu_m^{I+II}} \frac{S_T^0 - S_T^{II}}{S_T^{II} - S_r}$$

Pomoću njih se, prilagodjenom odgovarajućom jednačinom iz modela, izračunava koncentracija HPK ili oSM u efluentu dvostepenog procesa (S_T^{I+II} , $S_T^{I+II'}$):

$$S_T^{I+II} = S_{T0} \left[f + \frac{(1-f) K_{I+II}}{\mu_m^{I+II} \theta_{I+II} - 1 + K_{I+II}} \right] \quad f = \frac{S_r}{S_{T0}}$$

U tabeli 52 date su eksperimentalne vrednosti i modelom predviđene vrednosti koncentracije organske materije u efluentu dvostepenog procesa.

Tabela 52. Koncentracija organske materije u efluentu dvostepenog procesa prečišćavanja, izračunata modelom potrošnje supstrata, calc S_T^{I+II} i calc S_T^{I+II} i koncentracije dobijene ogledom, exp S_T^{I+II} i exp S_T^{I+II} . Poredjenje izračunatih sa eksperimentalnim vrednostima

θ_{I+II} [dan]	exp S_T^{I+II} (=exp S_T^{II}) [gHPK _{II} /l]	calc S_T^{I+II} [g HPK _{II} /l], za opseg θ_{I+II} sa K_{I+II} i μ_m^{I+II}			
		$\sum \theta_{I+II}$ $K_{I+II} = 1,364$ $\mu_m^{I+II} = 0,754$	θ_{I+II} $K_{I+II} = 0,546$ $\mu_m^{I+II} = 0,341$	θ_{I+II} $K_{I+II} = 0,881$ $\mu_m^{I+II} = 0,297$	
21,04	9,8	9,89	9,81	11,48	
12,92	11,6	11,25	11,33	13,97	
10,24	12,1	12,15	12,44	15,70	
12,79	11,9	11,28	11,37	14,04	
8,20	12,8	13,21	13,87	17,81	
4,5	15,2	17,35	21,15	26,98	
calc S_T^{I+II} , sa μ_m^{I+II} i K_{I+II} dobijenim za opseg θ_{I+II}		Opseg θ_{I+II} za koji se poredi sa exp S_T^{I+II}	Koeficijent determinacije r^2	Preostala suma kvadrata (SUM)	Relativna standardna devijacija (RSD) [%]
$\sum \theta_{I+II}$		$\sum \theta_{I+II}$	0,947	0,004 49	7,52
θ_{I+II} 21,04-10,24		θ_{I+II} 21,04-10,24	0,961	0,000 11	1,90
θ_{I+II} 12,79-4,5		θ_{I+II} 12,79-4,5	0,998	0,004 38	9,42
θ_{I+II} 21,04-10,24		θ_{I+II} 21,04-10,24	0,950	0,000 16	2,25
θ_{I+II} [dan]	exp S_T^{I+II} (=exp S_T^{II}) [gOSM _{II} /l]	calc S_T^{I+II} [g OSM _{II} /l], za opseg θ_{I+II} sa K'_{I+II} i μ_m^{I+II}			
		$\sum \theta_{I+II}$ $K'_{I+II} = 0,014$ $\mu_m^{I+II} = 0,117$	θ_{I+II} $K'_{I+II} = 0,010$ $\mu_m^{I+II} = 0,098$	θ_{I+II} 21,04-10,24	
21,04	6,56	6,566	6,561		
12,92	7,54	6,987	7,212		
10,24	9,29	7,959	21,449		
calc S_T^{I+II} , sa μ_m^{I+II} i K'_{I+II} dobijenim za opseg θ_{I+II}		Područje θ_{I+II} [dan] za koje se poredi sa exp S_T^{I+II}	Koeficijent determinacije r^2	Preostala suma kvadrata (SUM)	Relativna standardna devijacija (RSD) [%]
$\sum \theta_{I+II}$		21,04-10,24	0,996	0,002 09	11,60
θ_{I+II} 21,04-10,24		21,04-10,24	0,899	0,149 10	59,81

Na slici 43 prikazano je slaganje predviđenih i ostvarenih vrednosti HPK u efluentu dvostepenog procesa. Kao što se vidi, dobijeno je vrlo dobro slaganje predviđenih sa utvrđenim koncentracijama HPK u efluentu procesa za ceo ispitivani opseg vremena zadržavanja (RSD = 7,52%), pri čemu je slaganje za duža vremena zadržavanja upravo odlično (RSD samo 1,9%). Procena koncentracije organske suve materije u efluentu je manje uspešna, i to samo za duža vremena zadržavanja (RSD = 11,6%). Poznavanjem koncentracije preostalog zagađenja u efluentu lako je izračunati, predvideti, vrednosti bitnih parametara procesa: kapaciteta i efikasnosti prečišćavanja, u cilju, rekli smo, procene svrsishodnosti i očekivanih efekata prečišćavanja.

Procena koncentracije organske materije u efluentu dvostepenog procesa može vrlo uspešno da se obavi preko jednačina dobijenih regresionom analizom. Postignuto je odlično slaganje predviđenih sa eksperimentalnim rezultatima za ceo ispitivani opseg retencija, θ_{I+II} 21,04 - 4,5 dana; za vrednosti izražene preko HPK korišćenjem jednačine:

$$S_T^{I+II} = 20,159 - 3,375 \ln \theta_{I+II} \quad (r^2 = 0,984, \text{RSD} = 1,68\%)$$

ili nešto slabije za vrednosti izražene preko OSM korišćenjem jednačine:

$$S_T^{I+II'} = 11,412 - 0,231 \theta_{I+II} \quad (r^2 = 0,857, \text{RSD} = 5,49\%)$$

Kao što se i očekivalo, slaganje predviđenih sa eksperimentalnim vrednostima unutar ispitivanog područja dužih vremena zadržavanja, 21,04 - 10,24 dana:

$$S_T^{I+II} = 14,334 - 0,215 \theta_{I+II} \quad (r^2 = 0,999, \text{RSD} = 0,29\%)$$

$$\ln S_T^{I+II'} = 1,541 + 6,770 D_{I+II} \quad (r^2 = 0,950, \text{RSD} = 3,92\%)$$

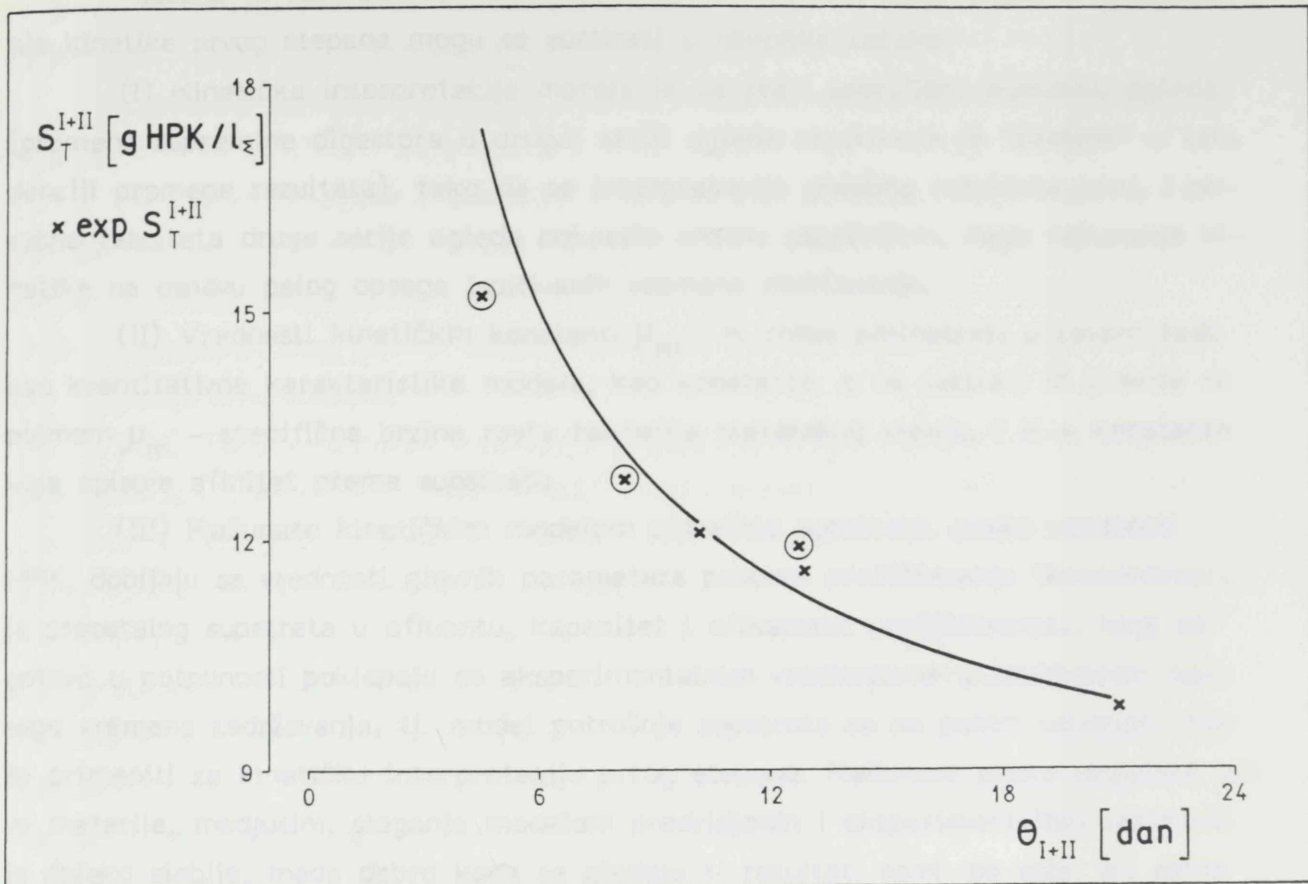
ili unutar područja kraćih retencija, 12,79-4,5 dana:

$$\ln S_T^{I+II} = 2,343 + 1,702 D_{I+II} \quad (r^2 = 0,99996, \text{RSD} = 0,06\%)$$

$$\ln S_T^{I+II'} = 2,488 - 0,107 \ln \theta_{I+II} \quad (r^2 = 0,997, \text{RSD} = 0,27\%)$$

je još bolje.

ZAKLJUČNA RAZMATRANJA. Nakon što je kritički razmotreno stanje u našoj literaturi, i utvrđeno da kinetičke interpretacije rezultata sopstvenih istraživanja gotovo da i nema, istaknute su teškoće koje su pratile formulaciju kinetike primenjenog dvostepenog procesa (u smislu izbora, konstituisanja i provere kinetičkog modela, kako je to u relevantnoj literaturi i uobičajeno), vezane za izbor načina vođenja dvostepenog procesa u ogledima: istovremeno menjanje (skraćivanje) vremena zadržavanja u oba stepena.



Slika 43. Poredjenje koncentracije HPK u efluentu dvostepenog procesa proračunate modelom, $\text{calc } S_T^{I+II}$ sa eksperimentalnim vrednostima koncentracije, $\text{exp } S_T^{I+II}$ (za $\text{calc } S_T^{I+II}$ korišćeno $\mu_m^{I+II} = 0,754$ i $K_{I+II} = 1,364$)

Nakon razmatranja nekoliko najpoznatijih kinetičkih modela, korišćenih za opis dvostepenog (dvofaznog) procesa i za opis UASB tipa digestora, objašnjeni su razlozi izbora kinetičkog modela Chen-a i Hashimoto-a, zapravo dva modela, dve verzije osnovne postavke: model potrošnje supstrata /ibid, 1980/, i model nastajanja proizvoda, tj. proizvodnje metana /ibid, 1978/. Razlozi su: (1) model je koncipiran za matematički opis anaerobne razgradnje koncentrovanih i heterogenih supstrata, i pretpostavlja inhibiciju; (2) model je zasnovan na utrošku supstrata, i nastajanja proizvoda (metana), tj. na lako odredivim parametrima: HPK i/ili organska suva materija influenta, količina metana; i (3) model je zasnovan na reaktoru sa potpunim mešanjem, bez recirkulacije, što je prihvatljiva aproksimacija za režim strujanja u laboratorijskom digestoru, korišćenom u našim ogledima, prilikom intenzivnog metanskog vrenja.

Posebno je razmatrana kinetika prvog, i kinetika drugog stepena. Razmatranja kinetike prvog stepena mogu se sumirati u nekoliko tačaka:

(I) Kinetička interpretacija morala je da prati specifičnu postavku ogleđa (promena zapremine digestora u drugoj seriji ogleđa uzrokovala je "prelom" u tendenciji promene rezultata), tako da se interpretacija posebno rezultata prve, i posebno rezultata druge serije ogleđa pokazala znatno uspešnijom, nego računanje kinetike na osnovu celog opsega ispitivanih vremena zadržavanja.

(II) Vrednosti kinetičkih konstanti μ_m i K treba posmatrati u prvom redu kao kvantitativne karakteristike modela, kao konstante, a ne vezivati ih previše sa pojmom μ_m - specifična brzina rasta bakterija metanskog vrenja, i K - konstanta koja opisuje afinitet prema supstratu.

(III) Računato kinetičkim modelom potrošnje supstrata, preko vrednosti HPK, dobijaju se vrednosti glavnih parametara procesa prečišćavanja (koncentracija preostalog supstrata u efluentu, kapacitet i efikasnost prečišćavanja), koje se gotovo u potpunosti poklapaju sa eksperimentalnim vrednostima u ispitivanom opsegu vremena zadržavanja, tj. model potrošnje supstrata se sa punim uspehom može primeniti za kinetičku interpretaciju prvog stepena. Računato preko organske suve materije, međjutim, slaganje modelom predviđenih i eksperimentalnih vrednosti je daleko slabije, mada dobro kada se gledaju ti rezultati sami po sebi, ali samo za duža vremena zadržavanja, 5,26-2,56 dana (prva serija ogleđa). Za ispitivano područje kraćih vremena zadržavanja, nakon izmene zapremine digestora, 2,56 - 0,9 dana, regresionom analizom je utvrđen oblik zavisnosti koncentracije organske suve materije u efluentu od vremena zadržavanja koji vrlo uspešno može poslužiti za predviđanje koncentracije supstrata u efluentu (kao osnovne veličine za proračun parametara procesa).

(IV) Kinetički model nastajanja proizvoda može se uspešno primeniti za predviđanje količine proizvedenog metana po jedinici unete organske suve materije, i po jedinici zapremine digestora na dan. Dobijeno je veoma dobro slaganje sa eksperimentalnim vrednostima za duža vremena zadržavanja, 5,26-2,56 dana. Pri kraćim vremenima zadržavanja, u drugoj seriji ogleđa, 2,56-0,9 dana, odstupanje modelom predviđenih od eksperimentalnih vrednosti nije previše veliko do retencije od 1,64 dana. Za najkraću ispitanu retenciju 0,9 dana, odstupanje je neprihvatljivo veliko. Regresionom analizom su za područje kraćih vremena zadržavanja dobijene jednačine koje se vrlo uspešno mogu koristiti za predviđanje količine metana.

(V) Vrednosti kinetičkih konstanti dobijene modelom potrošnje supstrata, i modelom nastajanja proizvoda, su kompatibilne; odnosno model funkcioniše gotovo isto toliko uspešno sa vrednostima dobijenim drugim modelom. Kompatibilnost važi

samo za vrednosti konstanti koje su zasnovane na HPK. Ovo smatramo originalnim doprinosom kinetičkoj interpretaciji dvostepenog procesa.

Razmatranja kinetike drugog stepena mogu se takodje sumirati u nekoliko tačaka:

(VI) Nije se uspelo u pokušaju kinetičke interpretacije drugog stepena sa nekoliko poznatih kinetičkih modela razvijenih za dvostepene, dvofazne, procese (Ghosh-a i Pohland-a /1974/, Ghosh-a i Klass-a /1978/, Massey-a i Pohland-a /1978/); verovatno zbog načina vođenja procesa, istovremenog menjanja (skraćivanja) retencije oba stepena.

(VII) Tako koncipiran dvostepeni proces zahtevao je i iznalaženje odgovarajućeg pristupa u kinetičkoj interpretaciji drugog stepena sa modelima potrošnje supstrata, i nastajanja proizvoda, Chen-a i Hashimoto-a /1980, 1978/, koji su, izvorno, koncipirani za jednostaepeni proces.

(VIII) Modelom potrošnje supstrata nisu se mogli interpretirati rezultati drugog stepena koji su zasnovani na HPK. Za izračunavanje koncentracije organske suve materije u efluentu drugog stepena predložena je jednačina (modifikacija odgovarajućeg izraza u modelu potrošnje supstrata, koja uzima u obzir promenu koeficijenta nerazgradljivosti influenta, $S_r'/S_T^{I'}$) u obliku:

$$S_T^{II'} = S_T^{I'} \left[\frac{S_r'}{S_T^{I'}} + \frac{(1 - \frac{S_r'}{S_T^{I'}}) K_{II}'}{\frac{II'}{m} \theta_{II}^{-1} + K_{II}'} \right]$$

Postignuto je odlično slaganje sa eksperimentalnim rezultatima za ispitivani opseg retencija 15,78 - 7,68 dana. Ovo je, na osnovu raspoložive literature posmatrano, originalan doprinos kinetičkoj interpretaciji drugog stepena dvostepenog procesa modelom utroška supstrata.

Regresionom analizom utvrdjene su jednačine kojima se sa uspehom predviđaju koncentracije HPK u efluentu drugog stepena u zavisnosti od vremena zadržavanja ili brzine razblaživanja (recipročne vrednosti vremena zadržavanja); slaganje sa eksperimentalnim vrednostima je gotovo potpuno. Takodje, postupkom složene regresije utvrdjena je jednačina kojom se sa uspehom predviđa koncentracija organske suve materije u efluentu u zavisnosti od vremena zadržavanja za oblast kraćih retencija, 10,23-3,6 dana, koju model ne "pokriva" sa uspehom.

(IX) Da bi se predvidela količina metana proizvedena u drugom stepenu ustanovljena su dva pristupa, zasnovana na modelu nastajanja proizvoda /ibid, 1978/:

(1) Formulirana je jednačina za izračunavanje količine metana po jedinici organske materije unete u (dvostepeni) proces:

$$B_{II} = (B_o^I - B_I) \left[1 - K_{II} / (\mu_m^{II} \theta_{II} - 1 + K_{II}') \right]$$

(Odgovarajuće vrednosti su za računanje preko oSM obeležene sa "prim").

Kinetičke konstante μ_m^{II} ($\mu_m^{II'}$) i K_{II} (K_{II}') određene su odgovarajućom jednačinom iz modela, koja je prilagodjena za korišćenje vrednosti za maksimalnu proizvodnju metana izračunate na osnovu rezultata prvog stepena (B_o^I , $B_o^{I'}$) i vrednosti za količinu metana proizvedenu u drugom stepenu po jedinici organske materije unete u (dvostepeni) proces (B_{II} , B_{II}'):

$$\theta_{II} = \frac{1}{\mu_m^{II}} + \frac{K_{II}}{\mu_m^{II}} \frac{B_{II}}{B_o^I - B_{II}}$$

(2) Formulirana je jednačina za izračunavanje količine metana po jedinici organske materije unete u drugi stepen:

$$B_{II/I} = (B_o^{I+II} - B_I) \left[1 - K_{II} / (\mu_m^{II} \theta_{II} - 1 + K_{II}') \right]$$

Kinetičke konstante određene su odgovarajućom jednačinom iz modela, koja je prilagodjena za korišćenje vrednosti za maksimalnu proizvodnju metana izračunatu na osnovu rezultata i prvog i drugog stepena (B_o^{I+II} , $B_o^{I+II'}$) i vrednosti za količinu metana proizvedenu u drugom stepenu po jedinici organske materije unete u proces (B_{II} , B_{II}'):

$$\theta_{II} = \frac{1}{\mu_m^{II}} + \frac{K_{II}}{\mu_m^{II}} \frac{B_{II}}{B_o^{I+II} - B_{II}}$$

Postignuto je veoma dobro slaganje predviđenih vrednosti sa eksperimentalnim za ispitivani opseg kraćih retencija, 10,23-3,6 dana. Na osnovu raspoložive literature posmatrano, ovo je originalni doprinos kinetičkoj interpretaciji rezultata drugog stepena dvostepenog procesa modelom nastajanja proizvoda.

Regresionom analizom su utvrdjene jednačine kojima se za oblast dužih vremena zadržavanja sa uspehom može predvideti količina proizvedenog metana u drugom stepenu po jedinici HPK unete u proces (B_{II}) i po jedinici HPK unete u drugi stepen ($B_{II/I}$), kao i količine metana proizvedene po jedinici oSM unete u proces (B_{II}').

Razmatranje kinetike dvostepenog procesa anaerobnog prečišćavanja, kao celine, može se sumirati u par tačaka:

(X) Za potrebe procene svrsishodnosti i efekata primene dvostepenog procesa kao postupka za prečišćavanje otpadne vode, u prvom redu za predviđanje koncentracije preostalog zagadjenja u obradenoj otpadnoj vodi, može poslužiti model potrošnje supstrata Chen-a i Hashimoto-a /1980/, prilagodjen za interpretaciju oba

stepena zajedno, dvostepenog procesa u celini. Dobijeno je vrlo dobro slaganje predviđenih vrednosti sa rezultatima oglasa.

(XI) Procena koncentracije preostalog zagađenja organske materije u eflu-entu dvostepenog procesa može vrlo uspešno da se obavi i preko jednačina dobije-
nih regresionom analizom. Postignuto je odlično slaganje predviđenih sa eksperimen-
talnim vrednostima.

Metanogenaza

$CO_2 + 4H_2O \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ $\Delta G^{\circ} = -131 \text{ kJ}$

$C_2H_5COOH \rightarrow CH_4 + 2CO_2$ $\Delta G^{\circ} = -285 \text{ kJ}$

Redukcija sulfata

$SO_4^{2-} + 4H_2 \rightarrow H_2S + 2H_2O$ $\Delta G^{\circ} = -156 \text{ kJ}$

$SO_4^{2-} + CH_3COOH \rightarrow H_2S + 2HCO_3^-$ $\Delta G^{\circ} = -43 \text{ kJ}$

Redukcija nitrata

Redukcija nitrata se, prema tome, odvija pre metanogenaze ili hidroge-
nacije, a posebno pre metanogenaze sa značajnim nastankom metana. Ovo je, na-
pravo, se brže odvija u procesu koji uključuje redukciju nitrata u amonijak i

amoniak u procese metanogeneze, redukcije nitrata u amonijak i

amoniak u procese metanogeneze, redukcije nitrata u amonijak i

amoniak u procese metanogeneze, redukcije nitrata u amonijak i

amoniak u procese metanogeneze, redukcije nitrata u amonijak i

amoniak u procese metanogeneze, redukcije nitrata u amonijak i

amoniak u procese metanogeneze, redukcije nitrata u amonijak i

amoniak u procese metanogeneze, redukcije nitrata u amonijak i

6.2. DVOSTEPENI PROCES ANAEROBNOG PREČIŠĆAVANJA JAKO OPTEREĆENE OTPADNE VODE BOGATE U SULFATIMA

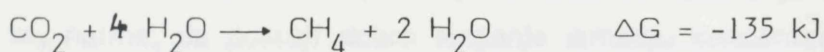
6.2.1. Problematika anaerobnog prečišćavanja otpadnih voda koje sadrže prekursore sulfida ili sulfide

6.2.1.1. Identifikacija problema. Sulfati u otpadnoj vodi kao prekursori vodoniksulfida. Inhibicija metanogeneze vodoniksulfidom

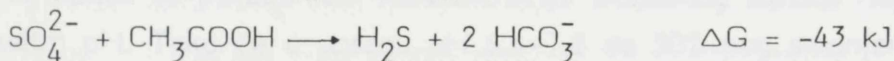
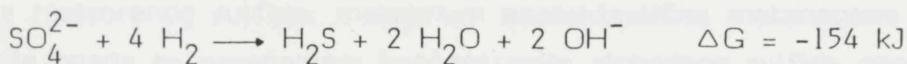
Prilikom anaerobnog prečišćavanja otpadnih voda koje sadrže tzv. prekursor sulfida (najčešće su to SULFATI, ali i sulfiti i tiosulfati) nastaje vodoniksulfid. Rastvoren u anaerobnoj tečnosti vodoniksulfid izaziva inhibiciju metanskog vrenja, i zagadjenje recipijenata anaerobno prevrele tečnosti. Vodoniksulfid u biogasu izaziva koroziju uređaja za eksploataciju biogasa (ložišta, gas-motori), i aerozagadjenje. Na taj način se otežava ili sprečava komercijalna primena procesa anaerobnog prečišćavanja čitavog niza otpadnih voda značajnog sektora industrije (proizvodnja celuloze, rafinacija nafte, proizvodnja jestivog ulja, industrijska prerada melase u kvasac i alkohol, štavljenje kože, prerada uglja i čitavog niza ruda koje sadrže sumporna jedinjenja), komunalnih otpadnih voda pomešanih sa takvim industrijskim otpadnim vodama, pa i stajnjaka i tečnih stajnjaka stočarstva.

Redukcija sulfata i nastajanje vodoniksulfida. U prisustvu sulfata, i ostalih prekursora, sulfatredukujuće bakterije, koristeći metanogene supstrate - acetat i vodonik, redukuju sulfatni jon do vodoniksulfida. Kako je sulfatredukcija energetski povoljniji put od metanogeneze, u kompetenciji za iste supstrate sulfatredukujuće bakterije nadvladavaju metanogene:

Metanogeneza:



Redukcija sulfata:



Redukcija sulfata se, prema tome, odvija pre metanogeneze sa hidrogenofilnim, a pogotovo pre metanogeneze sa acetofilnim metanogenima. Sem toga, sulfatredukujuće bakterije pokazuju veći afinitet prema odgovarajućim supstratima od hidrogenofilnih /Kristjanson i sar., 1982/ i od acetofilnih metanogena /Shonheit i sar., 1982/. Jednom rečju, prilikom anaerobnog prečišćavanja otpadne vode koja sadrži sulfate, u procesu metanske fermentacije, redukcija sulfata do vodoniksulfida

(H_2S) je neizbežna. Nastali vodoniksulfid se delom rastvara u vodi, a delom se izdvaja kao gasoviti H_2S i dospeva u biogas.

Inhibicija metanogeneze rastvorenim vodoniksulfidom. Dokazano je da je za rast i aktivnost metanogenih bakterija sulfid esencijalan, u malim količinama naravno, reda veličine 0,001 do 0,005 mM rastvorenog S, odnosno HS^- i S^{2-} /Scherer i Sahn, 1981/.

Medjutim, opšte je poznato da povećana koncentracija rastvorenog sulfida, bilo da se nalazi u supstratu ili da je nastao redukcijom prekursora, izaziva inhibiciju metanogeneze. Vidovi inhibicije su, po svoj prilici, različiti. Smatra se da postoji indirektna inhibicija zato što se, u obliku teško rastvornih sulfida, uklanjaju joni metala esencijalnih za rast metanogena /ibid/, i direktna inhibicija metanogeneze usled odvajanja proizvodnje ATP od stvaranja metana /Mountforth i Asher, 1979/. Takodje se, kao inhibitorni efekat sulfida na metanogenezu ponekad iskazuje i smanjenje prinosa metana usled utroška dela metanogenih supstrata na redukciju sulfata /Scherer i Sahn, 1981; Anderson i sar., 1982/.

Toksičnost sulfida veoma zavisi od pH, zato što samo nejonizovana frakcija sulfida može da prođe kroz ćelijski zid /Schlegel, 1981; Speece, 1983/, a udeo nejonizovane frakcije rapidno opada sa porastom pH /Koster i sar., 1986/. Deo nejonizovanog vodoniksulfida je rastvoren u anaerobnoj tečnosti, a deo se nalazi u biogasu. Preko koncentracije H_2S , i pH, i poznavanjem koncentracije sulfida (ili prekursora sulfida) se može izračunati koncentracija nejonizovanog H_2S rastvorenog u tečnoj fazi digestora. S obzirom na jednostavnost određivanja, koncentracija H_2S u gasu se iskazuje kao praktičan indikator inhibicionog potencijala takvog supstrata /Karhadkar i sar., 1987/. Medjutim, izgleda da se koncentracija slobodnog vodoniksulfida ne može koristiti kao jedini parametar za opisivanje inhibicije sulfidom. Pokazalo se, naime, da postoji dobro slaganje između koncentracije slobodnog H_2S i maksimuma acetoklastične metanogene aktivnosti na neutralnim i kiselim pH. Ali u alkalnom pH području (pH 7,8-8,0) izgleda da inhibicija zavisi od ukupne koncentracije rastvorenog sulfida: maksimum acetoklastične metanogene aktivnosti mnogo brže opada sa povećanjem koncentracije slobodnog sulfida nego na neutralnim i kiselim pH. Tako će u opsegu pH 6,4-7,2 do 50%-nog smanjenja maksimuma aktivnosti dovesti koncentracija nejonizovanog H_2S od 250 mgS/l, a u opsegu pH 7,8-8,0 isti će efekat imati koncentracija od 90 mgS/l /Koster i sar., 1986/.

U definiciji inhibitorne koncentracije sulfida se obično polazi od McCarty-evog /1964/ podatka o gornjoj granici sulfida koja se može tolerisati od 200 mgS/l. Saopšteni su podaci i o manjim inhibitornim koncentracijama vodoniksulfida, na primer: 50 mg/l za neaklimatizovane metanogene /Parkin i sar., 1983/, 60 mg/l

/Khan i Trottier, 1978/, 140 mg/l /Goslich i Schneider, 1987/, 150 mg/l /Bonč-Osmolovskaja i sar., 1978/. Interesantna je tvrdnja Krhadkar-a i sar. /1987/ da koncentracija supstrata zajedno sa koncentracijom sulfata igra važnu ulogu u utvrđivanju inhibitornog potencijala, i da nije primećena inhibicija za molarni odnos TOC (ukupni organski ugljenik) prema sulfatu od 1,3.

Ono što je posebno važno za proces prečišćavanja je da inhibicija metanogeneze vodoniksulfidom dovodi do smanjenja efikasnosti prečišćavanja /Eis i sar., 1983/.

Važno je još naglasiti da redukcija sulfata (i ostalih prekursora sulfida) u digestoru, sem što izaziva inhibiciju metanogeneze, direktno utiče na smanjenje kvaliteta biogasa kao energanta, preko sadržaja H_2S u gasu; za razliku od drugih inhibitora metanskog vrenja (o kojima je detaljno govoreno u poglavlju 4 ovog rada) koji nemaju direktnog uticaja na kvalitet biogasa, mada imaju indirektnog zbog pogoršavanja kvaliteta biogasa kao posledice "siromašnijeg" metanskog vrenja očitovane obično kao smanjenje koncentracije metana u gasu.

Na osnovu svega iznetog, kada se uzmu u obzir sve štetne posledice po proces, možemo se složiti sa tvrdnjom Anderson-a i sar. /1982/ da su sulfidi daleko najvažniji inhibitor koji otežava ili sprečava komercijalnu primenu procesa anaerobnog prečišćavanja značajnog dela, prevashodno industrijskih, otpadnih voda. Samim tim jasni su razlozi za ispitivanje dvostepenog procesa anaerobnog prečišćavanja jako opterećene otpadne vode bogate u sulfatima (kao najčešćim prekursorom sulfida) čiji su rezultati izneti u ovom delu rada, usmereno ka definisanju jednog od mogućih rešenja, odnosno priloga problematici prečišćavanja otpadnih voda ovog tipa.

6.2.1.2. Putevi rešavanja problema. Mogući načini smanjenja koncentracije vodoniksulfida

Postoje tri moguća načina rešavanja problema koji nastaju u procesu anaerobnog prečišćavanja otpadnih voda sa povećanom koncentracijom sulfida ili prekursora sulfida, valorizaciji dobijenog biogasa, i daljoj obradi anaerobno prečišćene otpadne vode. (O značaju ovog problema govori brojnost radova u literaturi i niz tehničko-tehnoloških rešenja). Ti načini su: (1) smanjenje ili sprečavanje dospevanja sulfida ili prekursora sulfida (SULFATA, sulfita, tiosulfata) u otpadnu vodu i/ili smanjenje sadržaja ili ukljanjanje sulfida (prekursora sulfida) iz otpadne vode; (2) uklanjanje vodoniksulfida iz biogasa; i (3) intervencije u procesu anaerobnog prečišćavanja sa ciljem smanjenja koncentracije vodoniksulfida.

(1) **Uklanjanje prekursora sulfida.** Bez sumnje najbolje rešenje bi bilo sprečiti, ili bar značajno smanjiti, dospevanje bilo sulfida, bilo prekursora sulfida u otpadnu vodu. Jasno je da se to jedino može postići izmenama tehnološkog procesa proizvodnje iz koga dospevaju takve vode, ako je to uopšte moguće. Najčešće i nije. Tamo gde jeste moguće, obično je teško prihvatljivo ili neprihvatljivo iz niza razloga; ekonomski, tehnološki, konceptijski. (Pod "konceptijski" podrazumevamo preovladjujući stav u praksi da se prečišćavanje otpadnih voda iz neke proizvodnje još uvek posmatra potpuno odvojeno od same proizvodnje, i bez ikakve "povratne sprege" u odnosu na tu proizvodnju; tj. ne prihvata se da se bilo šta menja u procesu proizvodnje ako će ta izmena (samo) da olakša prečišćavanje otpadnih voda). Ilustrativan je u tom pogledu primer proizvodnje kvasca iz melase: manji deo sulfata, približno 1/3 u otpadnoj vodi od proizvodnje kvasca na melasnoj podlozi potiče iz melase, a veći deo (oko 2/3) od sumporne kiseline koja se dodaje radi održavanja pH /Goslich i Schneider, 1987/, i od amonijumsulfata koji se obično dodaje u podlogu kao izvor azota za kvasac. Prema tome, ako bi se, promenama u tehnološkom procesu proizvodnje kvasca (zamena sumporne kiseline nekom drugom, korišćenje amonijumfosfata ili uree umesto amonijumsulfata), značajno smanjila količina sulfata, u otpadnoj vodi bi nastalo i znatno manje vodoniksulfida, rastvorenog u tečnoj fazi digestora i slobodnog u biogasu. Ovakvo "razblaživanje" sulfata u otpadnoj vodi dovelo bi i do povećanja proizvodnje metana /King i Wiebe, 1980/. Mada bi, sa gledišta procesa prečišćavanja i proizvodnje (i korišćenja) biogasa, ovakav način smanjivanja količine prekursora sulfata u otpadnoj vodi predstavljao najcelishodnije rešenje, teško da će biti prihvaćen u proizvodnji kvasca, iz sledećih razloga: (a) zamena sumporne kiseline sa hlorovodoničnom ili mlečnom, na primer, odnosno amonijumsulfata amonijumfosfatom ili sa ureom poskupljuje proces proizvodnje kvasca (sem toga, hloridi su korozivni); (b) korišćenje drugih hemikalija umesto uobičajenih (i proverenih) znači promenu tehnološkog procesa proizvodnje, sa svim rizicima po kvalitet proizvoda, a zahteva i prethodne laboratorijske, poluindustrijske i industrijske probe.

Razblaživanje otpadnih voda vodom u kojoj nema sulfata (prekursora) ili sulfida smanjuje inhibiciju i koncentraciju H_2S u biogasu, a proizvodnja metana se povećava, ali se značajno povećava i hidrauličko opterećenje procesa, odnosno povećava se neophodna zapremina digestora; jednom rečju, (znatno) se poskupljuje proces.

Uklanjanje sulfata iz otpadne vode pre uvođenja u digestor može se izvesti raznim taložnim postupcima. Poznato je da se sadržaj sulfata u otpadnoj vodi može smanjiti dodatkom kreča, ali ne ispod 1300 mg/l zbog rastvorljivosti nastalog

kalcijumsulfata /Christoe, 1976/; te se preporučuje taloženje sulfata kombinacijom kreča i soli aluminijuma, na primer aluminijumhlorhidratom /ibid/. Uvek se postavlja pitanje ekonomičnosti ovakvih postupaka, s obzirom na potrebnu opremu, za- metnost postupka, cenu hemikalija, ograničenja postupka (tako da se može posta- viti pitanje efikasnosti), a i s obzirom na činjenicu da se obično gubi i (često značajan) deo "hrane" za metanogene zbog taloženja dela organskih materija iz otpadne vode.

Na kraju, ostaje mogućnost **taloženja nastalog sulfida**, čime se smanjuje njegova koncentracija u digestorskoj tečnosti, i biogasu; na primer, sa solima gvoždja /Dezham i sar., 1988/.

(2) **Uklanjanje vodoniksulfida iz biogasa.** Ukoliko se ne uklone prekursori sulfida iz otpadne vode pre digestora, ili ne obore sulfidi u talog u samom diges- toru (pa i ako je to uradjeno, s obzirom na obično nedovoljnu efikasnost tih pos- tupaka), ostaje da se "leče" posledice, da se ukloni H_2S iz biogasa. To je, izgle- da, često korišćen način. Postupci su različiti: počevši od klasičnog, suvog skrubera (apsorbera) sa tzv. gvozdenim sundjerom i mokrog skrubera sa efluentom /Norris, 1977/ ili nekim pogodnim fluidom (kao što je uklanjanje H_2S u sklopu ANAMET postupka prečišćavanja otpadne vode od proizvodnje sulfitne celuloze, barbotiranjem biogasa kroz zeleni lug /Anon, 1985/); preko oksidacionih postupaka sa natrijumhi- pohloritom ili kalijumpermanganatom /Anon, 1979/; adsorpcije na silika-gelu /Chou i sar., 1986/; do tzv. bioloških gasnih filtara (oksidacija H_2S specifičnom mikroflo- rom na pogodnom nosaču), punjenih zemljom /Bohn i Miyamoto, 1973/, mešavinom zemlje i komposta /Bohn, 1975/, kompostom /Bohn, 1976; Rands i sar., 1981/, vlak- nastim tresetom /Wada i sar., 1986/.

Sa aspekta zaštite okoline, uklanjanjem H_2S iz biogasa se rešava samo "po- la problema". Preostaje rastvoreni sulfid u efluentu anaerobnog procesa prečišća- vanja, koji je značajan činilac zagađivanja recipijenata tim efluentom. Za uklanja- nje sulfida predloženi su brojni postupci zasnovani na oksidaciji sulfida, najčešće hemijskim oksidansima: tiosulfatom, vodonikperoksidom, kiseonikom, jedinjenjima hlora, kalijumpermanganatom /Anon., 1988; Wilmot i sar., 1988; Cadeno i Peters, 1988/, ali i biološkim putem /Cooper i sar., 1975; Mæree i Strydom, 1987/.

(3) **Intervencije u procesu anaerobnog prečišćavanja sa ciljem smanjenja koncentracije vodoniksulfida.** Budući da je u anaerobnim uslovima redukcija sulfata neizbežna, jedini način smanjenja koncentracije vodoniksulfida, jedina intervencija u procesu anaerobnog prečišćavanja koja bi to ostvarila bila bi selektivna inhibi- cija sulfatredukcije. Medjutim, koliko nam je poznato, za sada ne postoje efikas- ne tehnike selektivne inhibicije redukcije sulfata. Tako se, na primer, Karhadkar

i sar. /1987/ pokušali selektivnu inhibiciju sulfatredukcije sa 20 mM molibdatom (oslanjajući se na saopštenja o inhibiciji redukcije sulfata u anaerobnim sedimentima sa istom koncentracijom molibdata /Oremland i Taylor, 1978; Sorensen i sar., 1981; Banat i sar., 1983/), ali bez uspeha: dolazilo je do inhibicije i sulfatredukcije i metanogeneze.

6.2.2. Dvostepeni proces anaerobnog prečišćavanja jako opterećene otpadne vode bogate u sulfatima sa odvojenim korišćenjem biogasa iz svakog stepena

Pošto je redukcija sulfata neizbežna, a ne raspolaže se sa tehnikom selektivne inhibicije sulfatredukcije, odlučili smo se da pokušamo modifikacijom procesa anaerobnog prečišćavanja da smanjimo koncentraciju H_2S u biogasu drugog stepena, koji bi se samo koristio kao energant, putem odvajanja sulfatredukcije od metanogeneze. Odvajanje redukcije sulfata od metanogeneze zasniva se na različitim kinetikama sulfatredukujućih i metanogenih bakterija.

Postavka ogleda je bila sledeća: promenom vremena zadržavanja otpadne vode u prvom i drugom stepenu procesa anaerobnog prečišćavanja, i promenom organskog opterećenja, postići da se redukcija sulfata u što većoj meri "preseli" u prvi stepen: da se iz prvog stepena dobije biogas, sa što više H_2S i što manje metana, koji bi se odbacivao ili se ne bi koristio kao energant, a da se iz drugog stepena dobije biogas, sa što većom koncentracijom metana i što manjom koncentracijom H_2S , koji bi se koristio kao energant. Drugim rečima, da se koncept dvostepenog procesa anaerobnog prečišćavanja jako opterećenih otpadnih voda, sa korišćenjem samo biogasa iz drugog stepena kao energanta koji je razmatran u prvom delu ovog rada, pokuša da primeni kao rešenje (ili doprinos rešenju) za anaerobnu obradu (jako) opterećenih otpadnih voda bogatih u sulfatima. Jasno je da se na ovaj način problem redukcije sulfata ne rešava (on, koliko znamo, za sada i nije rešiv) već se samo "zaobilazi". Uz određenu cenu, naravno; a cena je gubitak metana sa biogasom prvog stepena, koji se ne koristi kao energant. Takodje, ostaje i dalje problem inhibicije metanogeneze (u drugom stepenu) rastvorenim vodoniksulfidom, koji se samo ublažava (za količinu sulfida koji, kao slobodni H_2S "odlazi" sa biogasom prvog stepena).

Način vodjenja ogleda. Aparaturu na kojoj su se ogledi izvodili i način rada diktirala je, naravno, postavka ogleda. Koncept promene vremena zadržavanja i u prvom i u drugom stepenu, i promene organskog opterećenja menjanjem i hidrauličkog opterećenja i koncentracije organske materije u otpadnoj vodi, zahtevao je elastičnu aparaturu. Za te potrebe izveden je dvostepeni (bez direktne hidrauličke veze izmedju stepena) laboratorijski uređaj sa polukontinualnim načinom rada, tzv.

ciklično-šaržnim napajanjem, koji je detaljno opisan u poglavlju MATERIJAL I METODE (deo 5.2.2 5.3.1 i 5.3.2). Izvedena su dva identična dvostepena laboratorijska uređaja (razlikovala su se samo, i to neznatno, u zapremini digestora prvog stepena: 1,4 l /ogledi A/ i 1,5 l /ogledi B/) u kojima su paralelno vodjene dve serije oglada. Seriju oglada A je karakterisala viša koncentracija organske materije i niža koncentracija sulfata u otpadnoj vodi u odnosu na seriju B. Prethodnim ogledima definisane su mogućnosti anaerobnog mulja, prilagodjenog za ciklično-šaržni rad, i utvrđene razmere inhibitornog uticaja sulfata u džibri na proces dvostepenog anaerobnog prečišćavanja.

6.2.2.1. Prethodni ogledi

Nakon završetka oglada na dvostepenoj kontinualnoj aparaturi isključeno je napajanje i prestalo se sa zagrevanjem digestora, tj. anaerobni mulj je ostavljen da "miruje" na sniženoj, ambijentalnoj, temperaturi utoku više meseci. To je poznata tehnika kojom se uspeva sačuvati deo aktivnosti anaerobnog mulja u situacijama izostanka napajanja u dugim vremenskim intervalima (sezonost proizvodnje na primer: kod fabrika alkohola iz žitarica, ili fabrika šećera). Zatim je deo tog mulja prenet u dve dvostepene aparature (A i B) sa ciklično-šaržnim napajanjem. Iako smo imali dovoljno iskustva sa radom na aparaturi tog tipa /Gašeća i sar., 1984a; Klašnja i sar., 1985; Klašnja i sar., 1985a/ i sa takvim postupkom čuvanja anaerobnog mulja, odlučili smo da u prethodnim ogledima ocenimo učinak aktivacije i prilagodjavanja anaerobnog mulja, da ocenimo funkcionisanje procesa iz tri razloga: (1) anaerobni mulj je bio prilagodjen za kontinualni (kvazikontinualni) rad, a nakon dugog stajanja prenet je samo deo mulja u nove aparature, a napajanje se izvodilo ciklično-šaržno, što podrazumeva stalno i snažno "cimanje" aktivnosti anaerobne mikroflore; (2) digestor prvog stepena je izveden kao konusni sud (detaljno u odeljku 5.2.2), sa kojim nismo imali sopstvenih prethodnih iskustava; (3) trebalo je preći na rad sa otpadnom vodom (melasnom džibrom) obogaćenom sulfatima, odnosno podvrći mikrofloru desetostruko većoj koncentraciji sulfata.

Aktivacija anaerobnog mulja i prilagodjavanje na polukontinualni rad izvedena je sa melasnom džibrom (dobijenom rekonstitucijom uparene melasne džibre, tzv. Melavit, iz fabrike alkohola u Crvenki) čije su karakteristike date u tabeli 53.

Karakteriše je relativno visok sadržaj isparljivih masnih kiselina, koji je normalna posledica anaerobnih uslova u prethodnom, alkoholnom vrenju; zatim visok alkalitet koji je poznata karakteristika upravo melasne džibre (i većine ostalih džibri), i mala koncentracija sulfata, što je verovatno posledica "ispadanja" sulfata u toku uparavanja.

Tabela 53. Analiza melasne džibre korišćene u prethodnim ogledima: ogledi A₀ i B₀

Pokazatelj	Vrednost [g/l]	Pokazatelj	Vrednost [g/l]
SM	41,88	Alkalitet (kao CaCO ₃)	1,37
oSM	30,675	NH ₃ -N	0,032
Pepeo	11,205	SO ₄	0,194
HPK	33,800	-----	-----
IK (kao sirćetna)	1,180	pH	5,5

Počelo se sa malim opterećenjima, osobito drugog stepena, a obzirom na prethodno dugotrajno "mirovanje" anaerobnog mulja, odnosno sa dugim vremenima zadržavanja. Taj period je trajao oko dva meseca, za koje vreme je digestoru prvog stepena oko šest puta (naravno, posmatrano kao idealan klipni tok) "promenjena" zapremina, izvedeno oko šest tzv. pasaža, a digestoru drugog stepena oko tri puta. Zatim se prešlo na za trećinu veće opterećenje i napajanje u što tačnijim vremenskim intervalima izmedju "šarži". To smo definisali kao prve prethodne ogleda, A₀ i B₀, sa kojima smo hteli da utvrdimo performanse aktiviranog anaerobnog mulja. Proces anaerobnog prečišćavanja u prvoj dvostepenoj aparaturi, ogled A₀, vodjen je pri hidrauličkom i organskom opterećenju prvog stepena od 0,16 l/l d i 4,82 g oSMo/l·d (5,31 g HPKo/l·d), i drugog stepena od 0,06 l/l·d i 1,89 g oSMo/l·d (2,08 g HPKo/l·d), odnosno pri dugim retencijama, naročito u drugom stepenu: u prvom stepenu 6,4 dana, u drugom stepenu 16,2 dana. Performanse procesa, ogled A₀, su prikazane u tabeli 54.

Analiza podataka iz tabele pokazuje da se odziv procesa na dato opterećenje može okarakterisati kao veoma dobar. Naravno, s obzirom na odnos opterećenja, odnos retencija, prvom stepenu pripada "najveći deo kolača": 61% nominalnog, a čak 87% efektivnog opterećenja.

(Trebalo ovde ukazati da su u ovim prethodnim ogledima, i ogledima koji slede, svi bitni parametri procesa računati na organsku suhu materiju; bez obzira na (u prvom delu rada ukazane) razlike u vrednostima parametara procesa iskazanim preko HPK i preko oSM, i našeg zaključka da je primerenije performanse prvog stepena računati preko HPK. Razlog leži u činjenici da su se vrednosti HPK efluenata pokazale nesigurne. Naime, zbog prirode ogleda, ručnog napajanja i opsluživanja četiri digestora u paralelnom radu, pogotovo u kasnijim fazama kada su digestori napajani dva puta dnevno, i zato što se morala analiza gasa obaviti odmah i to metodama koje zahtevaju dosta vremena (a pošto je sve to radio samo jedan čovek), odlučeno je da se svi uzorci efluenata zamrznu i analize obave nakon završenih ogleda. Kako su analize radjene za velikih vrućina i u vreme kada na Fakultetu jako pada aktivnost u laboratorijama, verovatno da je previše topla voda iz mreže uticala na tačnost odredjivanja HPK standardnom metodom dvosatnog kuvanja uzorka uz refluks. Zbog toga za osnovicu proračuna nije uziman HPK već organ-

Tabela 54. Performanse dvostepenog procesa anaerobnog prečišćavanja melasne džibre. Prethodni ogled A_0

Pokazatelj	S t e p e n				
	I	II	II/I	I+II	I:II
θ [dan]	6,36	16,22		22,6	1:2,55
HO [l/l·d]	0,157	0,062		0,046	2,55:1
ZO' _{II} [goSMo/l·d]	4,820	1,892	0,606	1,412	1,55:1
Vg [l/d]	3,50	0,50		4,0	7:1
V _{CH₄} [l/d]	2,45	0,42		2,88	5,8:1
CO ₂ [%]	27,9	14,4			
CH ₄ [%]	70,1	84,6		71,9*	
P _{CH₄} [l/l·d]	1,75	0,14		0,654	12,4:1
B' _{CH₄} [lCH ₄ /goSMo]	0,364	0,075	0,276	0,416	4,83:1
E' [%]	92,0	7,3	91,2	99,3	
R' [goSM/l·d]	3,540	1,491	0,109	1,071	2,37:1
P' [%]	73,4	78,8	18,0	75,8	

* pretpostavljen zajednički gasni prostor I i II stepena

ska suva materija, na koju, zbog metode odredjivanja (žarenjem suvog ostatka) nisu mogli uticati navedeni, ponavljamo: verovatni, razlozi)

Učinak prvog stepena i odgovara opterećenju: 85% od ukupne količine proizvedenog metana, visoka efikasnost prečišćavanja - 97% od ukupne (!), velik kapacitet prečišćavanja, odnosno velika efikasnost prvog stepena u prečišćavanju (kriterijum koji smo definisali kao odnos kapaciteta prečišćavanja i opterećenja, i nazvali ga produktivnost prečišćavanja). Drugi stepen, s obzirom na odnos retencija, a pogotovo s obzirom na dugu retenciju u prvom stepenu i aktivnost mikroflora prvog stepena, dobija daleko manje "hrane", na šta jasno ukazuju odnosi nominalnog, tj. računskog - očekivanog (ZO_{II}), i efektivnog ($ZO_{II/I}$) opterećenja drugog stepena, definisanih kriterijumom specifični utrošak supstrata u prvom stepenu (vrednost: 68%); a plus toga, ta hrana je "teže svarljiva", što se takodje jasno vidi kada se uporede nominalna i efektivna vrednost produktivnosti prečišćavanja drugog stepena: 78,8% prema 18,0% (!).

To se i moglo očekivati: retencija prvog stepena je bila dovoljno dugačka da mikroflora ne samo pripremi supstrat već da ga dobrim delom i razgradi i prevede u metan, pri čemu je, prirodno, usvajala lakše razgradljive materije. To se vidi i po odnosu prinosa metana, i po efikasnosti prečišćavanja: iako daleko manje opterećen drugi stepen daje za četvrtinu manje metana (nominalno gotovo pet puta manje) po jedinici unete oSM, dok mu je efikasnost prečišćavanja ostala gotovo ista, a produktivnost prečišćavanja četiri puta manja. Kvalitet biogasa iz drugog stepena jeste, doduše, vrlo visok, skoro 85% (!) metana, ali je i biogas iz prvog

stepena kvalitetan - 70% metana; tako da pri ovolikim retencijama nije prihvatljivo odvojeno korišćenje biogasa, pošto bi i smeša biogasa oba stepena imala visokih 72% metana.

Sumarno, analiza podataka iz tabele 54 pokazuje da su performanse dvostepenog procesa u aparaturi A, ogled A₀, takve da se može započeti sa uvođenjem džibre obogaćene sulfatima. Sem toga, podaci o prinosu metana i efikasnosti prečišćavanja jasno naznačavaju domete ciklično-šaržnog rada: velika efikasnost i u metanizaciji (0,36 l metana/goSMo) i u prečišćavanju (99%).

Priprema procesa u aparaturi B naišla je na nepredvidjenu, i u prvi mah se činilo nepremostivu teškoću. Došlo je do kvara regulatora temperature, i u mikrobiološkom vazдушnom termostatu sa vodenim plaštom, ukome su bili smešteni digestori, se temperatura vazduha za nekoliko sati podigla na 80°C (!). Nakon konstatacije pregrevanja, pomislili smo da je ceo prethodni dvomesečni rad na prilagodjavanju mikroflore (plus višemesečni period koji bi u tom slučaju morao da sledi) jednostavno propao i da predstoji pražnjenje sadržaja digestora i kretanje aparature B sasvim iz početka: dakle, gotovo polugodišnji gubitak vremena u odnosu na predvidjenu dinamiku (šta to znači, kada se zna da su digestori napajani ručno, i kada je to gotovo isključivo radio jedan čovek, lako je zamisliti). Zagrevanje termostata je isključeno i on je otvoren da se digestori hlade, i pošto se verovalo da je ogled propao nije izmerena temperatura utečnosti iz digestora, odnosno u samom digestoru (što je svakako sa principijelnog stanovišta bila greška, ali lako shvatljiv plod očajanja istraživača). Jedino je, mada se nije očekivalo da to išta promeni, dodata u digestor prvog stepena prethodno već pripremljena (zagrejana na 37°C) džibra, čime je anaerobni mulj u prvom stepenu (koji je i manji od digestora prvog stepena i sa specifično većom površinom pa se samim tim morao i više zagrijati) koliko-toliko "zahladjen". Pošto nije merena temperatura u digestorima, moglo se kasnije samo proceniti koliko su oni bili zagrejani. Medjutim, uzimajući u obzir snagu ugradjenih grejača i konstrukciju termostata, zagrevanje unutrašnjosti termostata do 80°C je moralo trajati satima te je i unutar digestora temperatura morala biti visoka. Idući dan kvar je otklonjen i digestori su, po inerciji, temperirani na 37°C. Već drugi dan, medjutim, pokazalo se da mikroflora proizvodi biogas! Nakon toga se započelo sa laganim hranjenjem digestora. Prvi stepen se u dovoljnoj meri oporavio praktično za 10 dana, dok je oporavak drugog stepena trajao dvostruko duže, što se vidi iz podataka tabele 55. Za svega 20 dana, dakle, proces se dovoljno oporavio od takvog temperaturnog šoka! To je bila još jedna potvrda, mada neželjena, izvanredne žilavosti mikroflore anaerobnog procesa prečišćavanja; pogotovo prvog stepena, ukome je više zastupljena acidogena mikroflora.

Tabela 55. Oporavak mikroflora dvostepenog procesa nakon temperaturnog šoka, pregrevanja termostataranog prostora sa digektorima do 80°C

Dani oporavka	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Zapremina gasa u I stepenu, l	0,00	0,70	0,45	0,65	0,90	1,25	2,20	2,30	3,00	3,25
Zapremina gasa u II stepenu, l	0,20	0,05	0,15	0,30	0,50	0,25	0,25	0,25	0,30	0,45
Dodato džibre u I stepen, l	0,00	0,00	0,05	0,05	0,10	0,20	0,22	0,22	0,22	0,22
Prebačeno prevrele džibre iz I u II stepen, l	0,00	0,00	0,05	0,05	0,10	0,20	0,22	0,22	0,22	0,22
Dani oporavka	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Zapremina gasa u I stepenu, l	3,25	3,25	3,25	3,35	3,35	3,50	3,40	3,50	3,45	3,55
Zapremina gasa u II stepenu, l	0,55	0,70	0,90	1,15	1,20	1,25	1,25	1,25	1,05	1,25
Dodato džibre u I stepen, l	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22
Prebačeno prevrele džibre iz I u II stepen, l	0,22	0,185	0,185	0,185	0,185	0,185	0,185	0,185	0,185	0,185

Stanje dvostepenog procesa u aparaturi B, na kraju oporavka, definisanog kao ogled Bo, dato je u tabeli 56. Rezultate, performanse procesa B treba posmatrati sa odredjenom rezervom, s obzirom na poremećaj procesa, i sa tim vezano izmenjenim režimom hranjenja te na kraće trajanje procesa (manji broj pasaža od ogleda Ao) obuhvaćenog ogledom Bo.

To se naročito vidi po efektivnom prinosu metana drugog stepena po jedinici unete organske materije, $B_{II/I}$, koji je dva puta veći od odgovarajuće vrednosti u okviru ogleda Ao, što bi ukazivalo na dva puta veću efikasnost metanogeneze u digektoru aparature B, a što, očito, nije tačno, ali je lako objašnjivo nakupljanjem metanogenog supstrata koji mikroflora u toj (kasnijoj) fazi oporavka ubrzano razgrađuje (a ta vrednost proizvodnje metana u drugom stepenu je usvojena - videti podatke tabele 55). Vrednosti za efikasnost i kapacitet prečišćavanja, kao i za produktivnost prečišćavanja, pokazuju da bitne performanse anaerobnog procesa prečišćavanja donekle zaostaju za odgovarajućim performansama procesa A, ali i da su te vrednosti, same po sebi, dobre.

Tabela 56. Performanse dvostepenog procesa anaerobnog prečišćavanja melasne džibre. Prethodni ogled Bo

Pokazatelj	Stepen				
	I	II	II/I	I+II	I:II
θ [dan]	6,82	16,22		23,04	1:2,38
HO [l/l·d]	0,15	0,06		0,045	2,38:1
ZO' [goSMo/l·d]	4,499	1,892	0,587	1,521	2,38:1
Vg [l/d]	3,45	1,25		4,70	2,76:1
V _{CH₄} [l/d]	2,37	1,06		3,43	2,24:1
CO ₂ [%]	29,2	13,3			
CH ₄ [%]	68,8	84,7		73,0*	
P _{CH₄} [l/l·d]	1,58	0,35		0,763	4,48:1
B' [l _{CH₄} /goSMo]	0,352	0,187	0,601	0,484	1,88:1
E' [%]	86,9	10,8	82,1	97,7	
R' [goSM/l·d]	3,103	1,466	0,162	1,006	2,12:1
p' [%]	69,0	77,5	27,6	72,9	

* Pretpostavljen zajednički gasni prostor I i II stepena

Da bi se dalje mogli voditi paralelno ogledi u obe aparature odlučeno je da se istovremeno započne napajanje svih digestora sa džibrom obogaćenom sulfatima; ali da se, zbog posledica temperaturnog šoka i slabijih performansi, adaptacija procesa na sulfate u aparaturi B, ogled B₁, vodi pri istoj retenciji, a adaptacija na sulfate procesa u aparaturi A, ogled A₁ vodi pri kraćim retencijama. Uppoređivanjem podataka ogleda Bo i B₁ steći će se, sem toga, i uvid u odziv procesa na sulfate u otpadnoj vodi, pošto je opterećenje ostalo praktično isto.

Karakteristika melasne džibre korišćene za ogleda A₁ i B₁ date su u tabeli 57.

Tabela 57. Analiza melasne džibre, obogaćene sulfatom, korišćene u prethodnim ogledima: ogledi A₁ i B₁

Pokazatelj	Vrednost [g/l]		Pokazatelj	Vrednost [g/l]	
	A ₁	B ₁		A ₁	B ₁
SM	45,050	43,880	Alkalitet (kao CaCO ₃)	1,290	1,256
oSM	29,370	28,607	NH ₃ -N	0,036	0,035
Pepeo	15,680	15,273	SO ₄	2,263	2,204
HPK	32,390	31,550			
IK (kao sirćetna)	1,103	1,074	pH	5,6	

Radi se o istoj džibri, a male razlike u vrednostima parametara su posledica načina razblaživanja džibre prilikom napajanja digestora. Naime, u prvom stepenu aparature A u toku oglada A_1 dodavano je 280 ml džibre i 20 ml destilovane vode sa kojom je ispirana ulazna, napojna, cev. Retencija je, naravno, računata na bazi "šarže" od 300 ml, a uzorak džibre koji je analiziran (podaci u tabeli 57, kolona A_1) je dobijen mešanjem džibre i destilovane vode u odnosu 280:20. Odgovarajući postupak je bio primenjen i za prvi stepen aparature B, samo što je tu odnos iznosio 200:20; i odatle male razlike u polaznoj džibri za ogleda A_1 i B_1 . Ova praksa nastavljena je i tokom kasnijih nekoliko oglada da bi zatim bila napuštena pošto se pokazalo da su napojni vodovi i prvog i drugog digestora toliko kratki da zadržavanje džibre u njima ne utiče merljivo na proces, tako da je u digestore sipana džibra bez naknadnog dodavanja "porcije" vode. Podaci iz tabele 57, upoređeni sa analizom džibre korišćene za ogleda A_0 i B_0 , pokazuju da se radi o džibri praktično iste koncentracije, "obogaćenoj" sa 2 g sulfata. Na taj način smo dobili koncentraciju sulfata kakva se može sredsti u džibrama od melase šećerne repe i šećerne trske /Sheehan i Greenfield, 1980/.

Performanse dvostepenog procesa prečišćavanja melasne džibre obogaćene sulfatom date su u tabelama 58 (ogled A_1) i 59 (ogled B_1). U ogledu A_1 , u odnosu na A_0 , skraćena je retencija u prvom stepenu približno za trećinu (4,67 prema 6,36 dana), dok je retencija u drugom stepenu neznatno skraćena, sa 16,22 na 15 dana. Time se, sem adaptacije nasulfate, počinje "ubrjavati" proces, naročito prvi stepen. Povećanje opterećenja prvog stepena za 31%, u kombinaciji sa desetostruko uvećanom koncentracijom sulfata, dovodi, prema očekivanju, do pada efikasnosti i prečišćavanja i metanizacije prvog stepena. Efikasnost prečišćavanja opada za 29%, kapacitet prečišćavanja (obrade) mnogo manje - 9,3%; odnosno, produktivnost prečišćavanja (kao mera uspešnosti procesa u obradi, uklanjanju opterećenja) pada za 31%. Uticaj na metanizaciju je još izraženiji: i pored povećanja opterećenja produktivnost (zapreminska brzina) proizvodnje metana ne raste već opada, čak za 58%, što je posledica opadanja efikasnosti metanizacije (prinos metana po jedinici unete organske materije) na trećinu vrednosti.

Drugi stepen odgovara, na malo skraćenje retencije i na neznatno veće nominalno (ali za 58% veće efektivno) opterećenje, relativno malim padom uspešnosti prečišćavanja: efektivna efikasnost prečišćavanja manja je samo za 17%, što je posledica velikog porasta efektivne produktivnosti prečišćavanja, sa 18% na 42,4%.

Medjutim, efikasnost metanizacije drugog stepena značajno raste, a to je posledica uloge u pripremi supstrata koji počinje da "igra" prvi stepen, analogno ponašanju prvog stepena kontinualnog procesa što je detaljno razmotreno u prvom

delu rada. Drugi stepen učestvuje u ukupnoj proizvodnji metana sada sa više od polovine (55%), prema samo 15% u ogledu A_0 . Koncentracija metana u gasu drugog stepena je neznatno manja (82,5 prema 84,6%), ali je još uvek celishodno samo korišćenje smeše biogasa iz prvog i drugog stepena, koja ima još uvek visoku koncentraciju metana - 68%.

Prilikom korišćenja džibre sa svega 0,2 g sulfata (obled A_0) u biogasu prvog stepena utvrđeno je 0,06% (0,85 mg/l gasa) H_2S , dok je u gasu drugog stepena koncentracija H_2S bila ispod mogućnosti merenja korišćenom jodometrijskom metodom, mada se po mirisu moglo utvrditi da ga u neznatnim koncentracijama ipak ima (po mirisu se vodoniksulfid može osetiti u koncentraciji od 8×10^{-9} /Anon., 1987b/). Vrlo brzo nakon započinjanja ogleda A_1 , tj. dodavanja džibre sa oko 2 g/l sulfata, za svega 4-5 dana koncentracija H_2S je u biogasu oba stepena porasla: na 2,15% u prvom i 0,42% u drugom stepenu.

Ogled B_1 (tabela 59) vodjen je, kako smo naveli, pri istoj retenciji i praktično istom opterećenju. Medjutim, povišena koncentracija sulfata u džibri je drastično umanjila efikasnost metanizacije u prvom stepenu, dok na efikasnost prečišćavanja nije toliko negativno uticala. Prinos metana je opao za 55% (smanjila se i koncentracija metana u biogasu), tako da sada prvi stepen proizvodi nešto više od polovine ukupne količine biogasa, prema više od dve trećine u ogledu B_0 . Ali još uvek dolazi u obzir samo zajednička eksploatacija gasa iz oba stepena, pošto je koncentracija prečišćavanja metana još uvek visokih 71%. Efikasnost i produktivnost prečišćavanja prvog stepena su opale za oko 20%. Drugi stepen, medjutim, zaostaje u pogledu metanizacije, ali ne i u pogledu prečišćavanja, za performansama drugog stepena pri radu sa džibrom sa malo sulfata. Prinos metana je manji za 38%, dok je efikasnost prečišćavanja ostala ista zahvaljujući povećanoj produktivnosti prečišćavanja. U celini gledano, efikasnost prečišćavanja dvostepenog procesa prilikom povećavanja koncentracije sulfata na 2 g/l uz zadržano organsko opterećenje na gotovo istom nivou (7% manje), smanjila se samo za 3%, ali se efikasnost metanizacije smanjila gotovo na polovinu, za 43%.

Dodatkom sulfata raste koncentracija H_2S u biogasu prvog stepena sa 0,06% (u ogledu B_0), na 2%, a u drugom stepenu od neznatne do 0,29%.

Kako se vidi iz podataka analize prevrele džibre, tabela 60, efluent dvostepenog procesa prečišćavanja je znatno više "mineralizovan", tj. udeo pepela u suvoj materiji se povisio, sa 27% u džibri i 35% u džibri sa sulfatima, na oko 60% u efluentu.

Tabela 58. Performanse dvostepenog procesa anaerobnog prečišćavanja melasne džibre obogaćene sulfatom. Prethodni ogled A₁

Pokazatelj	S t e p e n				
	I	II	II/I	I+II	I:II
θ [dan]	4,67	15,0		19,67	1:3,21
HO [l/l·d]	0,214	0,067		0,057	3,21:1
ZO' [goSMo/l·d]	6,294	1,958	0,959	1,669	3,21:1
Vg [l/d]	1,85	1,55		3,40	1,19:1
V _{CH₄} [l/d]	1,04	1,28		2,315	0,81:1
CO ₂ [%]	41,5	16,0			
CH ₄ [%]	56,0	82,5		68,1*	
P _{CH₄} [l/l·d]	0,74	0,43		0,53	1,71:1
B' [l _{CH₄} /goSMo]	0,118	0,218	0,445	0,214	0,54:1
E' [%]	65,1	26,5	75,9	91,6	
R' [goSM/l·d]	3,212	1,407	0,407	0,991	2,28:1
P' [%]	51,0	71,9	42,4	59,4	

* Pretpostavljeni zajednički gasni prostor I i II stepena

Tabela 59. Performanse dvostepenog procesa anaerobnog prečišćavanja melasne džibre obogaćene sulfatom. Prethodni ogled B₁

Pokazatelj	S t e p e n				
	I	II	II/I	I+II	I:II
θ [dan]	6,82	16,22		23,04	1:2,38
HO [l/l·d]	0,15	0,06		0,045	2,38:1
ZO' [goSMo/l·d]	4,196	1,764	0,792	1,287	2,38:1
Vg [l/d]	1,60	1,05		2,65	1,52:1
V _{CH₄} [l/d]	0,99	0,89		1,88	1,11:1
CO ₂ [%]	35,5	13,4			
CH ₄ [%]	62,0	85,0		71,1*	
P _{CH₄} [l/l·d]	0,66	0,30		0,42	2,22:1
B' [l _{CH₄} /g oSMo]	0,158	0,169	0,375	0,277	0,93:1
E' [%]	70,7	24,3	82,8	95,0	
R' [goSM/l·d]	2,311	1,305	0,333	0,820	1,77:1
P' [%]	55,4	74,0	42,0	63,7	

* Pretpostavljen zajednički gasni prostor I i II stepena

Tabela 60. Analiza prevrele melasne džibre iz prethodnih oglada

Pokazatelj [g/l]	Prethodni ogladi									
	A ₀		B ₀			A ₁		B ₁		
	I	II	I	II	I	II	I	II		
pH	7,90	8,00	7,80	8,10	7,60	8,20	7,40	8,15		
Alkalitet, kao CaCO ₃	11,05	11,70	10,80	11,80	10,15	12,68	6,65	11,76		
SM	18,29	16,47	19,50	17,19	18,78	20,66	26,39	18,72		
oSM	8,27	6,50	9,52	6,90	14,38	8,27	12,85	7,45		
Pepeo	10,02	9,97	9,98	10,29	14,40	12,39	13,54	11,27		
HPK	18,840	8,300	20,330	9,980	22,880	13,725	19,200	11,560		
IK (kao sirćetna)	4,071	2,657	5,250	3,320	11,440	3,330	8,226	2,380		

Dobijena je "stabilna" anaerobno prečišćena otpadna voda u kojoj je, ako se prihvati podatak (kao što se i radilo) o rezidualnoj, bionerazgradljivoj HPK od 7,637 g/l, odnosno oSM od 6,334 g/l, zaostala mala količina organske materije koja je podložna daljoj razgradnji. Sa time delom kolidiraju podaci o koncentraciji isparljivih masnih kiselina u efluentu procesa. Uz naznaku da je koncentracija isparljivih masnih kiselina određivana direktnom destilacijom, koja je metoda male tačnosti, te da koncentraciju preostalih masnih kiselina treba posmatrati kao inforamtivni a ne sasvim egzaktan pokazatelj, treba i napomenuti da je moguće da je biorazgradljivost ipak nešto veća. Podatak o biorazgradljivosti u anaerobnim uslovima nekog kompleksnog supstrata, zbog načina na koji se do njega dolazi (merenjem rezidualnog HPK ili oSM nakon vrlo duge inkubacije, sa čime su povezane moguće značajne greške), uvek je u manjoj ili većoj meri arbitrarano.

Pri ispitanim opterećenjima, do 4,5 g oSM/lxd, koncentracija anaerobnog mulja u efluentu prvog stepena (koji je izveden u obliku obrnutog konusa, sa slojem mulja u užem delu konusa na dnu) je bila neznatna, iako je visina fermentorskog prostora mala, i u odnosu na prethodnu izvedbu aparature sa kontinualnim napajanjem (videti MATERIJAL I METODE), i sama za sebe, svega oko 15 cm. To znači da je, pri ovim opterećenjima, dobro razdvajanje gasa, tečnosti i mulja postignuto povećavanjem poprečnog preseka digestora od sloja mulja prema vrhu.

ZAKLJUČNA RAZMATRANJA. Razmatranje rezultata prethodnih oglada može se sumirati u nekoliko tačaka.

(I) Anaerobni aktivni mulj iz procesa dvostepene kontinualne obrade, koji je prethodno mesecima bio na ambijentalnoj temperaturi bez hranjenja, mogao se za relativno kratko vreme prilagoditi na polukontinualni, ciklično-šaržni, rad; i aktivirati u meri dovoljnoj za dalja istraživanja.

(II) Oporavak anaerobne mikroflore, u digestorima aparature B, nakon drastičnog temperaturnog šoka tekao je vrlo brzo, pri čemu se anaerobni aktivni mulj prvog stepena oporavljao dvostruko brže od mulja drugog stepena. Zadovoljavajuća aktivnost mikroflore ostvarena je već 20 dana posle temperaturnog šoka.

(III) Kombinacija desetostruko uvećane koncentracije sulfata u džibri i povećanog opterećenja dovela je do malog pada efikasnosti procesa u prečišćavanju, ali do drastičnog pada efikasnosti metanizacije. U tom pogledu se kao daleko osetljiviji iskazao anaerobni aktivni mulj u drugom stepenu u odnosu na mulj iz prvog stepena.

(IV) Samo povećanje koncentracije sulfata u džibri, uz zadržano gotovo isto opterećenje, dovodi do, u odnosu na dvostepeni proces u celini, pada efikasnosti prečišćavanja od samo 3%, a smanjenja efikasnosti metanizacije čak za 43%.

(V) Koncentracija H_2S u gasu prvog stepena je 5-7 puta bila veća u odnosu na drugi stepen.

(VI) Pri ispitanim opterećenjima zadržavanje mulja u digestorima prvog stepena je bilo veoma dobro.

6.2.2.2. Povećanje količine metana i smanjenje koncentracije vodoniksulfida u biogasu drugog stepena u odnosu na prvi stepen

Nakon što je anaerobna mikroflora u obe aparature pripremljena za obradu jako opterećene otpadne vode sa povećanom koncentracijom sulfata započeti su ogledi sa ciljem da se povećavanjem opterećenja i promenom odnosa opterećenja prvog i drugog stepena, dobije iz prvog stepena biogas sa što manje metana i što većom koncentracijom H_2S , a iz drugog stepena biogas sa sniženom koncentracijom H_2S i što više metana. Drugim rečima, da se utvrdi validnost koncepta dvostepene anaerobne obrade sa razdvojenim korišćenjem biogasa (korišćenja samo biogasa iz drugog stepena kao energanta) i u prečišćavanju jako opterećene otpadne vode bogate u slufatima.

Postavljene su paralelno dve serije ogleda: A i B. U aparaturi A, nakon prethodnih ogleda A_0 i A_1 , postavljena je serija ogleda A_1-A_{XIII} , a u aparaturi B, nakon prethodnih ogleda B_0 i B_1 , serija ogleda $B_{II}-B_{XIV}$. Uslovi izvodjenja ogleda dati su detaljno u tabeli 61.

Kako ovaj drugi deo rada je imao za cilj izmenu kvaliteta biogasa, a u drugom planu je bio efekat prečišćavanja, to su i ogledi vodjeni toliko dugo koliko je bilo potrebno da se stabilizuje sastav biogasa iz drugog stepena, pošto bi se, zbog odnosa retencija, uvek pre ustalio odziv prvog stepena. Kako se i količina i kvalitet

Tabela 61. Uslovi izvodjenja ogleđa

Serijska i broj ogleđa	A _I	B _{II}	A _{III}	B _{IV}	A _V	B _{VI}	A _{VII}	B _{VIII}	A _{IX}	B _X	A _{XI}	B _{XII}	A _{XIII}	B _{XIV}
Temp. u I stepenu, °C	37	37	37	37	37	37	37	37	20/37*	20/37	23	23	26	26
Temp. u II stepenu, °C	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37
Koncentrac. organskog zagadjenja, goSMo/l	31,80	53,11	31,80	53,11	31,80	53,11	64,86	49,68	64,86	49,68	62,14	48,20	66,03	48,19
Koncent.sulf., gSO ₄ /l	2,19	3,29	2,19	3,29	2,19	3,29	2,39	3,29	2,39	3,29	2,39	3,20	2,39	3,29
Zapremina II step., l	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	5,0	5,0	6,0	6,0	5,5	5,5	5,0	5,0
θ _I dan	3,50	5,00	2,33	3,75	1,17	1,75	1,17	1,25	1,17	1,25	1,40	1,875	1,17	1,25
θ _{II} dan	10,0	15,0	6,67	10,0	5,0	5,0	5,0	5,0	6,0	6,0	6,875	6,875	6,25	6,25
θ _{I+II}	1:2,86	1:3,00	1:2,86	1:2,67	1:4,29	1:2,86	1:4,29	1:4,0	1:5,14	1:4,8	1:4,91	1:3,67	1:5,34	1:5,0
θ _I :θ _{II} dan	13,5	20,0	9,0	13,75	6,17	6,75	6,17	6,25	7,17	7,25	8,28	8,75	7,42	7,50
HO _I /l·d	0,29	0,20	0,43	0,27	0,86	0,53	0,86	0,80	0,86	0,80	0,71	0,53	0,86	0,80
HO _I /l·d	0,10	0,07	0,15	0,10	0,20	0,20	0,20	0,20	0,17	0,17	0,15	0,15	0,16	0,16
HO _{II} /l·d	0,080	0,056	0,119	0,078	0,172	0,156	0,172	0,169	0,149	0,149	0,109	0,114	0,156	0,154
ZO _I goSMo/l d	9,086	10,622	13,629	14,163	27,257	28,325	55,594	39,744	55,594	39,744	44,386	25,707	56,597	38,552
ZO _{II} goSMo/l d	3,180	3,541	4,770	5,311	6,360	10,622	12,972	9,366	10,810	8,280	9,039	7,011	10,565	7,710
ZO _{I+II} goSMo/l d	2,530	2,951	3,794	4,131	5,466	8,262	11,148	8,407	9,641	7,286	8,105	5,509	10,317	7,414
ZO _{I+II} goSMI/l d	1,688	1,429	2,387	2,566	3,010	5,534	7,558	7,494	6,498	6,397	6,701	5,497	7,683	5,869
ZO _{II} - ZO _{I+II} /l	46,9	59,6	50,0	51,7	52,7	47,9	41,7	20,0	39,9	22,7	25,9	21,6	27,3	23,9
ZO _{SO4} gSO ₄ /l d	0,627	0,658	0,939	0,877	1,877	1,755	2,049	2,632	2,049	2,632	2,707	1,775	2,049	2,632
ZO _{SO4} gSO ₄ /l d	0,219	0,219	0,329	0,329	0,438	0,658	0,478	0,658	0,398	0,548	0,348	0,479	0,382	0,526
ZO _{SO4} gSO ₄ I	0,175	0,183	0,261	0,256	0,376	0,512	0,511	0,557	0,355	0,483	0,312	0,376	0,373	0,506

* Džibra se ubacuje sa temp. 20°C

biogasa menjaju odmah nakon promene režima rada, promene opterećenja, pokazala se dovoljnim jedna "pasaža" za stabilizaciju odziva drugog stepena. Ogledi su, prema tome, vodjeni tako da se obavi najmanje jedna, a obično 1,3 - 1,4 - 1,5 pasaža drugog stepena, dok je u zavisnosti od odnosa retencija, u prvom stepenu obavljeno najmanje 3, a uglavnom 4-6 pasaža, pa i više. To znači dalje, da se karakteristike efluenata prvog stepena, na osnovu kojih se izračunavaju performanse procesa u prečišćavanju (ali i prinos metana) mogu smatrati realnim, jer je broj pasaža u prvom stepenu bio dovoljan da obezbedi stvarnu izmenu zapremine digestora. Medjutim, karakteristike efluenata drugog stepena, i svi parametri procesa koji se računaju na osnovu tih vrednosti, moraju se razmatrati imajući stalno na umu da je trajanje ogleda bilo nedovoljno da obezbedi potpunu izmenu sadržaja digestora drugog stepena. Drugim rečima, kako su ogledi vodjeni tako da je sve više povećavano opterećenje procesa, može se sa sigurnošću tvrditi da se, iz ogleda u ogled, uspešnost procesa (i drugog stepena) u prečišćavanju, koja se dobija na osnovu karakteristika efluenata drugog stepena, iskazuje većom nego što bi se, uz dovoljan broj pasaža, realno dobila. Izuzetak je samo ogled A_{III} i donekle B_{IV} , koji su vodjeni toliko dugo da su u drugom stepenu obavljane 3,4 pasaže (u ogledu B_{IV} 2,3 pasaže).

Sa druge strane, takodje iz ogleda u ogled, iskazala se tendencija određenog poboljšanja ukupnih performansi sistema (a prvog stepena pogotovo) zbog sve većeg nakupljanja mikroflore u digestorima.

Ovo su dakle, bitne tendencije, i bitne rezerve koje se moraju imati prilikom razmatranja dela rezultata ogleda.

Podaci u tabeli 61 pokazuju kako je povećavano opterećenje i kako su menjani odnosi opterećenja prvog i drugog stepena. Sa tog aspekta ogledi se mogu grubo podeliti u nekoliko faza.

Tabela 62. Analiza melasne džibre korišćene u ogledima A_I-A_V i $B_{II}-B_{VI}$

Pokazatelj	Vrednost [g/l]		Pokazatelj	Vrednost [g/l]	
	A_I-A_V	$B_{II}-B_V$		A_I-A_V	$B_{II}-B_{VI}$
SM	45,38	75,57	Alkalitet (kao CO_3)	1,45	2,12
oSM	31,80	53,11	N	2,205	3,572
Pepeo	13,58	22,46	NH_3	0,021	0,028
HPK	33,090	53,640	SO_4	2,194	3,292
IK (kao sirćetna)	0,900	1,193	pH	5,42	

U prvoj fazi, u ogledima A_I , A_{III} i A_V , nastavljeno je napajanje digestora sa džibro gotovo iste koncentracije kao i u prethodnom ogledu A_I , dok je u ogledima B_{II} , B_{IV} i B_{VI} , koncentracija organske materije u džibri povećana za gotovo dve trećine (69%, računato na džibru za A ogleda). Sačinjene su dakle, dve kombinacije "težine" otpadne vode (tabela 62): džibra sa oko 4,5% suve materije i oko 2 g sulfata, što, na primer, odgovara 1:1 razredjenju džibri fabrika alkohola iz melase; i džibra sa oko 7% SM i oko 3 g sulfata, što je, na primer, red veličina najzagadjenije otpadne vode od proizvodnje kvasca iz melase (tzv. prvog separata). Hidraulička opterećenja, odnosno vremena zadržavanja, podešena su tako da se dobiju približna organska opterećenja (ZO) i opterećenja sulfatima (ZO_{SO_4}) u paru ogleda A_I-B_{II} , $A_{III}-B_{IV}$ i A_V-B_{VI} .

U tabeli 63 dati su podaci za količinu i kvalitet biogasa dobijenog u prvih šest, kao i u ostalim ogledima. Analize prevrele džibre (efluenta) iz ogleda A_I-A_V i $B_{II}-B_{VI}$ date su u tabeli 64.

Tabela 64. Analiza prevrele džibre iz ogleda A_I-A_V i $B_{II}-B_{VI}$

Pokazatelj [g/l]	A_I		B_{II}		A_V		B_{VI}	
	I	II	I	II	I	II	I	II
pH	7,60	7,75	7,24	8,00	7,40	7,70	6,76	7,80
Alkalitet (kao $CaCO_3$)	9,60	12,57	9,15	14,25	9,42	11,10	11,00	14,20
SM	30,66	20,61	39,30	25,05	28,66	24,32	50,55	40,86
oSM	16,88	9,07	21,43	10,94	15,05	11,55	27,67	20,00
Pepeo	13,78	11,54	17,87	14,11	13,61	12,77	22,88	20,86
HPK	26,130	14,810	32,150	18,390	25,920	20,650	46,690	34,250
IK (kao sirćetna)	11,740	5,810	12,510	7,710	11,210	7,800	17,740	13,780
NH_4	-	-	-	-	1,270	1,810	-	1,990
N	-	-	-	-	1,00	0,710	-	1,390

Skraćivanjem retencije u prvom stepenu, za 33% (A_{III}/A_I), a zatim za 50% (A_V/A_{III}), odnosno ukupno za dve trećine: sa 3,5 (A_I) na 1,17 dana (A_V), postiže se rast hidrauličkog, i ekvivalentan porast organskog opterećenja i opterećenja sulfatima, za polovinu (A_{III}/A_I), odnosno udvostručenje opterećenja (A_V/A_I): slika 44.

Tabela 63. Količina i kvalitet biogasa

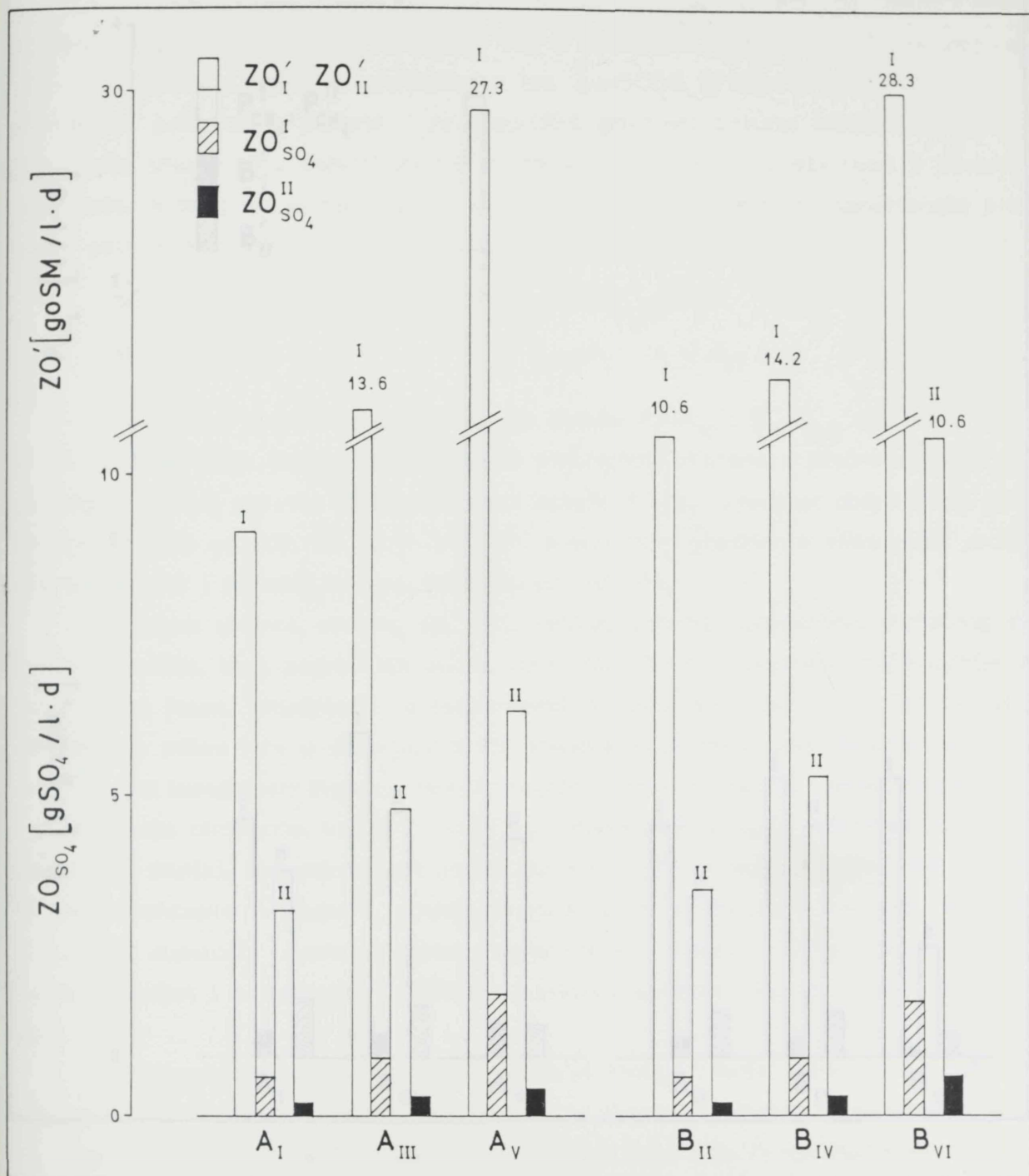
Serijski broj	A _I	B _{II}	A _{III}	B _{IV}	A _V	B _{VI}	A _{VII}	B _{VIII}	A _{IX}	B _X	A _{XI}	B _{XII}	A _{XIII}	B _{XIV}
V _I [l/d]	2,45	2,70	3,45	3,50	10,20	5,10	9,0	6,6	9,9	3,2	2,10	2,6	4,65	3,5
V _{II} [l/d]	2,75	2,35	3,60	3,40	5,80	3,80	10,4	4,4	9,5	2,85	11,70	5,7	9,9	6,5
V _{CH₄}	1,28	1,36	1,77	1,61	5,22	1,62	3,01	1,84	2,62	0,87	0,25	0,73	0,56	0,92
V _{CH₄} [l/d]	2,20	1,891	2,86	2,70	4,25	2,76	7,02	2,70	6,30	1,68	6,48	3,20	5,69	3,57
V _{CH₄} / (V _{CH₄} + V _{CH₄}) ⁽¹⁾ [%]	6,31	58,1	61,7	62,7	44,9	63,0	70,0	59,4	70,6	66,0	96,2	81,3	90,9	79,4
CH ₄ ^I [%]	52,5	50,5	51,5	46,0	51,2	31,8	33,5	28,0	26,5	27,2	12,2	28,4	12,2	26,5
CH ₄ ^{II} [%]	80,0	80,5	79,5	79,5	73,3	72,8	67,5	61,5	66,4	59,2	55,4	56,2	57,5	55,0
CH ₄ ^Σ [%]	67,0	54,7	65,8	62,5	59,2	49,3	51,7	41,4	46,0	42,3	48,8	47,5	43,0	45,0
CO ₂ (+H ₂ S) ^I [%]	46,0	48,5	47,0	52,6	47,3	66,7	64,4	70,1	71,3	71,0	86,0	70,0	86,0	71,2
CO ₂ (+H ₂ S) ^{II} [%]	19,0	18,4	19,6	19,3	27,5	26,1	31,5	37,3	32,4	39,5	43,5	43,0	42,0	44,4
H ₂ SI [%]	3,57	4,42	4,87	5,35	7,54	8,79	11,55	10,97	14,76	11,48	12,06	10,00	11,52	10,79
H ₂ SII [%]	0,62	0,74	0,81	0,86	2,60	2,76	3,53	5,13	3,04	5,58	3,61	6,14	3,42	5,99
H ₂ S II/I (%) ⁽²⁾	17,4	16,7	16,6	16,1	34,5	31,4	30,6	46,8	20,6	48,6	29,9	61,4	29,7	55,5
H ₂ S I/II (X) ⁽³⁾	5,76	5,97	6,01	6,22	2,90	3,18	3,27	2,14	4,86	2,06	3,34	1,63	3,37	1,80
V _{H₂S} II/I (%) ⁽²⁾	19,5	14,6	17,4	15,6	19,6	23,4	35,3	31,2	19,8	43,3	166,8	134,6	63,2	103,1
V _{H₂S} I/II (X) ⁽³⁾	5,13	6,86	5,76	6,40	5,10	4,27	2,83	3,21	5,06	2,31	0,60	0,74	1,58	0,97
V _{H₂S} (V _{H₂S} + V _{H₂S}) ⁽⁴⁾ (%)	83,7	87,3	85,2	86,5	83,6	81,0	73,9	76,2	83,5	69,8	37,5	42,6	61,2	49,2

(1) Procentualni odnos količine metana u II stepenu prema ukupnoj količini metana

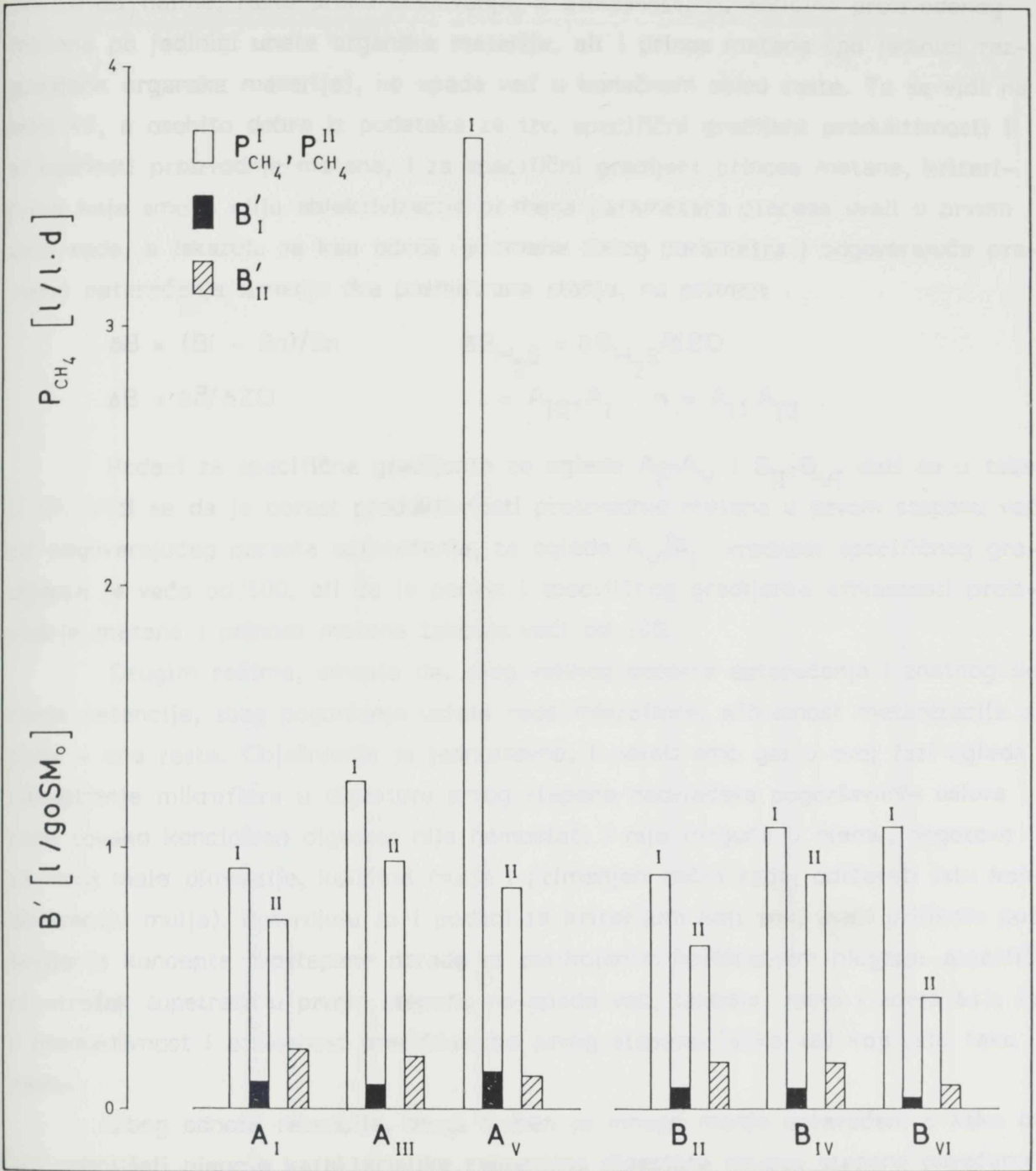
(2) Procentualni odnos koncentracije (količine) H₂S u II stepenu prema I stepenu

(3) Odnos koncentracije (količine) H₂S u I prema II stepenu (koliko je puta u I stepenu veća u odnosu na II)

(4) Procentualni odnos količine H₂S u II stepenu prema celokupnoj količini H₂S



Slika 44. Promena organskog opterećenja i opterećenja sulfatom u ogledima A_I - A_V i B_{II} - B_{VI}



Slika 45. Produktivnost i efikasnost proizvodnje metana u ogledima A_I-A_V i B_{II}-B_{VI}

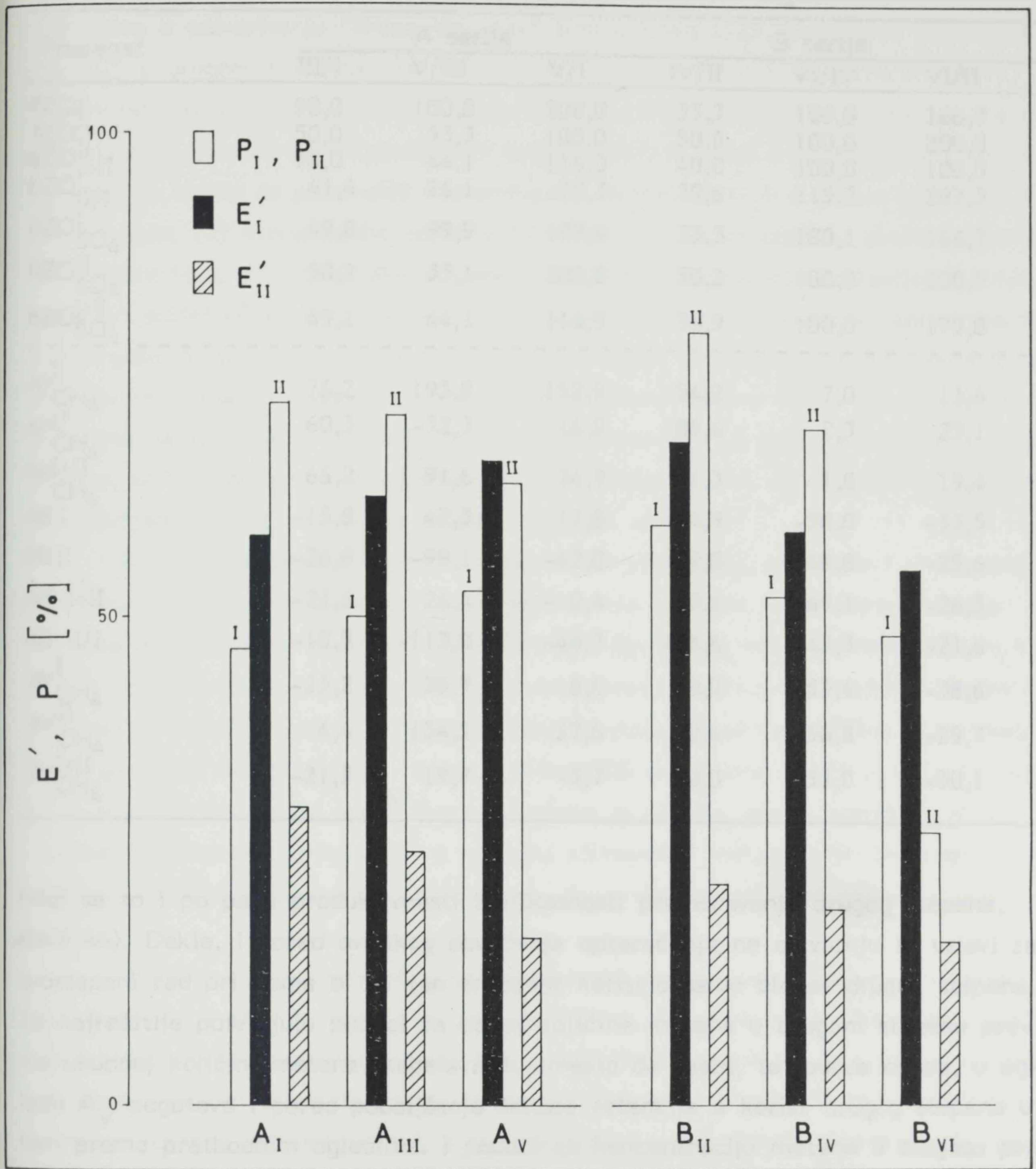
Ovako radikalni porast opterećenja prvog stepena ima, međutim, na prvi pogled nelogične posledice na produktivnost i efikasnost proizvodnje metana. Produktivnost, naime, raste preko očekivanja, a efikasnost, tj. količina proizvedenog metana po jedinici unete organske materije, ali i prinos metana (po jedinici razgradjene organske materije), ne opada već u konačnom zbiru raste. To se vidi na slici 45, a osobito dobro iz podataka za tzv. specifični gradijent produktivnosti i efikasnosti proizvodnje metana, i za specifični gradijent prinosa metana, kriterijuma koje smo u cilju objektivizacije prmena parametara procesa uveli u prvom delu rada, a iskazuju se kao odnos promene datog parametra i odgovarajuće promene opterećenja između dva posmatrana stanja, na primer:

$$\begin{aligned} \delta B &= (B_i - B_n) / B_n & \Delta B_{H_2S} &= \delta B_{H_2S} / \delta Z O \\ \Delta B &= \delta B / \delta Z O & i &= A_{III} / A_I \quad n = A_I / A_{III} \end{aligned}$$

Podaci za specifične gradijente za oglede A_I - A_V i B_{II} - B_{VI} dati su u tabeli 65. Vidi se da je porast produktivnosti proizvodnje metana u prvom stepenu veći od odgovarajućeg porasta opterećenja, za oglede A_V/A_I vrednost specifičnog gradijenta je veća od 100, ali da je porast i specifičnog gradijenta efikasnosti proizvodnje metana i prinosa metana takodje veći od 100.

Drugim rečima, umesto da, zbog velikog porasta opterećenja i znatnog skraćivanja retencije, zbog pogoršanja uslova rada mikroflora, efikasnost metanizacije opada - ona raste. Objašnjenje je jednostavno, i naveli smo ga: u ovoj fazi ogleđa nakupljanje mikroflora u digestoru prvog stepena nadvladava pogoršavanje uslova rada (ovako koncipiran digestor nije hemostat, i nije moguće u njemu, pogotovo za tako male dimenzije, količine mulja i primenjen način rada, održavati istu koncentraciju mulja). Potvrđuju to i podaci za kriterijum koji smo uveli prilikom postavljanja koncepta dvostepene obrade sa razdvojenim korišćenjem biogasa: specifični utrošak supstrata u prvom stepenu ne opada već, takodje, raste (tabela 61); kao i produktivnost i efikasnost prečišćavanja prvog stepena (slika 46) koji isto tako rastu.

Zbog odnosa retencija, drugi stepen je mnogo manje opterećen, a kako bi još poboljšali njegove karakteristike zapremina digestora drugog stepena povećana je u ogledu A_V sa 3 na 5 litara, čime je odnos retencija (i opterećenja) povećan sa 1:2,86 na 1:4,29. Na taj način je "usporen" porast opterećenja i konačni interval (A_V/A_I) opterećenja je dvostruko manji nego kod prvog stepena (videti tabelu 65). Drugi stepen i pored toga ima malu efikasnost metanizacije, što potvrđuju i vrednosti specifičnih gradijenata produktivnosti, efikasnosti i prinosa. Očito, prvom stepenu je pripao "najbolji deo kolača", odnosno lako razgradljivi deo supstrata



Slika 46. Produktivnost prečišćavanja i efikasnost prečišćavanja u ogledima A_I - A_V i B_{II} - B_{VI}

Tabela 65. Gradijenti organskog opterećenja (δZO) i opterećenja sulfatima (δZO_{SO_4}) i specifični gradijenti produktivnosti (ΔP_{CH_4}) i efikasnosti proizv. CH_4 metana (ΔB), i prinosa metana (ΔY_{CH_4}) CH_4

Procenat	A serija			B serija		
	III/I	V/III	V/I	IV/II	VI/IV	VI/II
δZO^I	50,0	100,0	200,0	33,3	100,0	166,7
δZO^{II}	50,0	33,3	100,0	50,0	100,0	200,0
δZO^{I+II}	50,0	44,1	116,0	40,0	100,0	100,0
$\delta ZO^{II/I}$	41,4	26,1	78,3	79,6	115,7	287,3
$\delta ZO^I_{SO_4}$	49,8	99,9	199,4	33,3	100,1	166,7
$\delta ZO^{II}_{SO_4}$	50,2	33,1	100,0	50,2	100,0	200,5
$\delta ZO^{I+II}_{SO_4}$	49,1	44,1	114,9	39,9	100,0	179,8
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>						
$\Delta P^I_{CH_4}$	76,2	193,9	152,9	54,2	7,0	11,4
$\Delta P^{II}_{CH_4}$	60,3	-32,7	16,0	85,6	2,3	23,1
$\Delta P^{I+II}_{CH_4}$	66,2	91,6	74,9	81,3	1,8	19,4
ΔB^I	-15,8	47,3	17,8	-34,9	-50,0	-33,5
ΔB^{II}	-26,8	-99,1	-42,0	-9,0	-48,8	-25,6
ΔB^{I+II}	-21,6	26,4	-0,4	9,1	-49,1	-26,3
$\Delta B^{II/I}$	-18,9	-113,0	-44,7	-25,6	-45,3	-21,6
$\Delta Y^I_{CH_4}$	-23,2	35,9	8,6	18,0	-53,4	-38,6
$\Delta Y^{II}_{CH_4}$	4,4	134,2	37,6	20,4	-58,8	-29,7
$\Delta Y^{I+II}_{CH_4}$	-21,3	19,7	-3,7	50,0	-53,0	-30,1

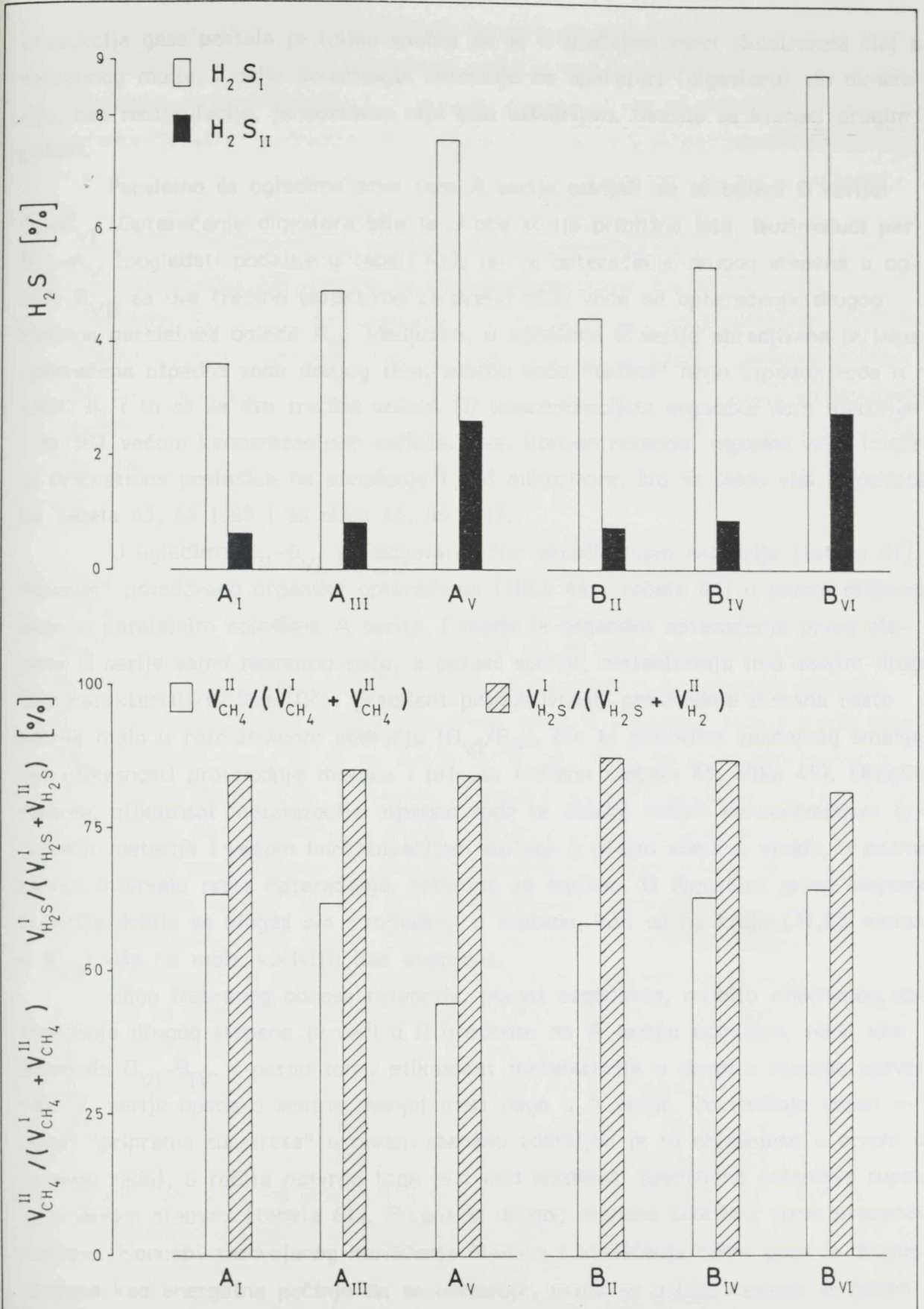
(vidi se to i po padu produktivnosti i efikasnosti prečišćavanja drugog stepena, slika 46). Dakle, i pored ovolikog povećanja opterećenja ne ostvaruju se uslovi za dvostepeni rad pri kome bi se kao energant koristio samo biogas drugog stepena. To najrečitije potvrđuju podaci za odnos količine metana u drugom stepenu prema ukupnoj količini metana (tabela 63): umesto da raste, taj odnos opada, u ogledu A_V pogotovo i pored poboljšanja odnosa retencija u korist drugog stepena u tom prema prethodnim ogledima. I podaci za koncentraciju metana u biogasu prvog i drugog stepena takodje potvrđuju da se primenjenim rastom opterećenja i skraćivanjem retencije u prvom stepenu nije uspelo napraviti od njega "pripremnii stepen" koji bi, bez velikih gubitaka supstrata, ostvario uslove za efikasnu metanizaciju u drugom stepenu. Podaci za koncentraciju metana u (pretpostavljenoj) zajedničkoj gasnoj fazi i u gasu prvog stepena, tabela 63, pokazuju da bi se još uvek morala

dati prednost zajedničkom korišćenju gasa iz oba stepena pred korišćenjem samo gasa iz drugog stepena.

Za ocenu uspešnosti koncepcije dvostepene obrade sa razdvojenim korišćenjem gasa u ostvarivanju "druge polovine" postavljenog cilja, smanjenju koncentracije H_2S u drugom u odnosu na prvi stepen, formulisali smo tri kriterijuma: (1) Procentualni odnos koncentracije (odnos količine) H_2S u drugom stepenu prema prvom stepenu. (2) Odnos koncentracije (odnos količine) H_2S u prvom prema drugom stepenu, tj. koliko je puta veća koncentracija (količina) H_2S u prvom u odnosu na drugi stepen. (3) Procentualni odnos količine H_2S u prvom stepenu prema celokupnoj količini H_2S , u biogasu oba stepena. Uspešnost ostvarivanja postavljenog cilja, "selenja" sulfatredukcije što više u prvi stepen i dobijanje što manje koncentracije H_2S u gasu drugog stepena, sagledava se praćenjem promene vrednosti postavljenih kriterijuma. Kada se pogledaju vrednosti kriterijuma date u tabeli 63, i grafički prikazane na slici 46, i vrednosti samih koncentracija H_2S u biogasu prvog i drugog stepena, uočava se, generalno gledano, da je tokom oglada A_I-A_V zadržan isti nivo razdvajanja sulfatredukcije u prvom i drugom stepenu.

Koncentracija H_2S u prvom stepenu sve više raste, ali raste i u drugom, pogotovo u ogledu A_V , tako da se u početku vrlo povoljan odnos koncentracija vodoniksulfida u prvom prema drugom stepenu, šest puta veća koncentracija H_2S u gasu prvog stepena, smanjuje na 2,9 puta. Samo zahvaljujući povećanoj produkciji gasa iz digestora prvog stepena zadržan je povoljan odnos količina H_2S , tako da sa gasom iz prvog stepena "odlazi" preko 80% od ukupne količine H_2S . Sa aspekta prečišćavanja gasa samo drugog stepena to bi bilo veoma povoljno, ali u kontekstu navedenih performansi u pogledu efikasnosti metanizacije (koncept razdvojenog korišćenja gasa se u ogledima A_I-A_V nije ostvario) to nema osobitnog značaja.

Sumarno posmatrano, koncept dvostepene obrade ovog tipa, ove "težine", jako opterećene otpadne vode bogate u sulfatima, pri ispitivanom intervalu retencija i opterećenja organskom materijom i sulfatima (ogledi A_I-A_V) daje polovične rezultate: ostvaren je veoma dobar odnos koncentracija i količina H_2S u biogasu iz prvog i drugog stepena, oko 85% H_2S se nalazi u gasu prvog stepena, ali nije postignuto zadovoljavajuće razdvajanje proizvodnje metana i favorizovanje metanogeneze u drugom stepenu, u gasu prvog stepena još uvek ima 37% metana. Dalje povećanje organskog opterećenja, i opterećenja sulfatima, putem skraćivanja retencije prvog stepena, odnosno povećanjahidrauličkog opterećenja nije bilo moguće, jer se u efluentu digestora prvog stepena u znatnoj meri počeo javljati mulj. Naime,



Slika 47. Koncentracija vodoniksulfida u biogasu prvog i drugog stepena i odnos količina metana u drugom stepenu prema ukupnoj količini ($V_{H_2S}^I / \Sigma V_{H_2S}^I + V_{H_2}$) u ogledima A_I-A_V i B_{II}-B_{VI}

produkcija gasa postala je toliko snažna da je u značajnoj meri fluidizovala sloj anaerobnog mulja, i dalje skraćivanje retencije na aparaturi (digestoru) tih dimenzija, bez recirkulacije, jednostavno nije bilo ostvarljivo. Moralo se krenuti drugim putem.

Paralelno sa ogledima prve faze A serije odvijali su se ogledi B serije: B_{II} - B_{VI} . Opterećenje digestora bilo je u obe serije približno isto, izuzimajući par B_{VI} - A_V (pogledati podatke u tabeli 61), jer je opterećenje drugog stepena u ogledu B_{VII} za dve trećine (efektivno za preko 80%) veće od opterećenja drugog stepena paralelnog ogleda A_V . Medjutim, u ogledima B serije obradjivana je jako opterećena otpadna voda drugog tipa, znatno veće "težine" nego otpadna voda u seriji A, i to sa za dve trećine većom (!) koncentracijom organske suve materije i za 50% većom koncentracijom sulfata. Ova, koncentrovanija, otpadna voda imala je dramatične posledice na ponašanje i rad mikroflora, što se jasno vidi iz podataka tabela 63, 64 i 65 i sa slika 45, 46 i 47.

U ogledima B_{II} - B_{VI} je, odgovarajućim skraćivanjem retencije (tabela 61), "sporije" povećavano organsko opterećenje (slika 44 i tabela 65) u prvom stepenu nego u paralelnim ogledima A serije. I mada je organsko opterećenje prvog stepena B serije samo neznatno veće, a porast sporiji, metanizacija ima sasvim drugačije karakteristike. Specifični gradijent produktivnosti proizvodnje metana raste veoma malo u razmatranom području (B_{VI}/B_{II}), što je posledica značajnog smanjenja efikasnosti proizvodnje metana i prinosa metana (tabela 65, slika 45). Drugim rečima, efikasnost metanizacije otpadne vode sa daleko većom koncentracijom organskih materija i većom koncentracijom sulfata u prvom stepenu opada, u posmatranom intervalu rasta opterećenja, približno za trećinu. Iz digestora prvog stepena B serije dobija se biogas sve siromašniji u metanu, koji se na kraju (31,8% metana u B_{VI}) više ne može koristiti kao energant.

Zbog izabranog odnosa retencije, porast organskog, osobito efektivnog, opterećenja drugog stepena je veći u B u odnosu na A seriju; pogotovo, rekli smo, u intervalu B_{VI} - B_{IV} . I pored toga, efikasnost metanizacije u drugom stepenu u prvoj fazi B serije opada u znatno manjoj meri nego u A seriji. Do izražaja dolazi efekat "pripreme supstrata" u prvom stepenu (detaljno je to objašnjeno u prvom delu ovog rada), a rečita potvrda toga je i pad vrednosti specifične potrošnje supstrata u prvom stepenu (tabela 61). Biogas iz drugog stepena zadržava visok procenat metana. Koncept razdvojenog korišćenja biogasa i korišćenja samo gasa iz drugog stepena kao energatna počinje da se ostvaruje, mada su gubici metana sa gasom iz prvog digestora još uvek visoki, 37% od ukupnog metana.

Paralelno sa padom efikasnosti metanizacije smanjuje se i prečišćavanje: produktivnost prečišćavanja i efikasnost prečišćavanja prvog stepena opadaju (slika 46). Smanjuje se prečišćavanje i u drugom stepenu (treba se podsetiti činjenice da se zbog kratke "pasaže" u drugom stepenu vrednosti za efikasnost prečišćavanja nisu sigurne; tj. da su verovatno slabije; mada to nema osobitog značaja u principu, jer se produženjem retencije u drugom stepenu taj problem rešava).

Ako se pogleda učinak sulfatredukcije u prvom i u drugom stepenu B serije (tabela 63, slika 47), zapaža se istovetan trend kao i u A seriji. U prvom i drugom ogledu, B_{II} i B_{IV} , pri relativno malim opterećenjima i dugim retencijama i u prvom i u drugom stepenu, favorizovana je sulfatredukcija u prvom digestoru i odnos i koncentracija i količina H_2S je veoma povoljan. Ali, povećanje opterećenja, osobito drugog stepena u znatnijoj meri, dovodi do "seljenja" sulfatredukcije u drugi stepen i "kvarenja" odnosa, ne toliko količina, koliko koncentracija H_2S u gasovima iz digestora.

U ovoj fazi B serije ogleda postignut je, dakle, sličan rezultat u ostvarivanju koncepta dvostepene obrade otpadne vode sa razdvojenim korišćenjem gasa, a to je, kao i kod A serije, polovičan uspeh; sa tom razlikom što se dobio relativno siromašan biogas u metanu iz prvog stepena, ali uz cenu pogoršanog odnosa koncentracija i količine H_2S , odnosno povećanja koncentracije H_2S u drugom stepenu.

Dalje povećavanje opterećenja prvog stepena otpadnom vodom korišćenom u A seriji ogleda moglo bi da se izvede samo još većim skraćivanjem retencije u digestoru prvog stepena, što bi dovelo do pojave sve većih količina mulja u efluentu digestora, do "selidbe" tog mulja u drugi digestor, u drugi stepen: sa, verovatno dvojakim posledicama: (1) jednom povoljnom, metanogeni bi se iz prvog stepena progresivno ispirali, (2) ali bi i sulfatredukcija verovatno nastavila da sve intenzivnije prelazi u drugi stepen. Tehnička rešenja za vraćanje mulja iz efluenta, ili pak za fiksaciju na pogodnim nosačima, u samom digestoru, se znaju: ali ne vidi se da bi to bilo rešenje prvog stepena. Recirkulacijom iz efluenta bi se vratila i (nepoželjna) metanogena mikroflora. Sudeći po nalazima Yoda-e i sar. /1987/, da pri velikim koncentracijama metanogenih supstrata u fiksiranom sloju preovladaju metanogene nad sulfatredukujućim bakterijama, verovatno bi se isto desilo i fiksacijom na nosačima. To su rešenja primerenija jednostepenim procesima. Odlučili smo se zato da zadržimo iste retencije i isti odnos retencija prvog i drugog stepena uspostavljen u poslednjem ogledu prve faze, A_V , i u narednoj fazi A serije: 1,17 i 5 dana, odnos $\theta_I : \theta_{II} = 1:4,3$. Ono što je promenjeno u ogledu A_{VII} u odnosu na prethodni je način na koji smo udvostručili opterećenje. Prešlo se na otpadnu vodu sa dvostruko većom koncentracijom organske materije. Pri tome je zadržā-

na približno ista (tačnije, veća samo za količinu sulfata koja se nalazila u uparenoj melasnoj džibri korišćenoj za pravljenje džibre dvostruko veće koncentracije organske suve materije za napajanje digestora), tj. samo za 9% veća, koncentracija sulfata. Tako je dobijena otpadna voda veoma opterećena organskim materijama, čak 65 g/l, i sa 2,4 g sulfata. To približno odgovara džibri od proizvodnje alkohola iz melase, s tim da se u takvim džibrama može sresti i veća, pa i mnogo veća koncentracija sulfata, ali da toliki sulfati ne potiču iz melase nego iz postupka dobijanja alkohola, što znači da se to može i korigovati. Dakle, dobijena je otpadna voda velike "težine" koja može da posluži kao model dobrog broja (po "težini" ih i prevazilazi) otpadnih voda industrija koje emituju značajne količine sulfata. Analiza korišćene otpadne vode u ogledu A_{VII} data je u tabeli 66, a analiza prevrele džibre u tabeli 67.

Udvostručenje organskog opterećenja prvog stepena, do veoma visokih 55,6 g oSM/lxd, praćeno udvostručenjem opterećenja drugog stepena, odnosno procesa u celini, imalo je veoma povoljne posledice, naravno sa aspekta realizacije koncepta dvostepene obrade sa korišćenjem samo biogasa iz drugog stepena kao energanta. Metanogeneza u prvom stepenu osetno slabi, sa 51,2 udeo metana u gasu opada na 33,5%. Smanjuje se čak i ukupna količina biogasa iz prvog digestora, iako je opterećenje dvostruko; prvi put u do sada razmatranim ogledima se tako nešto dešava! Prvi put, takodje, i da je ukupna količina biogasa iz drugog stepena veća nego iz prvog. Dakako, to je posledica smanjenja produktivnosti i efikasnosti proizvodnje metana u prvom stepenu i rasta produktivnosti (mnogo većeg nego što je smanjenje efikasnosti) metanogeneze u drugom stepenu, slika 48 (uporediti je sa slikom 45). Kako je sadržaj metana u gasu drugog digestora i dalje dosta visok, 67,5%, to biogas drugog stepena "nosi" 70% od ukupne količine proizvedenog metana. Prema tome, što se tiče količine i sadržaja metana u gasu iz drugog stepena koncept je položio ispit (to je, još uvek, samo "sedmica" ali ispit je položen). Pogledaju li se rezultati za koncentraciju i količinu H_2S , odnosno odgovarajući kriterijumi, zapaža se nastavljanje dosadašnjeg trenda: rastu koncentracije H_2S , i u prvom, ali i u drugom stepenu. Odnos koncentracija je poboljšan ali je odnos količina H_2S u gasovima digestora pogoršan, tako da sa biogasom iz prvog digestora "odlazi" sada 74%, umesto dotadašnjih 84-85%, od ukupno proizvedenog H_2S u procesu (slika 49). Jednom rečju, iz drugog stepena ovako koncipiranog procesa dobija se dovoljno, u energetskom pogledu relativno kvalitetnog gasa koji sa sobom nosi samo četvrtinu H_2S .

Tabela 66. Analiza melasne džibre korišćene u ogledima $A_{VII}-A_{XI}$ - $B_{VIII}-B_{XII}$

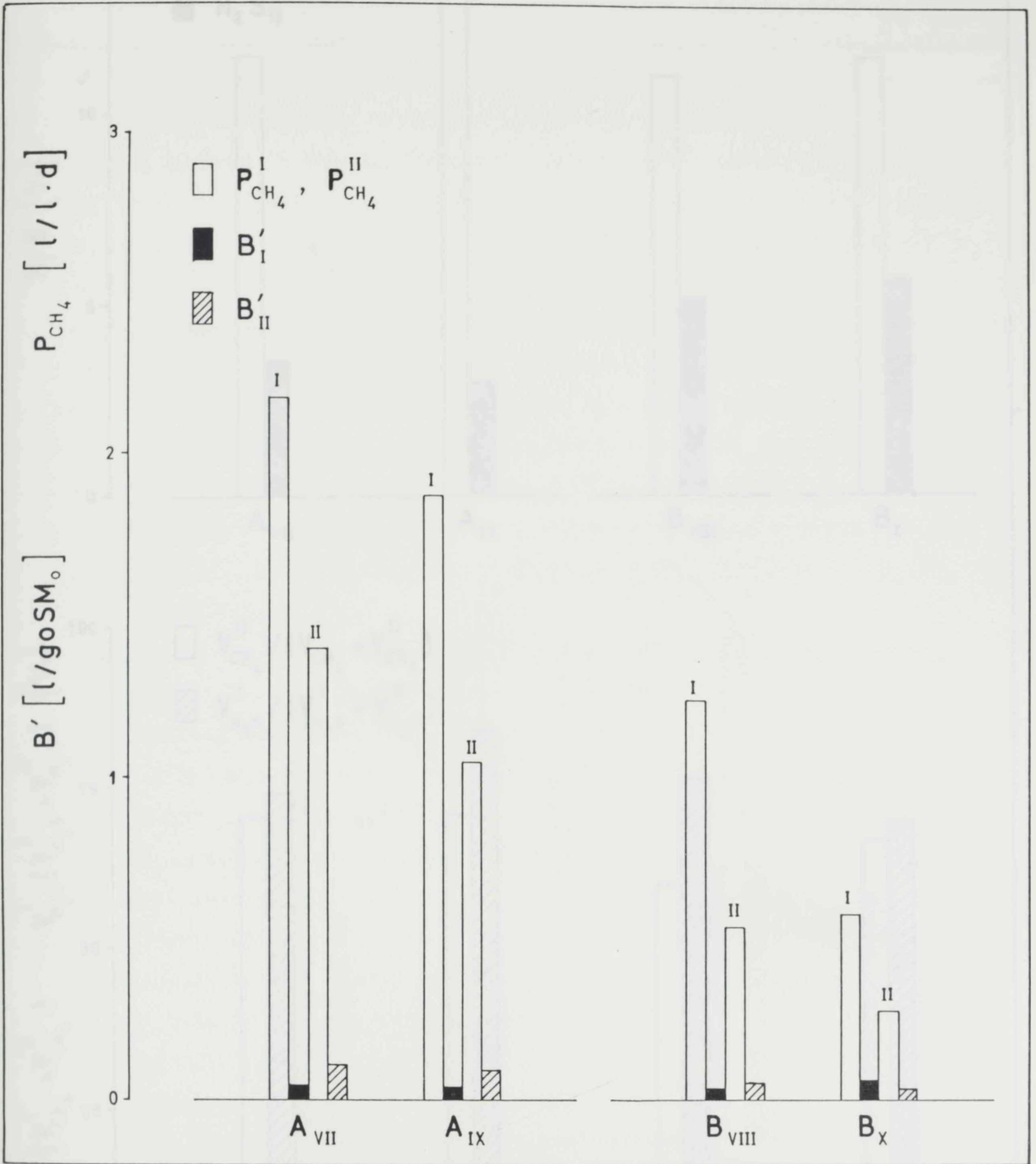
Pokazatelj	Vrednosti [g/l]		Pokazatelj	Vrednosti [g/l]	
	$A_{VII}-A_{XI}$	$B_{VIII}-B_{XII}$		$A_{VII}-A_{XI}$	$B_{VIII}-B_{XII}$
SM	91,80	74,62	Alkalitet (kao $CaCO_3$)	2,00	2,30
oSM	64,86	49,68	N	4,693	3,280
Pepeo	26,94	24,94	NH_3	0,034	0,028
HPK	69,640	52,270	SO_4	2,39	3,29
IK (kao sirćetna)	1,550	1,120	pH	5,38	

Tabela 67. Analiza prevrele džibre iz ogleda $A_{VII}-A_{IV}$ i $B_{VIII}-B_X$

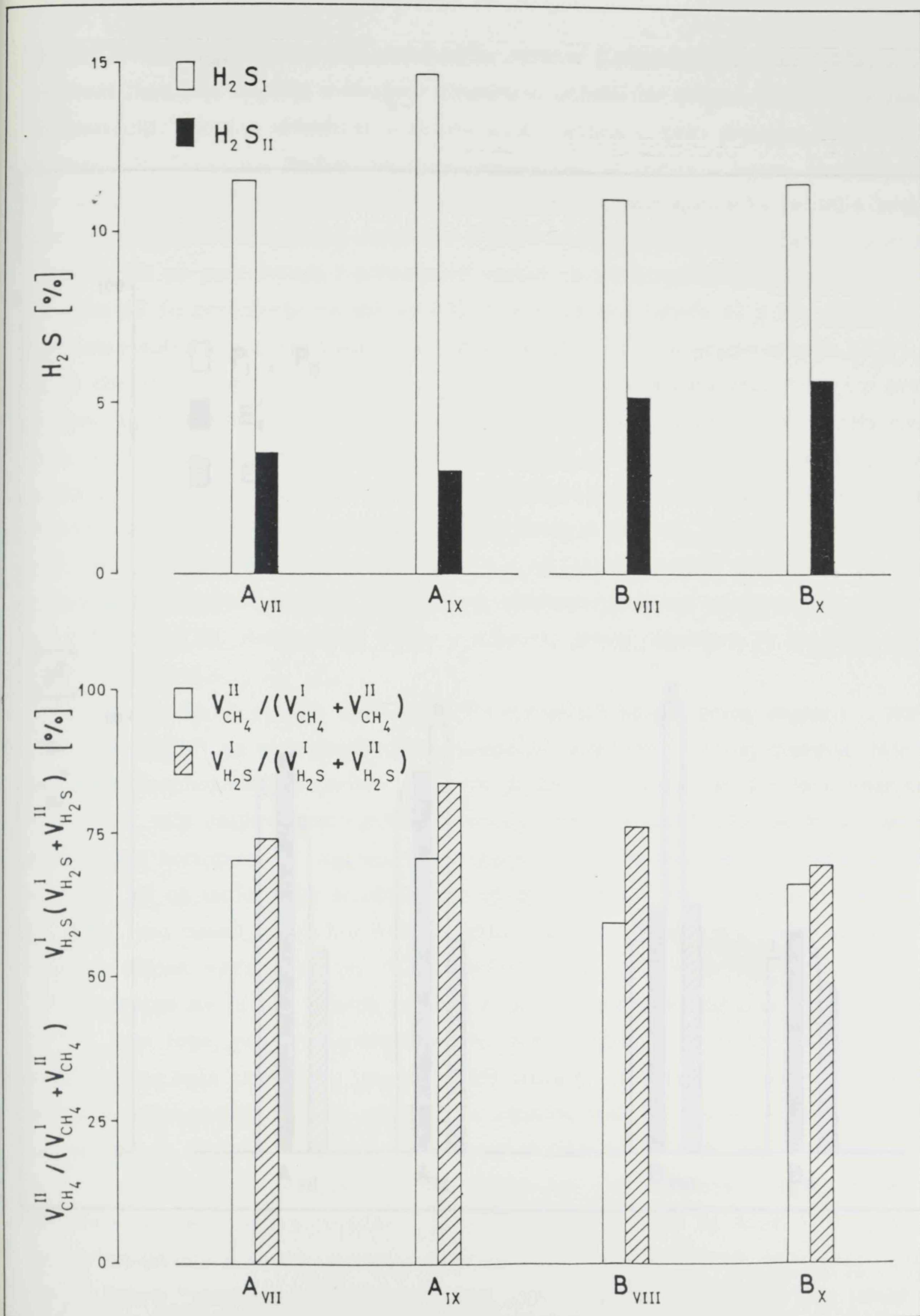
Pokazatelj [g/l]	A_{VII}		B_{VIII}		A_{IX}		B_X	
	I	II	I	II	I	II	I	II
PH	7,23	7,70	6,76	7,80	7,05	7,57	6,70	7,18
Alkalitet, kao $CaCO_3$	14,500	15,400	9,55	12,50	14,200	15,170	7,500	13,070
SM	64,77	43,39	62,31	45,32	64,76	43,12	64,42	54,52
oSM	37,79	23,67	37,47	24,96	38,99	24,66	38,38	29,91
Pepeo	26,98	19,72	24,84	20,36	25,77	18,46	26,04	24,61
HPK	56,890	40,320	43,400	40,650	55,540	39,860	43,600	39,300
IK (kao sirćetna)	17,800	14,790	16,290	13,880	18,170	13,650	6,810	19,600
NH_4	1,730	2,330	-	1,840	-	-	-	-
N	2,050	1,830	-	-	-	-	-	-

Udvostručenje opterećenja i ne izaziva veliko smanjenje uspešnosti prečišćavanja u prvom stepenu produktivnosti samo za 20%, a efikasnosti prečišćavanja za oko 29%. Ono što je važno i ovde istaći, što je u saglasnosti sa rezultatima za metanogenezu, to je povećanje uspešnosti prečišćavanja drugog stepena: iako opterećenje drugog stepena raste efektivno čak za 150%, produktivnost i efikasnost prečišćavanja ne opadaju već rastu za 40% i 8%. Grafički prikaz promene produktivnosti i efikasnosti prečišćavanja dat je na slici 50.

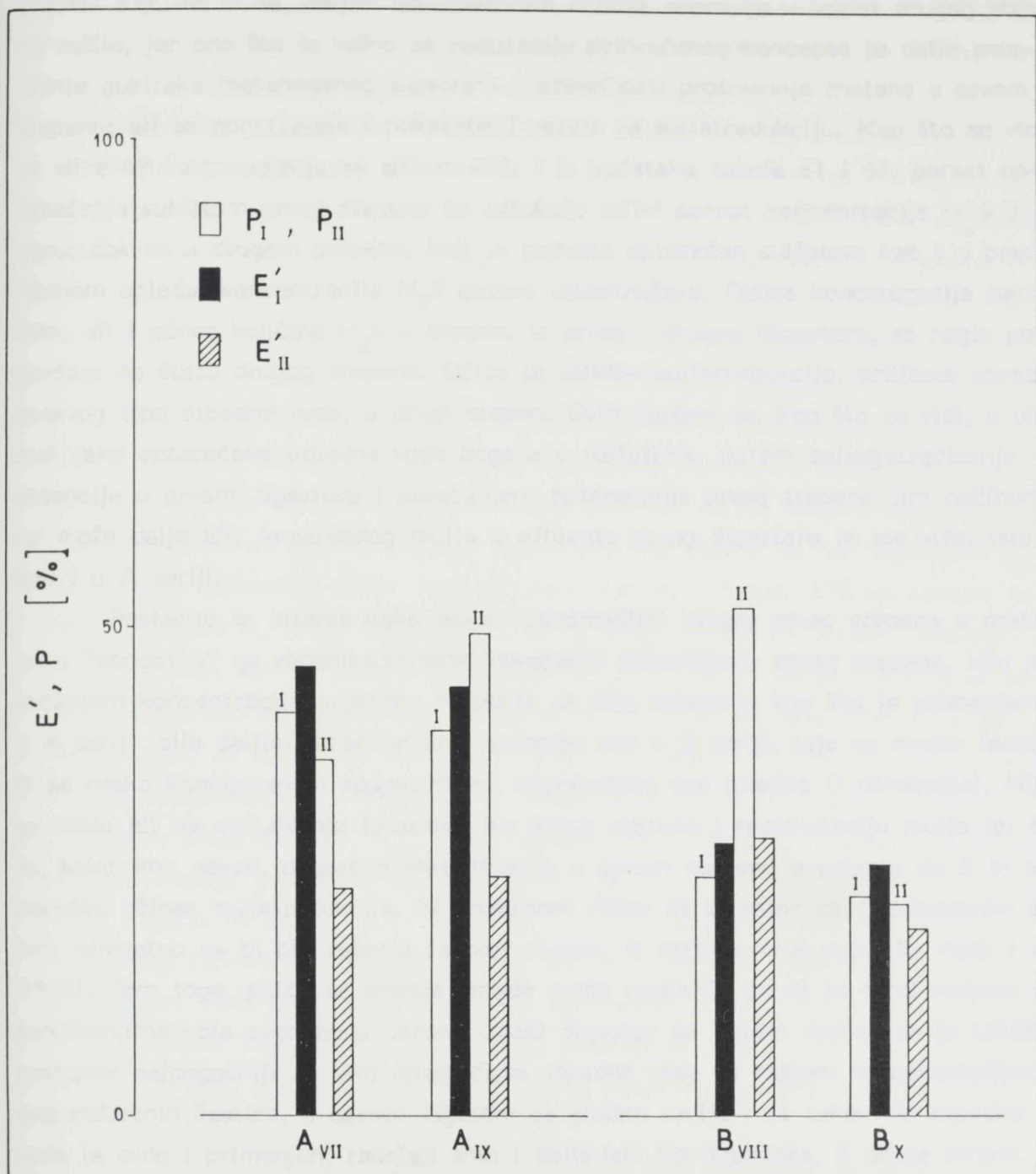
U drugoj fazi serije ogleda B nastavilo se sa daljim povećanjem opterećenja prvog stepena za 40%, ogled B_{VIII} , a da bi se popravili, bolje rečeno da se ne bi pogoršali u zatnijoj meri, parametri metanogeneze, u drugom stepenu se isto vreme zadržavanja, kao u prethodnom ogledu B_{VI} postiglo povećanjem zapremine digestora sa tri na pet litera, čime je odnos retencija sa 1 : 2,86 (u B_{VI}) podignut na 1 : 4 (tabela 61). Time je nominalno opterećenje drugog stepena čak i nešto smanjeno; naravno, efektivno opterećenje je povećano, za 35%. Međutim, pokazalo se da je i to nedovoljno prilikom obrade otpadne vode ove "težine", ove kombinacije velikog organskog opterećenja i velike koncentracije sulfata. Postiže se dalje smanjenje učinka metanizacije u prvom stepenu, što se i hoće; ali i pored povećanog odnosa retencija učinak metanizacije u drugom stepenu pada, što



Slika 48. Produktivnost i efikasnost proizvodnje metana u ogledima A_{VII} , A_{IX} i B_{VIII} , B_X



Slika 49. Koncentracija H₂S u biogasu prvog i drugog stepena, količina H₂S i metana u drugom stepenu prema ukupnoj količini ($V_{H_2S}^I$ i $V_{CH_4}^{II}$) u ogledima A_{VII}, A_{IX} i B_{VIII}, B_X



Slika 50. Produktivnost i efikasnost prečišćavanja u ogledima A_{VII}, A_{IX} i B_{VIII} i B_X

se vidi iz vrednosti efikasnosti proizvodnje metana (uporediti sliku 48 i 45), iz vrednosti količine metana u drugom stepenu u odnosu na ukupni učinak procesa u metanizaciji, kao i u smanjenju koncentracije metana u gasu drugog digestora (tabela 63). To bi se, daljim povećavanjem odnosa retencija u korist drugog stepena rešilo, jer ono što je važno za realizaciju prihvaćenog koncepta je dalje smanjenje gubitaka metanogenog supstrata i efikasnosti proizvodnje metana u prvom stepenu; ali se pogoršavaju i pokazatelji vezani za sulfatredukciju. Kao što se vidi sa slike 49 (u poredjenju sa slikom 47), i iz podataka tabele 61 i 63, porast opterećenja sulfatom prvog stepena ne uzrokuje toliki porast koncentracije H_2S u gasu; dok se u drugom stepenu, koji je jednako opterećen sulfatom kao i u prethodnom ogledu, koncentracija H_2S gotovo udvostručava. Odnos koncentracija naročito, ali i odnos količina H_2S u biogasu iz prvog i drugog digestora, se naglo pogoršava na štetu drugog stepena. Očita je selidba sulfatredukcije, prilikom obrade ovakvog tipa otpadne vode, u drugi stepen. Ovim putem se, kao što se vidi, u obradi jako opterećene otpadne vode bogate u sulfatima, putem daljegskraćivanja retencije u prvom digestoru i povećanjem opterećenja prvog stepena tim načinom, ne može dalje ići. Anaerobnog mulja u efluentu prvog digestora je sve više, isto kao i u A seriji.

Postavilo se pitanje kako dalje "osiromašiti" biogas prvog stepena u metanu a "obogatiti" ga vodoniksulfidom. Povećanje opterećenja prvog stepena, bilo povećanjem koncentracije organske materije uz istu retenciju kao što je primenjeno u A seriji, bilo daljim skraćivanjem retencije kao u B seriji, nije se moglo izvoditi sa ovako koncipiranom aparaturom i digestorima ove izvedbe (i dimenzija). Nije se htelo ići na uključvanje taložnika iza prvog stepena i recirkulaciju mulja jer bi to, kako smo naveli, pospešilo metanizaciju u prvom stepenu a pitanje da li bi se povećao učinak sulfatredukcije. Ni anaerobni filter ili digestor sa fluidizovanim slojem verovatno ne bi bio rešenje za prvi stepen, iz razloga koje sugerišu Yoda i sar. /1987/. Sem toga, pošto se smatra (mada treba naglasiti da se to tvrdi mahom u saopštenjima koja zagovaraju upravo UASB digestor sa slojem mulja) da je UASB postupak najpogodniji za jako opterećene otpadne vode sa malom koncentracijom suspendovanih čestica, a upravo digestor sa slojem mulja i za takav tip otpadne vode je ovde i primenjen, zadržali smo i dalje isti tip digestora. S druge strane, nije se videla alternativa povećanju opterećenja kao načina za dalje smanjenje učinka metanogeneze u prvom stepenu. Izlaz je nadjen u povećavanju relativnog opterećenja. Pojam "relativno opterećenje", koji ovde uvodimo, definišemo kao odnos opterećenja (u apsolutnom iznosu: g oSM/l*d, ili g HPK/l*d) prema radnoj temperaturi digestora. Kako aktivnost anaerobne mikroflore zavisi, kao što se zna, od

temperature; pri čemu je povišena temperatura potrebna upravo metanogenoj, za razliku od acidogene mikroflora (i sulfatredukujućih bakterija), to smo s pravom očekivali da će povećanje relativnog opterećenja umanjiti učinak metanogeneze uz zadržan približno isti relativni učinak sulfatredukcije (relativni ovde u smislu odnosa redukcije sulfata u prvom i drugom stepenu). Istovremeno, pošto se, u apsolutnom iznosu, opterećenje prvog stepena dalje ne povećava, to neće rasti produkcija gasa, sa poznatim posledicama: "prelivanjem" mikroflora prvog u drugi stepen.

Postavilo se pitanje kako realizovati postavku, s obzirom na "konfiguraciju" (kako bi to rekli ljudi naklonjeni računarstvu i kompjuterima) aparature, odnosno aparatura u kojima su vodjene A i B serije ogleda. Da se podsetimo, digestori prvog i drugog stepena bili su smešteni u mikrobiološki termostat sa vodenim omotačem. Snižavanjem radne temperature u termostatu, kako bi se povećalo relativno opterećenje prvog stepena, desiće se isto i sa drugim stepenom; a to se ni u kom slučaju ne želi, pošto u drugom stepenu mora da se favorizuje metanogeneza. Odlučili smo se zato, pre bilo kakvog radikalnog zahvata na aparaturama, da relativno opterećenje prvog stepena povećamo tako što ćemo, umesto predgrejanu na radnu temperaturu od 37°C džibru u prvi digester uvoditi sa temperaturom od 20°C . Kako je zapremina džibre koja se unosi 600 ml, odnosno 43% od korisne zapremine digestora A, i 40% digestora B, to se očekivalo da će u tako "zahladjenom" sloju mulja, dok se ponovo ne zagreje na 37°C , da se odvija pretežno acidogeneza i sulfatredukcija. Temperatura džibre od 20°C je usvojena arbitrarno; jednostavno, nismo se usudili ići na manju početnu temperaturu strahujući od prevelikih temperaturnih šokova mikroflora. U ogledima sa ovako povećanim relativnim opterećenjem prvog stepena, A_{IX} i B_X , povećan je, da bi se predupredio negativan uticaj (očekivanog) povećanog opterećenja drugog stepena, i odnos retencija prvog i drugog stepena na 1:5,14 (A) i 1:4,8 (B). To se postiglo korišćenjem maksimalno raspoložive zapremine digestora drugog stepena (laboratorijskih boca od 5 litara sa tubusom, veće nisu mogle ni stati u termostat; ali se u toku ogleda pokazalo da je prostor koji je preostao do čepa premali za prihat pene koja nastaje tokom vrenja, tako da se u narednim ogledima korisna zapremina morala smanjiti na 5,5 litara).

Rezultati ogleda A_{IX} , dati u tabelama 63, 67 i prikazani na slikama 48, 49 i 50, uglavnom su opravdali očekivanja u pogledu metanizacije, a prevazišli su ih u pogledu učinka sulfatredukcije. Snižena temperatura smanjila je učinak metanizacije u prvom stepenu, doduše samo za 13%, ali dovoljno da se pokaže da to može bi-

ti put daljeg siromašenja biogasa iz prvog digestora. Interesantno je da ni povećanje zapremine digestora drugog stepena za 20% nije bilo dovoljno da kompenzuje promenjenu sliku metanskog vrenja u prvom digestoru, i drugi stepen ne uspeva da u većoj meri razgradi efluent iz prvog stepena, što se lepo vidi i po rezultatima metanizacije i po rezultatima prečišćavanja (treba ovde istaći i verovatni inhibicioni uticaj povećane količine sulfida u efluentu prvog stepena, o čemu detaljnije u narednom poglavlju). Medjutim, bitno se popravio učinak sulfatredukcije u prvom stepenu, i odnos koncentracija i količina H_2S u prvom prema drugom stepenu raste na oko 5 (!!), tako da se čak 83,5% vodoniksulfida (a pri tome, "samo" 29,4% metana) nalazi u biogasu prvog stepena. Očito je, dakle, da je u "zahladjenom" digestoru sulfatredukcija bila uspešnija od metanogeneze. Ovo je do sada najbolji rezultat postignut u A seriji u ostvarivanju koncepta dvostepenog prečišćavanja jako opterećene otpadne vode bogate u sulfatima sa korišćenjem samo biogasa iz drugog stepena kao energanta; u gasu drugog stepena nalazi se 70% raspoloživog metana i samo 20% od ukupne količine vodoniksulfida!

Rezultati oglada B_X (tabele 63 i 67, slike 48, 49, 50) ispunjavaju očekivanja u pogledu metanizacije; ali se relativni učinak sulfatredukcije i dalje pogoršava na štetu drugog stepena. Učinak metanogeneze u prvom stepenu rapidno pada, preko 50%, a samo pogoršana slika metanogeneze i u drugom stepenu umanjuje odnos količine metana iz prvog i drugog digestora; ipak, dobilo se najviše metana iz drugog stepena u odnosu na sve dosadašnje oglede B serije: 66% od ukupne količine metana iz procesa. Da bi trebao daleko veći digestor drugog stepena za obradu efluenta promenjenih karakteristika iz prvog digestora najbolje pokazuju vrednosti kapaciteta i efikasnosti prečišćavanja, uporedjene sa odgovarajućim vrednostima oglada B_{VII} . Efekte značajnog pada učinka metanizacije u prvom stepenu poništava rast količine H_2S u gasu drugog stepena. Sulfatredukcija nastavlja da se "seli" u drugi stepen, koncentracija i količina H_2S u gasu iz drugog digestora i dalje rastu, više nego što rastu u prvom stepenu. Sumarno, rezultat je nezadovoljavajući: od ukupne količine, u biogasu iz drugog stepena je čak 30% vodoniksulfida a ne više od dve trećine (66%) metana. Povećanje relativnog opterećenja prvog stepena uvodjenjem džibre na $20^{\circ}C$ nije poboljšalo učinak sulfatredukcije u dvostepenom procesu; naprotiv, pogoršalo ga je. Definitivno je postalo jasno da u dvostepenoj obradi otpadne vode sa ovakvom kombinacijom organskog zagadjenja i koncentracije sulfata nije moguće dalje povećanje sadržaja vodoniksulfida i smanjenje koncentracije metana u gasu prvog stepena putem povećanja opterećenja.

Rezultati ogleda A_{IX} i B_X bili su osnova za odluku o prestrukturiranju aparature. Ogled A_{IX} je pokazao da snižavanje temperature, makar i privremeno, daje očekivane i željene efekte; a ogled B_X da obrada "najtežeg slučaja" otpadne vode, kombinacije velike koncentracije organskih materija i sulfata, ne daje tražene efekte pri radu sa velikim organskim opterećenjem i opterećenjem sulfatom, prevashodno prvog stepena. Odlučeno je zato da treću, i poslednju fazu, A i B serije, vodimo u bitno promenjenim uslovima: oba digestora prvog stepena smeštena su u jedan mikrobiološki termostat, temperiran na 23°C , a oba digestora drugog stepena su stavljeni u termostat u kome je zadržana dosadašnja "klasična" mezofilna temperatura, 37°C . Da bi se umanjio negativan uticaj koncentrovanijeg efluenta iz prvog stepena (koji neminovno nastaje obradom na znatno nižoj temperaturi) na rad digestora drugog stepena odlučeno je da se (apsolutno) opterećenje smanji pošto relativno opterećenje prvog stepena, zbog znatno snižene temperature, svakako raste. Retencija u prvom digestoru je sa 1,17 produžena na 1,40 dana, čime je opterećenje u ogledu A_{XI} smanjeno za 20%. Kako se zapremina digestora drugog stepena morala smanjiti sa 6 na 5,5 litara, produžena je nešto retencija kako bi opterećenje drugog stepena u ogledu A_{XI} ostalo približno isto u odnosu na prethodni ogled A_{IX} . Rezultati u tabeli 61 pokazuju da je to i postignuto: nominalno opterećenje drugog digestora je manje za 16%, dok je efektivno opterećenje ostalo praktično jednako. Isti postupak primenjen je i u B seriji, u ogledu B_{XII} (u odnosu na B_X), s tim što je opterećenje prvog stepena smanjeno za 35%, a drugog stepena za 15% (čak je i efektivno opterećenje drugog stepena smanjeno za celih 14%). Analiza džibre korišćene u ogledima A_{XI} i B_{XII} data je u tabeli 68, a analiza prevrele džibre u tabeli 69.

Tabela 68. Analiza melasne džibre korišćene u ogledima A_{XI} i B_{XII}

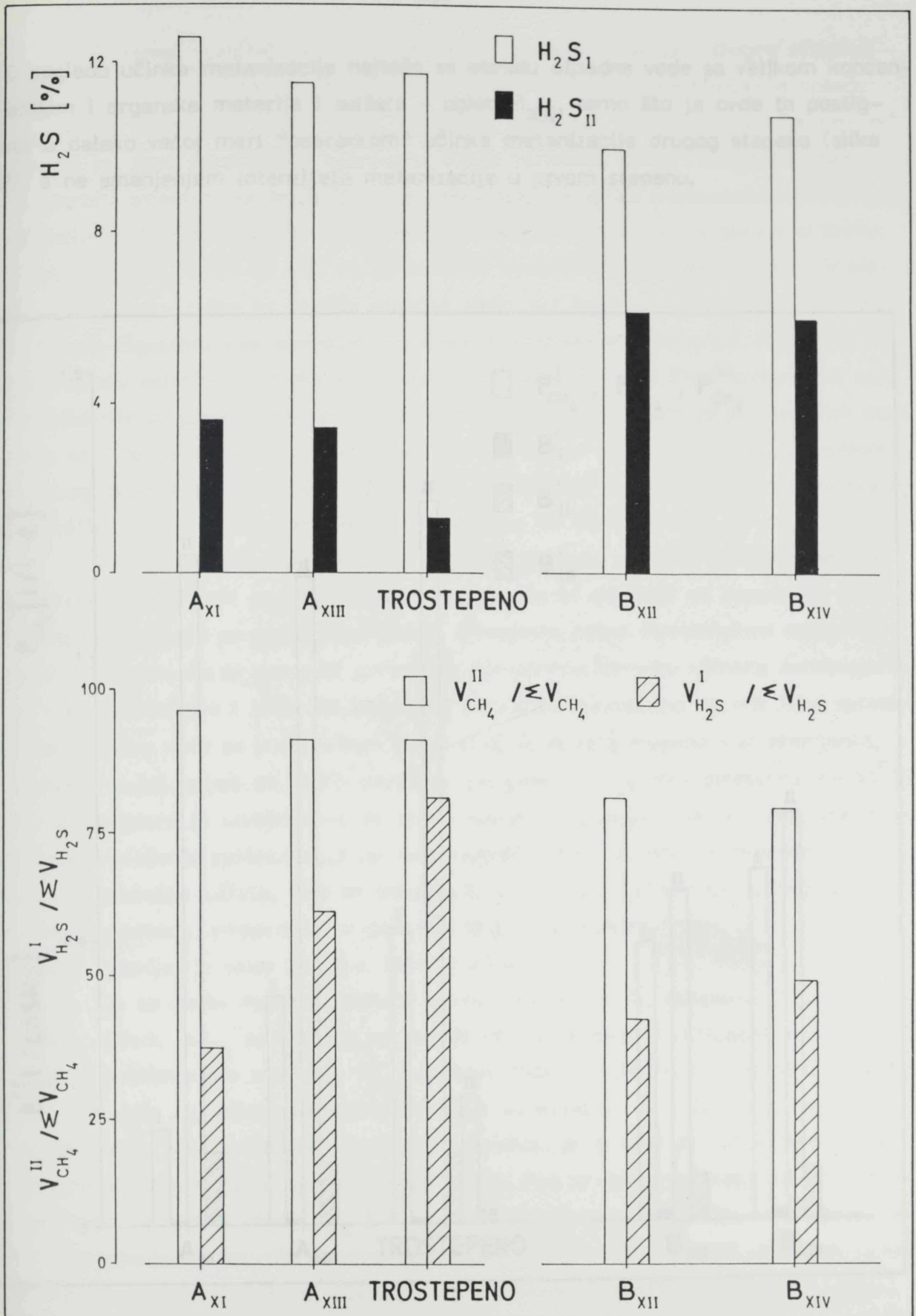
Pokazatelj	Vrednost [g/l]		Pokazatelj	Vrednost [g/l]	
	A_{XI}	B_{XII}		A_{XI}	B_{XII}
SM	92,19	71,47	Alkalitet (kao CaCO_3)	3,11	2,26
oSM	62,14	48,20	N	4,17	3,08
Pepeo	30,05	23,27	NH_3	0,067	0,036
HPK	68,600	51,500	SO_4	2,39	3,28
IK (kao sirćetna)	1,260	1,080	pH	5,40	

Tabela 69. Analiza prevrele džibre iz ogleda A_{XI} i B_{XII}

Pokazatelj [g/l]	A _{XI}		B _{XII}	
	I	II	I	II
pH	6,25	7,30	6,38	7,02
Alkalitet (kao CaCO ₃)	7,500	13,400	7,050	12,950
SM	74,92	58,79	61,45	48,91
oSM	46,07	29,89	37,79	26,63
Pepeo	28,85	28,90	23,66	22,28
HPK	59,380	41,800	46,400	38,400
IK (kao sirćetna)	13,070	22,930	12,940	18,340
NH ₄	0,750	2,980	0,900	2,430
N	-	-	2,600	2,090

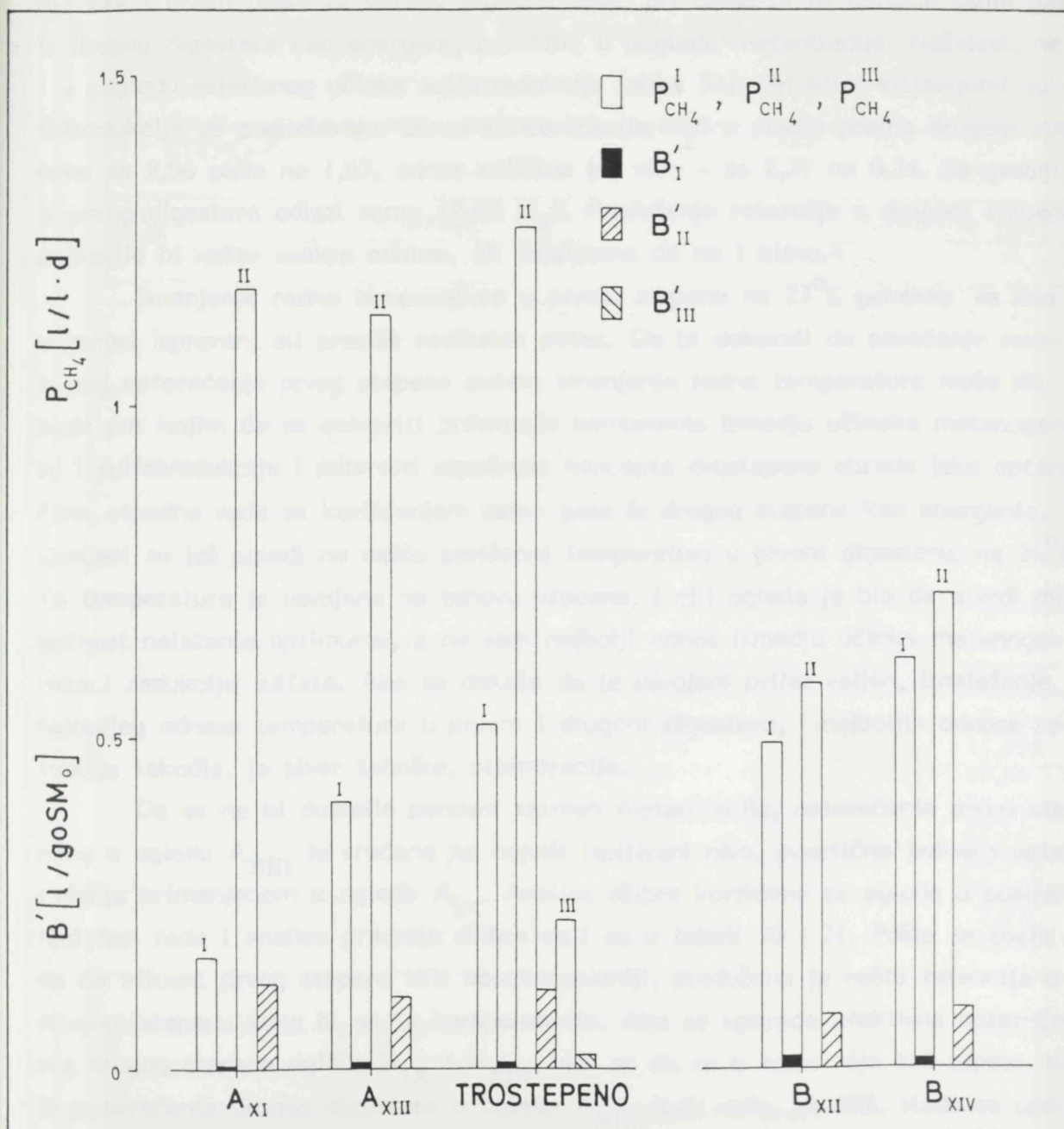
Rezultati za količinu i kvalitet biogasa, tabela 63, pokazuju da je smanjenje radne temperature u prvom digestoru na 23^oC imalo izvanredno povoljne posledice na menjanje odnosa učinka metanogeneze uprvom prema drugom stepenu u okviru ogleda A_{XI} (upoređeno sa podacima ogleda A_{IX}), zahvaljujući u najvećoj meri upravo dramatičnom smanjenju učinka metanizacije u prvom stepenu. Tako je ukupna količina gasa iz prvog digestora opala za 79%, a zahvaljujući smanjenju koncentracije metana, količina metana je 10 puta (!) manja; iako je, rekli smo, opterećenje smanjeno za samo 20% (zbog radikalnog sniženja temperature relativno opterećenje je, naravno, povećano). To se dobro vidi i na slici 51, kada se nivo produktivnosti i efikasnosti proizvodnje metana uporedi sa odgovarajućim u ogledu A_{IX}-slika 48. Sa biogasom prvog stepena ne odlazi ni 4% od ukupne količine metana, 96,2% metana je u gasu drugog stepena, a produženjem retencije drugog stepena taj odnos se može još povećati. Zaista izvanredan rezultat! Ostvarila se dvofazna metanizacija. Koncept dvostepenog rada sa korišćenjem samo biogasa iz drugog stepena kao energanta se potvrdio. Medjutim (stalno se u prečišćavanju jako opterećenih otpadnih voda, pogotovo ove bogate u sulfatima, ponavlja to "medjutim"), relativni učinak sulfatredukcije u ovako koncipiranoj dvostepenoj obradi nije ni izdaleka tako povoljan. Koncentracija H₂S u gasu prvog digestora opada, a u gasu iz drugog digestora raste, mada ne u tolikoj meri da previše pokvari odnos koncentracija: sa vrlo visokih 4,86 (A_{IX}) taj odnos je još uvek visokih 3,34 u korist prvog stepena. Samo što se izvanredno veliko smanjenje količine biogasa iz prvog digestora u slučaju sulfatredukcije pokazuje kao ozbiljan nedostatak: odnos količina H₂S sa izvanrednih 5,06 pada na svega 0,60; od ukupne količine vodoniksulfida se u gasu prvog stepena nalazi sada samo 37,5% (prema 83,5% u prethodnom slučaju), a to je posledica male količine gasa iz prvog digestora.

Ovako koncipiran proces, sa prvim stepenom na 23^oC daje slične rezultate



Slika 51. Koncentracija vodoniksulfida u prvom i drugom stepenu, i odnos količina H_2S i metana u drugom stepenu prema ukupnoj količini (Σ), u ogledima A_{XI} , A_{XIII} i B_{XII} i B_{XIV} i TROSTEPENO

i u pogledu učinka metanizacije najteže za obradu otpadne vode sa velikom koncentracijom i organske materije i sulfata - ogled B_{XII}, samo što je ovde to postignuto u daleko većoj meri "popravkom" učinka metanizacije drugog stepena (slika 52), a ne smanjenjem intenziteta metanizacije u prvom stepenu.



Slika 52. Produktivnost i efikasnost proizvodnje metana u ogledima A_{XI}, A_{XIII}, B_{XII} i B_{XIV} i TROSTEPENO

Sumarno, rezultat je da je čak 81,3% metana u biogasu drugog stepena; što u odnosu na dosadašnje rezultate u B seriji (najviše je postignuto u ogledu B_X - 66%) predstavlja veoma velik, ogroman, napredak. Pogotovo kada se ima u vidu da je, zbog ograničenja aparature, odnos retencija prvog i drugog stepena morao biti smanjen, sa 1:4,8 (B_X) na samo 1:3,7, i da bi odgovarajuće produženje retencije u drugom stepenu još popravilo relativni učinak metanogeneze u korist drugog stepena. Može se reći da se koncept dvostepenog anaerobnog prečišćavanja čak i ovako teške za obradu otpadne vode, pri čemu bi se koristio samo gas iz drugog digestora kao energant, potvrdio, u pogledu metanizacije. Nažalost, ne i u pogledu relativnog učinka sulfatredukcije (slika 51). Svi bitni kriterijumi sulfatredukcije se pogoršavaju: odnos koncentracija H_2S u prvom prema drugom stepenu sa 2,06 pada na 1,63, odnos količina još više - sa 2,31 na 0,74. Sa gasom iz prvog digestora odlazi samo 42,6% H_2S . Produženje retencije u drugom stepenu popravilo bi nešto ovakve odnose, ali smatramo da ne i bitno.

Smanjenje radne temperature u prvom stepenu na $23^{\circ}C$ pokazao se kao u osnovi ispravan, ali previše radikalna potez. Da bi dokazali da povećanje relativnog opterećenja prvog stepena putem smanjenja radne temperature može da bude put kojim će se ostvariti prihvatljiv kompromis između učinaka metanogeneze i sulfatredukcije i potvrditi uspešnost koncepta dvostepene obrade jako opterećene otpadne vode sa korišćenjem samo gasa iz drugog stepena kao energanta, izvedeni su još ogledi na nešto povišenoj temperaturi u prvom digestoru, na $26^{\circ}C$. Ta temperatura je usvojena na osnovu procene, i cilj ogleda je bio da utvrdi mogućnost nalaženja optimuma, a ne sam najbolji odnos između učinka metanogeneze i redukcije sulfata. Ako se dokaže da je usvojeni prilaz valjan, iznalaženje najboljeg odnosa temperatura u prvom i drugom digestoru, i najboljih odnosa retencija takodje, je stvar tehnike, otpimizacije.

Da se ne bi dozvolio ponovni razmah metanizacije, opterećenje prvog stepena u ogledu A_{XIII} je vraćeno na najviši ispitivani nivo, praktično jednako opterećenju primenjenom u ogledu A_{IX} . Analize džibre korišćene za ogled u poslednjoj fazi rada i analize prevrele džibre dati su u tabeli 70 i 71. Pošto se znalo da će efluent prvog stepena biti koncentrovaniiji, produžena je nešto retencija u drugom stepenu kako bi se to kompenzovalo. Ako se uporede efektivna opterećenja drugog stepena ogleda A_{IX} i A_{XIII} , vidi se da se u tome nije baš uspelo, da je opterećenje drugog digestora u ogledu A_{XIII} ipak veće, za 18%. Kada se uporede rezultati metanizacije sa učinkom metanizacije u ogledima A_{IX} i A_{XI} , kao i odgovarajući učinci sulfatredukcije, može se reći da je nameravano u dobroj meri i postignuto. Zadržan je dobar odnos količina metana u prvom i drugom stepenu.

nu, 91% metana je u gasu iz drugog digestora; a istovremeno je popravljen odnos učinaka sulfatredukcije, zadržan je praktično isti odnos koncentracija H_2S , a odnos količina vodoniksulfida, u ogledu A_{XIII} izrazito na štetu drugog stepena, je popravljen tako da sada sa gasom iz prvog digestora odlazi 61,3% od ukupnog H_2S .

Opterećenje prvog stepena u ogledu B_{XIV} je takodje, da bi se predupredila intenzivnija metanizacija, vraćeno na nivo ogleda B_X , a opterećenje drugog stepena je za nijansu smanjeno. Odnos učinaka metanogeneze je zadržan na visokom nivou: 79,4% od ukupne količine metana (81,3% u B_{XII}), ali odnos učinaka sulfatredukcije nije bitno popravljen, jedva polovina H_2S se odstranjuje sa gasom iz prvog digestora.

Tabela 70. Analiza melasne džibre korišćene u ogledima A_{XIII} i B_{XIV} i TRO-STEPENO

Pokazatelj	Vrednost [g/l]		Pokazatelj	Vrednost [g/l]	
	A_{XIII}	B_{XIV}		A_{XIII}	B_{XIV}
SM	95,52	71,28	Alkalitet (kao $CaCO_3$)	3,30	2,25
oSM	66,03	48,19	NH_3	0,047	0,049
Pepeo	24,49	23,09	SO_4	2,39	3,28
HPK	69,800	51,700	pH	5,42	
IK (kao sirćetna)	1,38	1,040			

Tabela 71. Analiza prevrele džibre iz ogleda A_{XIII} i B_{XIV}

Pokazatelj [g/l]	A_{XIII}		B_{XIV}	
	I	II	I	II
PH	6,43	7,10	6,30	7,15
Alkalitet (kao $CaCO_3$)	10,450	16,150	7,250	11,950
SM	74,72	58,68	79,64	49,24
oSM	48,02	32,68	36,68	27,12
Pepeo	26,70	26,00	22,96	22,12
HPK	62,000	42,400	46,200	39,200
IK (kao sirćetna)	16,970	24,130	12,450	20,400
NH_4	1,420	2,750	0,950	2,450
N	3,130	2,100	2,640	1,950

Očito je, dakle, da je sasvim ostvarljiva optimizacija odnosno da je moguće uspešno obraditi jako opterećenu otpadnu vodu sa relativno velikom koncentracijom sulfata (preko 2 g sulfata po litru) u dvostepenom procesu i pri tom postići sasvim zadovoljavajuće razdvajanje sulfatredukcije (pretežno u prvom stepenu) i metanogeneze (pretežno u drugom stepenu); i da se, bez velikih gubitaka u meta-

nu, može koristiti kao energant samo biogas iz drugog stepena, a da uklanjanje preostalog H_2S iz tog stepena predstavlja i u tehničkom i u ekonomskom pogledu manji problem od prečišćavanja celokupnog biogasa, dobijenog bilo jednostepenim bilo dvostepenim procesom sa zajedničkim korišćenjem biogasa iz oba stepena. S druge strane, ovako koncipiran dvostepeni proces prečišćavanja, jako opterećene otpadne vode sa velikom koncentracijom sulfata (preko 3 g/l) teško da se može optimizovati na zadovoljavajući način; po svoj prilici da se relativno uspešno razdvajanje sulfatredukcije od metanogeneze može postići samo uz prilične gubitke u metanu sa gasom iz prvog stepena.

Ogledi obe serije jasno potvrđuju da su primenjeni odnosi retencija prvog i drugog stepena, čak i kad su iznosili i nešto preko 1:5, premali u slučaju obrade otpadnih voda sa velikim organskim opterećenjem i bogatih u sulfatima. Zbog broja oglada koji su izvedeni (u radu su dati rezultati 14 oglada obe serije, izvedeno ih je 20), a napomenuli smo da je napajanje izvodjeno ručno i da je to radio samo jedan čovek, kao i zbog ograničenja aparature (veći digester drugog stepena nije ni mogao stati u termostat), nije se moglo ići na bitno veći odnos retencija u prvom i drugom stepenu. Zbog toga smo, na kraju, izveli ogled sa trostepenim radom, kojeg zapravo treba posmatrati kao "produženi" dvostepeni postupak.

TROSTEPENO. Taj poslednji ogled, nazvan "trostepeno", izveden je u improvizovanoj aparaturi. Ovde se trostepeno stavlja pod navodnike i govori o improvizovanoj aparaturi da bi se naglasilo da se ne radi o pravom trostepenom procesu, već kako smo naveli o "produženom" dvostepenom, a da istovremeno taj dodati stepen dvostepenoj aparaturi ipak ima (i logično je da ima) i karakteristike trećeg stepena, što se dobro vidi na osnovu koncentracije metana. Pravi trostepeni proces podrazumevao bi dugotrajnu adaptaciju mikroflora u trećem stepenu. Mi smo improvizovali trostepeni rad tako što smo digesterima A aparature pridodali digester drugog stepena B aparature. Temperatura u prvom stepenu je zadržana na $26^{\circ}C$, a u drugom i trećem na $37^{\circ}C$. Odnos retencija prvog prema drugom i trećem stepenu, posmatranim zajedno (II+III), iznosio je 1:10,7. Ti i ostali podaci o uslovima trostepenog rada i količini i kvalitetu biogasa dobijenim takvim radom dati su u tabeli 72.

Odlučili smo se, dakle, na nastavak A serije, za obradu jako zagadjene otpadne vode sa čak 66 g oSM/l (95 g SM/l) i preko 2 g sulfata/l, s obzirom da je koncept dvostepene obrade, sa korišćenjem biogasa samo iz drugog stepena kao energanta, otpadne vode tog tipa, te "težine" dao dobre rezultate i u pogledu metanizacije i u pogledu sulfatredukcije.

Tabela 72. TROSTEPENO. Uslovi izvodjenja ogljeda. Količina i kvalitet biogasa

Pokazatelj	Vrednost	Pokazatelj	Vrednost
Temp. u I stepenu, °C	26	$V_{CH_4}^I$ [l/d]	0,728
Temp. u II i III stepenu, °C	37	$V_{CH_4}^{II}$ [l/d]	6,34
Koncentracija organskog zagadjenja, [g oSM/l]	66,03	$V_{CH_4}^{III}$ [l/d]	1,11
Koncentracija sulfata, gSO ₄ /l	2,39	$V_{CH_4}^I / V_{CH_4}^{I+II+III}$ [l/d]	8,9
Zapremina II i III stepena, l	5+5	CH_4^I %	13,0
θ_I [dan]	1,7	CH_4^{II} %	61,0
θ_{II} [dan]	6,25	CH_4^{III} %	74,6
θ_{III} [dan]	6,25	CH_4^{II+III} %	62,7
$\theta_{I+II+III}$ [dan]	13,67	CH_4^{Σ} %	46,8
$\theta_I : \theta_{II+III}$	1:10,7	H ₂ S _I %	11,76
HO _I [l/i·d]	0,86	H ₂ S _{II} %	1,30
HO _{II} [l/l·d]	0,16	H ₂ S _{III} %	11,76
HO _{III} [l/i·d]	0,16	H ₂ S _{II+III} %	1,42
HO _{I+II+III} [l/l·d]	0,088	H ₂ S _{II/I} %	11,1
ZO _I ' [g oSMo/l d]	56,597	H ₂ S _{I/II} %	9,05
ZO _{II+III} ' [g oSMo/l d]	5,282	VH ₂ S _{II/I} %	20,5
ZO _{I+II+III} ' [g oSMo/l d]	5,792	VH ₂ S _{I/II} %	4,87
V _I [l/d]	5,6	$V_{H_2S}^I / V_{H_2S}^{I+II+III}$ %	0,80
V _{II} [l/d]	10,4		
V _{III} [l/d]	1,5		
V _{II+III} [l/d]	11,9		

Drugo značajno poboljšanje (sem "produženja" retencije drugog stepena na II+III), usmereno na popravak relativnog učinka sulfatredukcije, bilo je produvanje efluenta prvog stepena sa CO₂ u trajanju od 10 minuta pre unošenja u drugi digester. Ideja je poznata (korišćena i u ANAMET postupku /Särner, 1986/ u cilju uklanjanja H₂S iz biogasa; produvava se digestorska tečnost sa prethodno prečišćenim biogasom (iz koga je vodoniksulfid uklonjen), a cilj je bio da se potvrdi da je deo H₂S u gasu drugog stepena "prenet" efluentom prvog stepena, tj. da ne potiče sav od redukcije sulfata u drugom stepenu.

Rezultati trostepenog, tj. "produženog" dvostepenog rada, dati su u tabeli 72, (analiziran je samo gas), a relativni učinak metanizacije i sulfatredukcije je prikazan na slici 51. Stripping H₂S iz efluenta prvog digestora sa CO₂, dao je iz-

vanredan rezultat: koncentracija H_2S u biogasu drugog stepena, je svega 1,3%, u odnosu na A_{XIII} to je smanjenje od 62% (!) odnosno koncentracija je 2,6 puta manja. Ne treba ništa da zbunjuje koncentracija H_2S u biogasu trećeg stepena, koja je znatno viša od one u drugom stepenu; to je pridodati drugi digester odmah nakon oglada B_{XIV} tokom kojega je davao 6% H_2S , i to je očiti razlog. Učinak metanizacije trećeg stepena na prvi pogled možda malo razočarava, samo 18% metana u odnosu na isti toliki drugi stepen. Ne treba zaboraviti pri tome dve stvari: (1) treći stepen dobija daleko manje "hrane", (2) a ta hrana je najmanje razgradljiv deo supstrata za čiju uspešniju razgradnju bi tek trebalo adaptirati i mikrofloru ovog stepena. Ako bi se umesto drugog i trećeg digestora pretpostavio jedan digester drugog stepena odgovarajuće retencije (zapremine) i u gasu iz takvog drugog stepena samo 62% metana, i 1,3% H_2S , dobio bi se dvostepeni proces izvanrednih karakteristika: u biogasu iz prvog stepena nalazilo bi se samo 8,9% metana a čak 81% vodoniksulfida, a u biogasu ovakvog drugog stepena čak 91% metana i samo petina, 19%, od ukupne količine vodoniksulfida! Drugim rečima, koncept anaerobnog dvostepenog prečišćavanja sa razdvojenim korišćenjem biogasa i korišćenjem samo gasa iz drugog stepena kao energanta potvrdio se u potpunosti i u obradi jako opterećene otpadne vode sa relativno visokom koncentracijom sulfata. Postignut je, praktično, sa aspekta metanizacije, dvofazni rad: kao i situiranje najvećeg dela redukcije sulfata u prvi stepen. Pri tome se pokazalo da je stripping gasovitog vodoniksulfida rastvorenog u efluentu prvog stepena neophodan zahvat, kako bi biogas iz drugog stepena sadržavao što manje H_2S . Dalje poboljšanje karakteristika drugog stepena moglo bi se zasnivati i na načinu na koji su Dezham i sar. /1988/ smanjili koncentraciju H_2S u industrijskom digesteru, dodavanjem $FeCl_2$ čime je smanjena koncentracija rastvorenih sulfida. Na primer, nakon stripping-a efluenta prvog stepena da se u napojni vod drugog stepena doda $FeCl_2$ čime bi se smanjila i koncentracija H_2S u biogasu drugog stepena i inhibicija metanogeneze. Obavezno bi tome trebalo dodati i degasifikaciju efluenta drugog stepena jer je u njemu rastvoren znatan deo metana (u ogledima Yoda-e i sar. /1987/, to iznosi 26%!).

Treći stepen, odnosno trostepeni proces, sa aspekta metanizacije i sulfatredukcije nije potreban; nešto bolje ukupne karakteristike, koje bi se bez sumnje dobile, ne bi opravdale značajno usložnjavanje koje prelazak sa dvostepenog na trostepeni rad svakako predstavlja, sa poznatim posledicama po obim i složenost kontrole procesa, i veličinu investicionih i operativnih troškova. Sa aspekta prečišćavanja, pošto se radi o otpadnim vodama sa veoma velikim i obično heterogenim po razgradljivosti organskim opterećenjem, treći stepen bi mogao biti potreban; u njemu bi se uklanjale najteže razgradljive organske materije. Za to bi, verovatno, bio

najpogodniji anaerobni filter sa aktivnim ugljem kao nosačem: na aktivnom uglju bi se adsorbovale teško razgradljive organske materije koju bi razgradjivala takođe adsorbovana anaerobna mikroflora, i tako "regenerisala" adsorbent. Konačan sud o trećem stepenu bi, dakako, bio kompromis između zahteva o stepenu prečišćenosti otpadne vode i ekonomike takvog procesa.

Rezultate ovakvog načina "rešavanja" problema sulfatredukcije prilikom prečišćavanja otpadne vode bogate u sulfatima u dvostepenom procesu mogli smo da poredimo samo sa radom Goslich-a i Schneider-a /1987/, iz jednostavnog razloga što, u dostupnoj literaturi (to ovde opet ističemo: problematika anaerobnog biološkog prečišćavanja je rasuta po časopisima čak veoma različitih profila i - opet "koliko znamo" - nema svoj časopis, a kompjuterske banke podataka specijalizovane za problematiku anaerobnog prečišćavanja i proizvodnju biogasa, kojih ima po Zapadnoj Evropi, u ovom momentu nam nisu dostupne), nismo naišli više ni najedan rad koji bi problematiku sulfatredukcije rešavao na, u principu, isti način. Samo do još jednog rada koji ovaj problem rešava na principijelno isti način došli smo upravo u vreme pisanja ovog dela razmatranja. To je poster Reis-a i sar. /oktobar 1989/, sa rezultatima dvofazne obrade sintetičke otpadne vode sa 6 g, i melasne džibre sa oko 4,6 g sulfata po litru. Poredjenje naših rezultata se, međutim, praktično ne može izvesti jer na posteru Reis-a i sar. nedostaju mnogi važni podaci. Navodno, postignuto je potpuno uklanjanje sulfata u prvoj, acidogennoj fazi. Po nama, s obzirom na koncentraciju sulfata u otpadnoj vodi koju su obradivali, i na inhibiciju sulfatredukcije nastalim sulfidom do koje sigurno dolazi (i sami je navode kao mogućnost), rezultati Reis-a i sar. su previše dobri. Vreme će pokazati.

Goslich i Schneider /1987/ su problemu anaerobnog prečišćavanja melasne džibre, sa 71 g HPK i 5 g sulfata po litru, prišli prvo tako što su prihvatili, upravo zbog očekivane inhibicije vodoniksulfidom, da obraduju razradjenu melasnu džibru u kojoj koncentracija sulfata neće značajnije prelaziti 2 g/l. Nakon nezadovoljavajućih rezultata sa jednostepenim procesom, na osnovu čega su zaključili da se melasna džibra i ne može efikasno prečistiti jednostepeno (dobijali su 2,4-6% H_2S u biogasu), i neuspele selektivne inhibicije sulfatredukujućih bakterija, odlučili su da sulfatredukciju odvoje od metanogeneze u dvostepenom postupku. Osnovna ideja je bila istovetna sa našom (bolje rečeno naša sa njihovom, jer su rezultati naših ogleada datirani nakon saopštenja Goslich-a i Schneider-a /Die Branntweinwirtschaft, februar 1987/, a to je dvostepena obrada sa pokušajem situiranja sulfatredukcije u prvom i metanizacije u drugom stepenu. Uostalom, počevši od te-

žine" obradjene otpadne vode, tipa digestora, veličine opterećenja, i načina ostvarivanja osnovne ideje, postoje značajne razlike. Mi smo obradjivali vodu daleko veće koncentracije i organskog zagadjenja i sulfata: 69,8 g HPK/l i 2,39 g SO₄/l (A) i 51,7 g HPK/l i 3,28 g SO₄/l (B), naspram 25 g HPK/l i 1,6 g SO₄/l Goslich-a i Schneider-a. Primenjena opterećenja su takodje bila veća: u prvom stepenu (A_{XIII}) 2,5 puta (!), 59,8 prema 24 g HPK/l; u drugom stepenu 2,8 puta (!!), 11,7 prema 4,0 g HPK/l; a u B seriji (B_{XIV}): u prvom stepenu 1,7 puta i u drugom stepenu 2,1 puta. Opterećenja sulfatom su takodje značajno veća u našim ogledima. Kada se to ima u vidu, i kada se porede rezultati u razdvajanju sulfatredukcije u prvom i drugom stepenu i koncentracija H₂S u biogasu drugog stepena koje su postigli Goslich i Schneider: H₂S I:II = 6,1:1; H₂S u drugom stepenu 0,4%, 0,7%, 0,9%, 1,1% (i 1,4% pri radu po Kontakt-postupku, ostali rezultati su postignuti sa različitim izvedbama anaerobnog filtra), sa najboljim rezultatima ostvarenim prevashodno u A seriji, može se reći da je dobijeno približno isto razdvajanje sulfatredukcije u prvom i drugom stepenu. Ova konstatacija važi, naravno, za otpadnu vodu korišćenu u A seriji oglada. Otpadna voda sa preko 3 g sulfata/l nije se sa uspehom mogla obraditi u ovako izvedenom dvostepenom procesu. O tome detaljnije u narednom poglavlju. Treba još samo dodati da se u našem radu suzbijanju metanizacije u prvom stepenu prišlo na principijelno drugi način, čime je sačuvan biogas iz prvog stepena.

ZAKLJUČNA RAZMATRANJA. Razmatranja rezultata provedenih 15 ogleda dvostepenog anaerobnog prečišćavanja jako opterećenih otpadnih voda bogatih u sulfatima, reprezentovanih melasnom džibrom različitih koncentracija organske materije i sulfata, mogu se sumirati u nekoliko tačaka.

(1) Za ocenu uspešnosti ostvarivanja koncepta dvostepene anaerobne obrade, sa razdvojenim korišćenjem biogasa i korišćenjem samo biogasa drugog stepena, u prečišćavanju jako opterećenih otpadnih voda bogatih u sulfatima; odnosno, za ocenu uspešnosti situiranja sulfatredukcije (pretežno) u prvom stepenu, formulisana su tri kriterijuma: (1) Procentualni odnos koncentracije (i procentualni odnos količine) H₂S u drugom stepenu prema prvom stepenu. (2) Odnos koncentracije (i odnos količine) H₂S u prvom prema drugom stepenu, tj. koliko je puta veća koncentracija (količina) H₂S u prvom u odnosu na drugi stepen, i (3) Procentualni odnos količine H₂S u drugom stepenu prema celokupnoj količini H₂S u biogasu oba stepena. Za ocenu uspešnosti situiranja metanizacije (pretežno) u drugom stepenu služe kriterijumi definisani u prethodnim razmatranjima: Specifični utrošak

supstrata u prvom stepenu, Odnos efikasnosti proizvodnje metana u drugom stepenu i ukupne efikasnosti; a naročito: Odnos količine metana proizvedenog u prvom stepenu i ukupne količine metana, i Koncentracija metana u biogasu drugog stepena.

Pokazalo se da se uspešnost ostvarivanja postavljenog cilja "selidbe" sulfatredukcije što više u prvi a metanizacije što više u drugi stepen, jednostavno može pratiti i ocenjivati preko promene vrednosti postavljenih kriterijuma, čime je u velikoj meri objektivizovana interpretacija rezultata oglada.

(II) Povećanje opterećenja, pogotovo prvog stepena, i povećana koncentracija sulfata u otpadnoj vodi, dovode do povećanja količine H_2S u biogasu drugog stepena.

(III) Nije se u potpunosti uspelo da se, samo porastom opterećenja, u prvom stepenu dovoljno smanji učinak metanogeneze, pošto je dolazilo i do smanjenja relativnog učinka sulfatredukcije (pogoršanja odnosa koncentracija i količina H_2S prvog i drugog stepena, definisanih preko formulisanih kriterijuma) u prvom stepenu. Ograničavajući faktor predstavljala je izvedba (a delom, sigurno, i dimenzije) digestora prvog stepena: u digestoru sa slojem mulja (tzv. UASB tip digestora) intenzivno vrenje i velika produkcija biogasa, koji se javljaju kao posledica velikog opterećenja, dovode do ekspanovanja i fluidizovanja, sloja anaerobnog aktivnog mulja i njegovog povećanog iznošenja sa efluentom i prenošenja u drugi stepen. To dovodi do (1) pada efikasnosti mikroflora prvog stepena, u metanizaciji ali po svoj prilici i u sulfatredukciji, (2) "prelivanja" sulfatredukujuće mikroflora iz prvog u drugi stepen, i (3) prelaska dela sulfata u drugi stepen; a sve zajedno dovodilo je do povećanja količine H_2S u gasu iz drugog stepena.

(IV) Pošto se nije videla alternativa povećanju opterećenja kao načinu daljeg smanjenja učinka metanogeneze u prvom stepenu primenjeno je originalno rešenje, primereno digestoru sa slojem mulja: povećanje relativnog opterećenja, koje se sastojalo u smanjenju radne temperature u digestoru prvog stepena uz zadržavanje dostignutog nivoa (ili uz smanjenje) opterećenja, tj. količine organske materije unete u digestor po jedinici zapremine na dan. Pojam relativnog opterećenja definisali smo, dakle, kao odnos opterećenja (u apsolutnom iznosu: $g\ oSM/l \times d$ ili $g\ HPK/l \times d$) prema radnoj temperaturi digestora. Relativno opterećenje smo zasnovali na činjenici da je povišena temperatura potrebna metanogenima, za razliku od acidogene i mikroflora sulfatredukcije, zbog poznate razlike u brzini njihovih metabolizama. Postavka je bila da će povećanje reltivnog opterećenja umanjiti učinak sulfatredukcije, odnosno poboljšati relativni učinak sulfatredukcije (relativni

u smislu odnosa redukcije sulfata u prvom i drugom stepenu), a da će se istovremeno, zbog smanjenja intenziteta nastajanja biogasa, umanjiti i "prelivanje" mikroflora prvog u drugi stepen.

Povećanje relativnog opterećenja prvog stepena ostvareno je prvo predgrevanjem otpadne vode samo do 20°C a zadržavanju radne temperature digestora na 37°C, a zatim vodjenjem procesa u prvom stepenu na 23°C i na 26°C.

(V) Obradivane su dve otpadne vode bogate u sulfatima. Rekonstitucijom uparene melasne džibre sa destilovanom vodom i dodatkom sulfata, kao Na₂SO₄, "napravljene" su dve kombinacije - dve jako opterećene otpadne vode različite "težine" u pogledu pogodnosti za prečišćavanje: (1) otpadna voda sa veoma velikom koncentracijom suve i organske materije (oko 9,5% SM i oko 6,5% oSM) i relativno velikom koncentracijom sulfata (2,4 g/l), koja je obradjivana u A seriji; i (2) otpadna voda sa velikom koncentracijom suve i organske materije (oko 7% SM i oko 5% oSM) i velikom koncentracijom sulfata (3,3 g/l), koja je obradjivana u B seriji. Tako su dobijeni reprezentivi jako opterećeni otpadnih voda bogatih u sulfatima, po "težini" obrade svakako u vrhu ili na samom vrhu "palette" otpadnih (pretežno industrijskih) voda ovog tipa.

(VI) Rezultati su pokazali da može uspešno da se obradi veoma opterećena otpadna voda sa relativno velikom koncentracijom sulfata (preko 2 g/l) u ovako koncipiranom dvostepenom procesu anaerobnog prečišćavanja uz sasvim zadovoljavajuće razdvajanje sulfatredukcije (pretežno u prvom stepenu) i metanogeneze (pretežno u drugom stepenu; i da se, bez velikih gubitaka u metanu (u odnosu na količinu metana koja se proizvode u oba stepena), može da koristi kao energant samo biogas iz drugog stepena, a da će uklanjanje preostalog H₂S iz tog stepena predstavljati i u tehničkom i u ekonomskom pogledu mnogo manji problem od prečišćavanja celokupnog biogasa, dobijenog bilo jednostepenim bilo dvostepenim procesom sa zajedničkim korišćenjem biogasa iz oba stepena.

Nisu postignuti zadovoljavajući rezultati u primeni dvostepenog procesa anaerobnog prečišćavanja sa razdvojenim korišćenjem biogasa, i korišćenjem biogasa samo iz drugog stepena kao energanta, u obradi jako opterećene otpadne vode sa velikom koncentracijom sulfata (preko 3 g/l): relativno uspešno razdvajanje sulfatredukcije od metanogeneze postignuto je uz prilične gubitke u metanu sa biogasom iz prvog stepena.

(VII) Produvanjem (stripping) efluenta prvog stepena sa CO₂ smanjena je koncentracija H₂S u gasu drugog stepena, prilikom obrade jako opterećene otpadne vode sa preko 2 g/l sulfata, za 62% (!) čime je dokazano da veći deo H₂S

u biogasu drugog stepena ne potiče od sulfatredukcije u tom stepenu već da je prenet iz prvog stepena sa efluentom.

(VIII) Pokazano je da se dvostepenim procesom anaerobnog prečišćavanja, koncipiranim tako da se odvojeno koristi biogas iz prvog i drugog stepena (a kao energant samo gas iz drugog stepena), mogu postići - ukoliko se primeni dovoljno veliki odnos retencija (opterećenja) prvog i drugog stepena, i stripping vodoniksulfida iz efluenta prvog stepena - odlični rezultati u razdvajanju sulfatredukcije i metanogeneze prilikom prečišćavanja jako opterećenih otpadnih voda sa preko 2 g/l sulfata: u biogasu iz prvog stepena samo 9% metana a čak 81% vodoniksulfida, od ukupne količine metana, odnosno vodoniksulfida; u biogasu iz prvog stepena koncentracija vodoniksulfida 1,3%. Dalja optimizacija ovako koncipiranog dvostepenog procesa dala bi još i bolji rezultat, naročito u pogledu koncentracije H_2S u gasu drugog stepena: 1% ili čak i znatno manje, što bi značilo da bi se takav biogas mogao koristiti, bez prečišćavanja, kao gorivo za dobijanje tople vode.

Nije eksperimentalno provereno, ali pretpostavljamo da bi istovetan način obrade otpadne vode sa preko 3 g/l sulfata dao značajno slabije rezultate u razdvajanju sulfatredukcije, i da se koncentracija H_2S u biogasu iz drugog stepena ne bi mogla smanjiti ispod 2%.

6.2.2.3. Sulfatredukcija u dvostepenom procesu anaerobnog prečišćavanja. Učinak. Posledice

U prethodnom poglavlju detaljno smo razmotrili relativan učinak sulfatredukcije. Da bi to objektivizovali formulisali smo i odgovarajuće kriterijume preko kojih smo pratili odnose koncentracija i količina H_2S u biogasu prvog i drugog stepena, tj. medjusobne odnose učinaka sulfatredukcije prvog i drugog stepena i odnos prvog stepena prema procesu u celini, odnosno relativan učinak.

Učinak sulfatredukcije u svakom pojedinom stepenu dvostepenog procesa, koncipiranog tako da se odvojeno koristi biogas, i ne može da se posmatra isključivo "sam za sebe". Pogotovo ne u prvom stepenu zbog potpuno oprečnih zahteva: što više H_2S a što manje metana u biogasu. Dakle, mora se učinak sulfatredukcije u prvom stepenu posmatrati u odnosu na učinak metanogeneze u tom stepenu. Pošto se značajna količina H_2S iz prvog stepena prenosi, rastvorena u efluentu, u drugi stepen, to ćemo učinak sulfatredukcije u odnosu na učinak metanogeneze u drugom stepenu posmatrati samo u ogledu "trostepeno": pošto je u tom ogledu, da podsetimo, uklonjen rastvoreni H_2S iz efluenta prvog stepena.

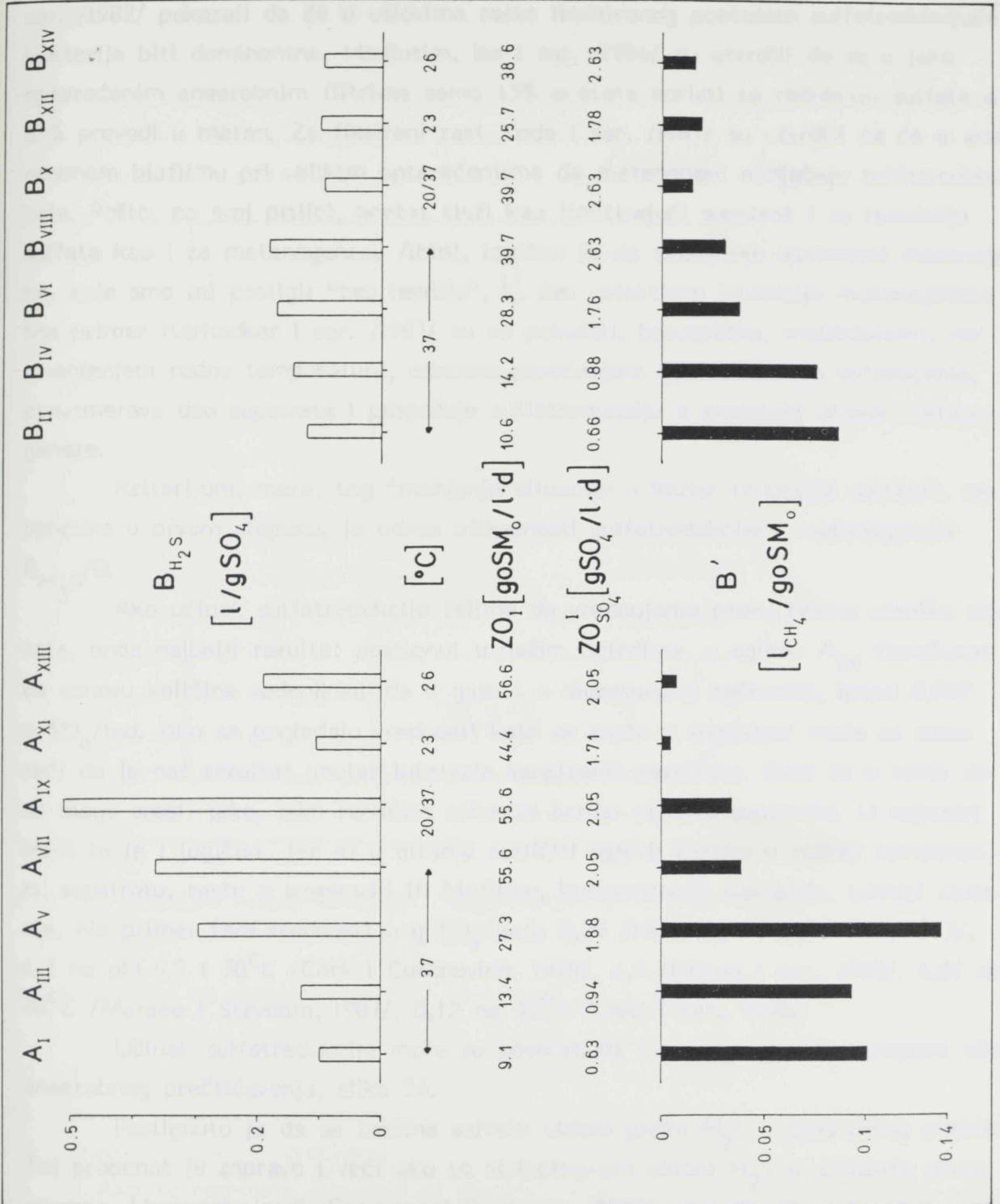
Učinak sulfatredukcije se obično u literaturi vrednuje preko tzv. brzine utroška supstrata, najčešće izražene kao: gSO_4/d . Konceptiji dvostepenog procesa

sa razdvojenim korišćenjem biogasa mislimo da je primerenije da se učinak redukcije sulfata vrednuje preko količine H_2S u biogasu, prevashodno digestora prvog stepena. Pošto se samo biogas iz drugog stepena koristi kao energant, teži se da što više nastalog H_2S predje u biogas prvog stepena jer se tako najlakše uklanja. Može se ukloniti (i mora se ukloniti, kako pokazuju rezultati trostepenog ogleda) i deo H_2S rastvoren u digestorskoj tečnosti prvog stepena, stripping-om sadržaja ili efluenta digestora.

Vrednovanje učinka sulfatredukcije preko količine H_2S u biogasu može se objektivizovati preračunavanjem na količinu unetog sulfata. Tako se dobija kriterijum analogan efikasnosti proizvodnje metana, kriterijumu za ocenu učinka metanogeneze. Primenjeno na H_2S u gasu nastao sulfatredukcijom, govorimo o prinosu H_2S po jedinici sulfata B_{H_2S} , ili o efikasnosti sulfatredukcije.

Najviše o učinku H_2S sulfatredukcije u prvom stepenu govori prinos H_2S upoređen sa prinosom metana, slika 53. Razmotrimo prvo obradu otpadne vode sa preko 2 g sulfata po litru, tzv. A seriju.

Dok na učinak metanogeneze negativno utiče veliki rast opterećenja (tu naravno, treba uključiti i inhibiciju nastalim vodoniksulfidom, o kojoj će se govoriti detaljno nešto kasnije), tako da prinos metana kontinuirano opada: $A_V > A_{VII} > A_{IX} > A_{XI}$; dotle na učinak sulfatredukcije praktično ne utiču ni opterećenje organskim materijama ni sulfatima (u posmatranom intervalu opterećenja, razume se), i prinos H_2S kontinuirano raste: $A_V < A_{VII} < A_{IX}$. Da redukcija sulfata ipak nije nezavisna od metanogeneze jasno demonstriraju rezultati ogleda A_{VII} i A_{IX} . Da podsetimo: kako bi se umanjio učinak metanogeneze, pri istom opterećenju i organskim materijama i sulfatima, dodavana je džibra u ogledu A_{IX} predgrejana samo na $20^\circ C$. Posledice po metanogenezu nisu bile velike: pad efikasnosti za 12,8%; ali je porast učinka sulfatredukcije dramatičan: prinos H_2S se povećava za 40,6%! Očigledno je da postoji interakcija metanogeneza-sulfatredukcija a ne samo uticaj redukcije sulfata na metanogenezu. I pored toga što je, termodinamički gledano, redukcija sulfata jasno favorizovana, očito je da smanjenje radne temperature u početnom periodu trajanja obrade u prvom stepenu koje utiče na smanjenje učinka metanogeneze "oslobadja prostor" za delovanje sulfatredukujućih bakterija, odnosno preusmerava povećani deo metanogenih supstrata ka sulfatredukciji. To samo potvrđuju naredni ogledi vodjeni u prvom stepenu na $23^\circ C$ i $26^\circ C$: relativni odnos uspešnosti sulfatredukcije prema metanogenezi, B_{H_2S}/B , za ogleda A_{IX}/A_{VII} raste za 62%, a za ogleda A_{XI}/A_{IX} i A_{XIII}/A_{XI} raste čak 2^2 za 77% i 78%! To potvrđuje stav kojeg zastupaju i Koster i sar. /1986/, citirajući niz autora, da se prilikom anaerobne obrade otpadnih voda bogatih u sulfatima gotovo sav acetat koris-



Slika 53. Prinos H_2S u odnosu na prinos metana u prvom stepenu

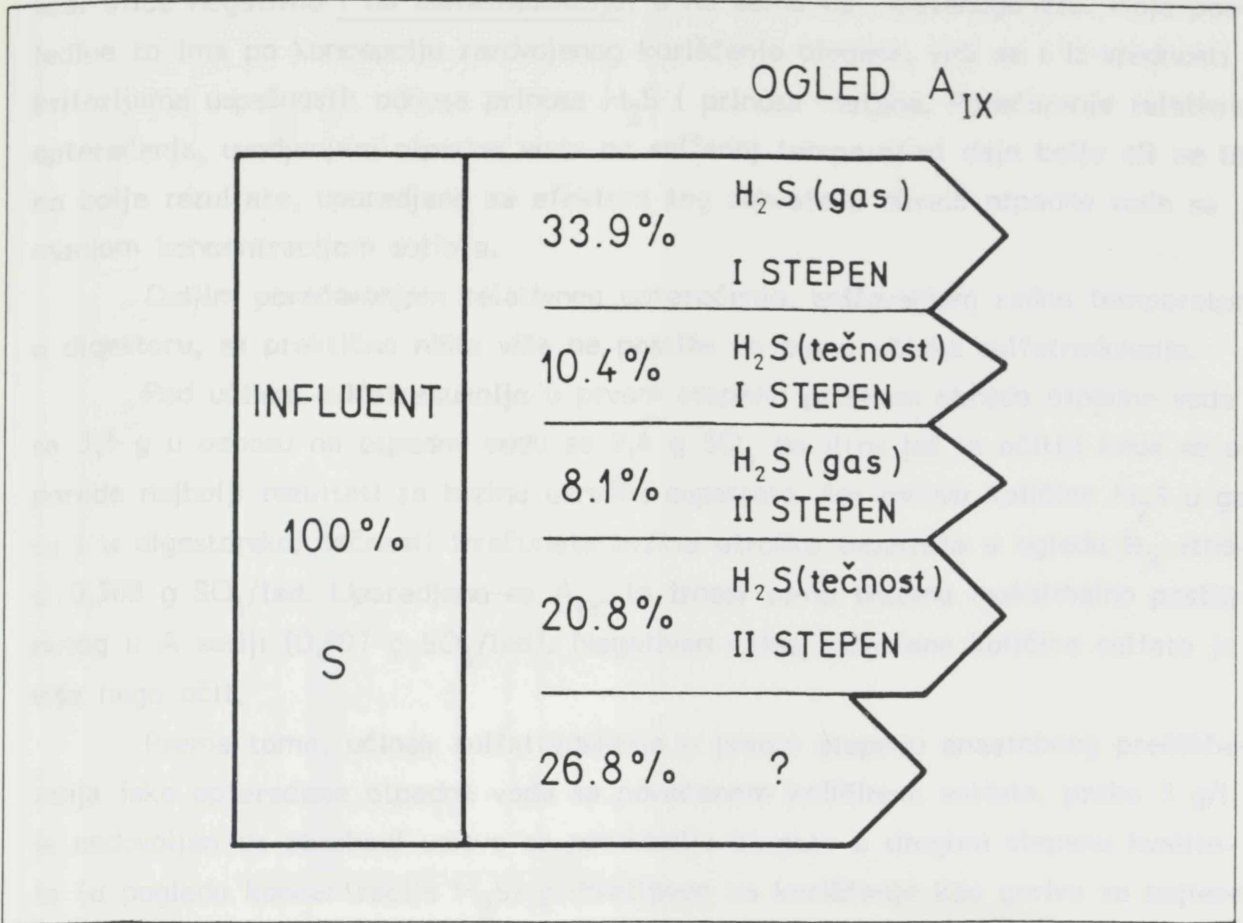
ti za metanogenezu iako je korišćenje acetata za redukciju sulfata termodinamički favorizovano. Radi se, svakako, o "dovoljno opterećenim" otpadnim vodama, tj. o situaciji da metanogeni supstrati nisu limitirajući supstrat, jer su Schonheit i sar. /1982/ pokazali da će u uslovima rasta limitiranog acetatom sulfatredukujuće bakterije biti dominantne. Medjutim, Isa i sar. /1986/ su utvrdili da se u jako opterećenim anaerobnim filtrima samo 15% acetata koristi za redukciju sulfata a 85% prevodi u metan. Za fiksirani rast Yoda i sar. /1987/ su utvrdili da će u anaerobnom biofilmu pri velikim opterećenjima da metanogeni nadjačaju sulfatredukujuće. Pošto, po svoj prilici, acetat služi kao limitirajući supstrat i za redukciju sulfata kao i za metanogenezu /ibid/, logično je da smanjenje aktivnosti metanogeneza, koje smo mi postigli "bez hemije", tj. bez selektivne inhibicije metanogeneze (na primer Karhadkar i sar. /1987/ su to pokušali, bezuspešno, molibdatom), već smanjenjem radne temperature, odnosno povećanjem tzv. relativnog opterećenja, preusmerava deo supstrata i pospešuje sulfatredukciju a smanjuje učinak metanogeneze.

Kriterijum, mera, tog "menjanja situacije u korist redukcije sulfata", neophodne u prvom stepenu, je odnos efikasnosti sulfatredukcije i metanogeneze B_{H_2S}/B .

Ako učinak sulfatredukcije želimo da vrednujemo preko brzine utroška sulfata, onda najbolji rezultat postignut u našim ogledima, u ogledu A_{IX} (izračunat na osnovu količine vodoniksulfida u gasu i u digestorskoj tečnosti), iznosi 0,907 g $SO_4/l \cdot d$. Ako se pogledaju vrednosti koje se sreću u literaturi može se samo reći da je naš rezultat unutar intervala saopštenih rezultata. Radi se o tome da se mogu sresti jako, jako različite cifre za brzinu utroška supstrata. U najvećoj meri to je i logično jer su u pitanju različiti uslovi: razlike u radnoj temperaturi, supstratu, rastu u suspenziji ili biofilmu, koncentraciji bakterija, tehnici merenja. Na primer (sve vrednosti u g $SO_4/l \cdot d$): 0,29 /Middleton i Lawrence, 1977/, 6,3 na pH 6,5 i 30°C /Cork i Cusanovich, 1978/, 6,5 /Hilton i sar., 1985/, 4,01 na 30°C /Maree i Strydom, 1987/, 0,12 na 37°C /Ueki i sar., 1988/.

Učinak sulfatredukcije može se posmatrati i preko raspodele sumpora tokom anaerobnog prečišćavanja, slika 54.

Postignuto je da se trećina sulfata ukloni preko H_2S u gasu prvog stepena. Taj procenat je zapravo i veći ako se stripping-om ukloni H_2S iz efluenta prvog stepena. Usporedbe radi, Ferguson i Benjamin /1985/ uspevaju da preko H_2S u biogasu uklone 11,8% od unetog sumpora prilikom anaerobnog prečišćavanja otpadne vode od proizvodnje celuloze po sulfitnom postupku. Isti autori /ibid/ imaju sličan rezultat što se tiče udela sumpora koji nije mogao biti odredjen u efluentu - 29,4%



Slika 54. Parcilani bilans sumpora u anaerobnom prečišćavanju (bez stripping-a H₂S iz efluenta prvog stepena)

(u ogledu A_{IX} mi dobijamo 26,8%), ne znajući pri tome da li je zadržan u reaktoru ili je problem u merenju, na šta su ukazali još Eis i sar. /1983/. U našem slučaju deo tog neidentifikovanog sumpora, mada po svoj prilici mali, je ispao u talog kao sulfidi teških metala (talog je crn). Moguć je i deo kao organski sumpor /ibid/ koga mi nismo odredjivali.

Ako se razmotre rezultati za otpadnu vodu sa koncentracijom sulfata preko 3 g/l (slika 53, B serija) vidi se da se učinak sulfatredukcije i učinak metanogeneze radikalno razlikuju od rezultata anaerobne obrade otpadne vode sa manjom koncentracijom sulfata, čim se opterećenje značajno poveća, ogledi B_{VI} - B_{VIII} , redukcija sulfata u prvom stepenu je mnogo slabija nego u odgovarajućim ogledima A se-

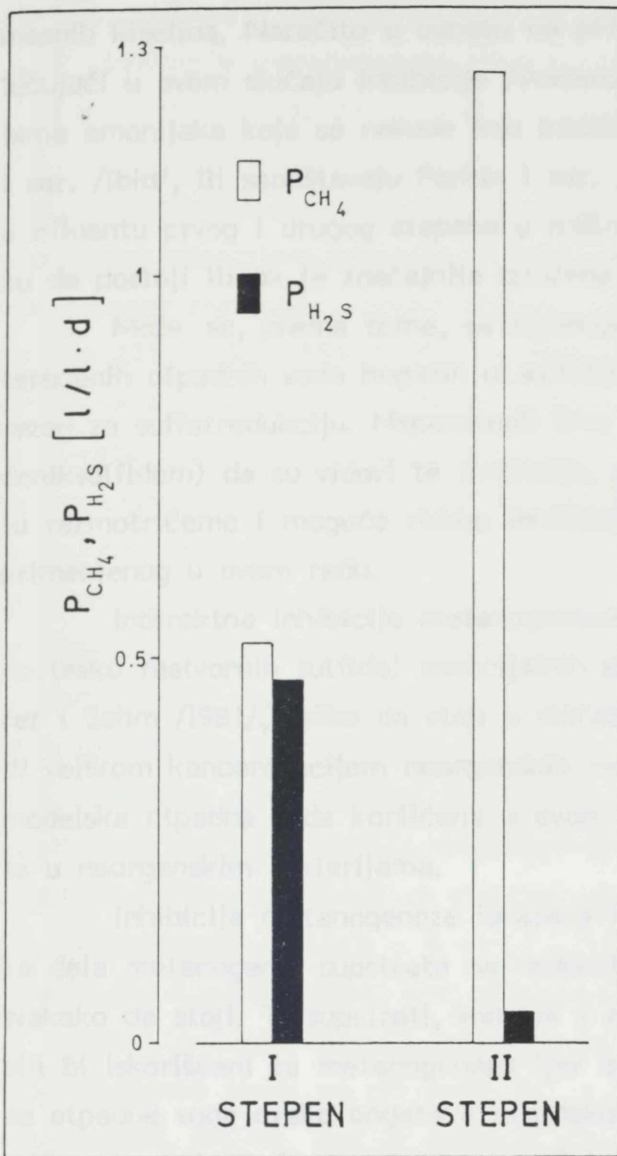
rije. Tako je pri praktično istom opterećenju i organskom materijom i sulfatima (ali većoj koncentraciji sulfata za 37%), $B_{VI}-A_V$ sulfatredukcija u B_{VI} za 42% slabija; dok je pri 28,5% manjem opterećenju organskim materijama, a većem opterećenju sulfatima za 28,5%, $B_{VIII}-A_{VII}$, učinak sulfatredukcije dvostruko (!) slabiji: 0,183 prema 0,362. Očito je da povećana koncentracija sulfata u otpadnoj vodi utiče negativno na sulfatredukciju, a ne samo na metanogenezu. Koje posledice to ima po koncepciju razdvojenog korišćenja biogasa, vidi se i iz vrednosti kriterijuma uspešnosti: odnosa prinosa H_2S i prinosa metana. Povećavanje relativnog opterećenja, uvođenjem otpadne vode na sniženoj temperaturi daje bolje ali ne bitno bolje rezultate, upoređeno sa efektom tog zahvata u obradi otpadne vode sa manjom koncentracijom sulfata.

Daljim povećavanjem relativnog opterećenja, snižavanjem radne temperature u digestoru, se praktično ništa više ne postiže na planu učinka sulfatredukcije.

Pad učinka sulfatredukcije u prvom stepenu prilikom obrade otpadne vode sa 3,3 g u odnosu na otpadnu vodu sa 2,4 g SO_4 po litru još je očitiji kada se uporede najbolji rezultati za brzinu utroška supstrata. Na osnovu količine H_2S u gasu i u digestorskoj tečnosti izračunata brzina utroška supstrata u ogledu B_X iznosi 0,308 g $SO_4/l \times d$. Upoređeno sa A_{IX} to iznosi samo trećinu maksimalno postignutog u A seriji (0,907 g $SO_4/l \times d$). Negativan uticaj povećane količine sulfata je više nego očit.

Prema tome, učinak sulfatredukcije u prvom stepenu anaerobnog prečišćavanja jako opterećene otpadne vode sa povećanom količinom sulfata, preko 3 g/l, je nedovoljan da obezbedi uslove za produkciju biogasa u drugom stepenu kvaliteta (u pogledu koncentracije H_2S) prihvatljivog za korišćenje kao goriva za bojlere ili kotlove niskog pritiska.

Naveli smo da se dovoljno kvantitativno učinak sulfatredukcije u drugom stepenu može posmatrati samo u ogledu "trostepeno", pošto je u tom ogledu uklonjen rastvoreni H_2S iz efluenta prvog stepena, Ako se pogledaju rezultati, tabela 72, i izračuna odnos prinosa H_2S i prinosa metana u drugom stepenu i uporedi to sa odnosom u prvom stepenu, vidi se koliko je postignuto! U odnosu na influent procesa, jako opterećenu otpadnu vodu sa 2,4 g sulfata po litru, u drugom stepenu je za preko 40 puta (!) proizvedeno manje vodoniksulfida koji dospeva u biogas nego prvom stepenu. Dok je u prvom stepenu odnos B_{H_2S}/B 25,5 u drugom je samo 0,6! Rezultat toga je da je digestor prvog stepena proizveo gotovo isto toliko H_2S koliko i metana, a digestor drugog stepena 47 puta više metana od H_2S ! Na slici 55 se to lepo vidi.



Slika 55. Odnos produktivnosti proizvodnje metana i vodoniksulfida u biogasu prvog i drugog stepena (ogled "trostepeno")

Posledice sulfatredukcije po metanogenezu su u pravilu negativne: sulfatredukcija inhibiše metanogenezu.

Kada se prilikom prečišćavanja koncentrovanih otpadnih voda primenjuju velika opterećenja, tada inhibicija metanogeneze, pogotovo u prvom stepenu koji je saglasno ovoj koncepciji dvostepenog procesa mnogo više opterećen, ne mora da potiče, i zasigurno i ne potiče samo od sulfatredukcije. Melasna džibra je poznata po velikoj koncentraciji organske materije i organskog azota, te se može očekivati inhibicija metanskog vrenja i isparljivim masnim kiselinama, i amonijakom. S obzirom na veoma visoku koncentraciju isparljivih masnih kiselina koje nastaju, pogo-

tovo u prvom stepenu (videti rezultate), određen udeo u inhibiciji metanskog vrenja metanogeneze pre svega, se sigurno mora pripisati i uticaju isparljivih masnih kiselina. Naročito u odnosu na pH u digestoru, za koga se tvrdi da je odlučujući u ovom slučaju inhibicije /Anderson i sar., 1982/. Sudeći po koncentracijama amonijaka koje se navode kao inhibitorne (na primer, koje citiraju Anderson i sar. /ibid/, ili saopštavaju Parkin i sar. /1983/), i po koncentracijama amonijaka u efluentu prvog i drugog stepena u našim ogledima (tabele 64, 67, 69, 71), teško da postoji ili da je značajnije izražena inhibicija amonijakom.

Može se, prema tome, sa sigurnošću reći da je prilikom obrade jako opterećenih otpadnih voda bogatih u sulfatima, najveći deo inhibicije metanogeneze vezan za sulfatredukciju. Napomenuli smo (6.2.1.1. ... Inhibicija metanogeneze vodoniksulfidom) da su vidovi te inhibicije, po svoj prilici, različiti. U tom kontekstu razmotrićemo i moguće vidove inhibicije metanskog vrenja u okviru procesa primenjenog u ovom radu.

Indirektna inhibicija metanogeneze putem uklanjanja jona metala (u obliku teško rastvornih sulfida) esencijalnih za rast metanogena, o kojoj govore Sherrer i Sahm /1981/, teško da stoji u slučaju prečišćavanja otpadnih voda sa većom ili velikom koncentracijom neorganskih materija; a melasna džibra koja je kao modelska otpadna voda korišćena u ovom radu je poznata upravo kao veoma bogata u neorganskim materijama.

Inhibicija metanogeneze iskazana kao smanjenje prinosa metana usled utroška dela metanogenih supstrata na redukciju sulfata /ibid; Anderson i sar., 1982/ svakako da stoji. Ti supstrati, vodonik i acetat, da nisu utrošeni u sulfatredukciji bili bi iskorišćeni za metanogenezu (jer oni su već stvoreni). Čak i u slučaju obrade otpadne vode ovako bogate u organskoj materiji, kao što je melasna džibra korišćena za oglede A_{XIII} i "trostepeno" koja sadrži 66 g oSM/l, i sa odnosom koncentracija organske materije i sulfata od 27,6:1 (!), a pogotovo prilikom prečišćavanja otpadnih voda sa daleko manjim odnosom oSM:SO₄, deo supstrata koji se troši na redukciju sulfata nije zanemarljiv. Iz podataka za prva dva stepena trostepenog rada (pošto je stripping-om sa CO₂ iz efluenta prvog stepena uklonjen rastvoreni gasoviti vodoniksulfid, tako da je H₂S u biogasu drugog stepena proizvod sulfatredukcije u samom digestoru drugog stepena) se može izračunati da je proizvedeno 5% H₂S gasa u odnosu na količinu metana. Tome treba dodati rastvoreni H₂S u digestorskoj tečnosti, vrednosti se kreću 100-200 i preko 200 mg/l, što sve zajedno znači da deo supstrata koji je utrošen na sulfatredukciju nije uopšte zanemarljiv. Do utroška supstrata se može doći i preko odnosa količine supstrata (kao HPK) potrebne u praksi za redukciju sulfata koje daju Maree i Strydom /1989/:

2200 mg HPK za 1800 mg sulfata. Za slučaj otpadnih vode korišćene u ogledu "trostepeno" ovakav proračun daje gotovo identičan rezultat: 4,4% od moguće proizvodnje metana!

Inhibicija metanogeneze zbog povećanja koncentracije rastvorenog H_2S je očita kada se uporede podaci već prve faze ogleda, parovi A_I-B_{II} , $A_{III}-B_{IV}$, A_V-B_{VI} . Pri gotovo istom organskom i opterećenju sulfatima, u B_{II} i B_{VI} u kojima je obradivana otpadna voda sa 50% višom koncentracijom sulfata (ali i za 2/3 većom koncentracijom organske materije), je dobijeno manje metana, pojedini u nete oranske materije u prvom stepenu za 15%, 18%, i 72% (!), a u drugom stepenu za 23%, 15%, i 35% (u B_{VI} je opterećenje sulfatom drugog stepena veće u odnosu na A_V za 50%). Ako bi se smanjenje iskorišćenja na metan i moglo pripisati većoj koncentraciji organske materije otpadne vode u $B_{II}-B_{VI}$ ogledima, podaci za prinos metana iz drugog stepena B_{VIII} ogleda (koji je za 50% manji od odgovarajućeg iz A_{VII} ogleda iako se radi o manjoj koncentraciji organske materije i manjem opterećenju u drugom stepenu a samo većoj koncentraciji sulfata i većem opterećenju sulfatima za 40% jasno potvrđuju inhibiciju rastvorenim vodonik-sulfidom. To se slaže sa nalazima Karhadkar-a i sar. /1987/, koji su inače vrlo dobro kvantifikovali inhibicioni uticaj rastvorenih sulfida na metanogenezu, ali sa druge strane to upravo pobija tvrdnju tih autora /ibid/ da koncentracija sulfata sve do 5000 mg/l ne inhibira metanogenezu ukoliko je na raspolaganju dovoljno metanogenih supstrata (navodi se molarni odnos TOC prema sulfatu od 1,33). Inhibicija metanogeneze je veća u B seriji i pored za 2/3 veće koncentracije organske materije od A serije. Quod erat demonstrandum.

Naši rezultati takodje pokazuju da inhibicija metanogeneze rastvorenim sulfidom veoma zavisi od pH (zato što je samo nejonizovana frakcija sulfida toksična za ćelije). Naime, ako se uporede koncentracije rastvorenog sulfida u obe serije, na prvi pogled nema objašnjenja za inhibiciju metanogeneze u B seriji, jer su koncentracije slične: A_I (90 mg/l), A_{III} (121), A_V (146), A_{VII} (276), prema B_{II} (84 mg/l), B_{IV} (99), B_{VI} (166), B_{VIII} (266). Medjutim, kada se zna da je primenjenom metodom (alkalisanje uzorka pre potenciometrijske titracije, videti MATERIAL I METODE) odredjen praktično sav rastvoreni H_2S kao HS^- jon, a da je u digestoru na nižim pH progresivno sve veći udeo slobodnog, nejonizovanog, H_2S rastvorenog u vodi /Koster i sar., 1986/, onda iz odnosa pH u A i B seriji postaje sasvim razumljiva izražena inhibicija u B seriji (pH A_I-A_{VI} : 7,6, 7,38, 7,4, 7,23; pH $B_{II}-B_{VIII}$: 7,24, 7,15, 6,76, 6,76).

Da inhibicija metanogeneze vodoniksulfidom dovodi do smanjenja efikasnosti prečišćavanja /Eis i sar., 1983/ može da se potvrdi i slaganjem vrednosti za produk-

tivnost prečišćavanja (produktivnost prečišćavanja je relativan pokazatelj, odnos kapaciteta prečišćavanja i opterećenja, čime je "neutralisan" uticaj opterećenja) sa vrednostima za količinu biogasa kao meru metanogeneze. Za prvi stepen ogle- da $B_{II}-B_{III}$, koji predstavljaju u velikoj meri konzistentan sistem, koeficijent de- terminacije svojom relativno visokom vrednošću ($r^2=0,896$) to i potvrđuje. Na pr- vi pogled se ovo ne slaže baš sa našom tvrdnjom, iznetom u zaključnim razmatra- njima prethodnih oglada, da sulfati malo utiču na efikasnost prečišćavanja. Treba medjutim, uzeti u obzir da su prethodni ogledi vodjeni pod mnogo "blažim" uslo- vima: manja koncentracija organske materije i sulfata, manja opterećenja organ- skom materijom i sulfatima.

Naveli smo da rezultati A i B serije dokazuju da povećana koncentracija sulfata u otpadnoj vodi negativno utiče i na sulfatredukciju samu. To se može po- kazati praćenjem odnosa prinosa H_2S , B_{H_2S} (ogledi $B_{II}-B_X$) prema B_{H_2S} (ogledi A_I-A_{IX}) u procentima: 121, 111, 58, 51, 18.

ZAKLJUCNA RAZMATRANJA. Učinak i posledice sulfatredukcije u dvostepenom procesu anaerobnog prečišćavanja mogu se sumirati u nekoliko tačaka:

(I) Učinak sulfatredukcije u prvom stepenu procesa koncipiranog da se samo biogas iz drugog stepena koristi kao energant najbolje je izraziti preko koli- čine H_2S u biogasu prvog stepena, jer se ta frakcija vodoniksulfida najlakše ukla- nja. Kriterijum za tako izražen učinak sulfatredukcije je količina H_2S u biogasu po jedinici težine unetog sulfata, nazvan prinos H_2S ili efikasnost sulfatredukcije.

(II) Stepem ostvarenja koncepcije anaerobnog prečišćavanja jako opterećene otpadne vode bogate u sulfatima dvostepenim procesom u kome bi se sulfatreduk- cija situirala pretežno u prvom stepenu produkujući biogas sa mnogo H_2S , a meta- nogeneza pretežno u drugom stepenu, najbolje je ocenjivati preko vrednosti odnosa prinosa vodoniksulfida i prinosa metana.

Uspelo se, povećanjem tzv. relativnog opterećenja odnosno sniženjem radne temperature digestora prvog stepena, pri postignutom veoma visokom nivou opte- rećenja organskim materijama, ostvariti smanjenje aktivnosti metanogena i stimu- lacija aktivnosti sulfatredukujućih bakterija: odnos prinosa H_2S prema prinosu metana pri istom opterećenju organskim materijama i sulfatima (55,6 g oSM/l i 2,05 g SO_4 /l) je sniženjem radne temperature sa 37° na $26^{\circ}C$ povećan za 2,9 pu- ta!. Drugim rečima, povećanjem relativnog opterećenja uspeo se postići efekat ek- vivalentan selektivnoj inhibiciji metanogeneze. Postoji, prema tome, interakcija me- tanogeneza-sulfatredukcija a ne samo uticaj redukcije sulfata na metanogenezu. Smanjenje aktivnosti metanogena dovelo je do preusmeravanja dela metanogenih sup- strata prema sulfatredukciji.

(III) Najbolji ostvareni učinak sulfatredukcije u I stepenu, vrednovan preko brzine utroška sulfata (H_2S rastvoren u digestorskoj tečnosti i H_2S u biogasu, izraženi preko ekvivalentne količine sulfata) iznosi $0,907 \text{ g SO}_4/1 \times d$. Ovaj rezultat je unutar širokog intervala vrednosti koje se saopštavaju za brzinu uklanjanja sulfata iz otpadnih voda.

(IV) Postignuto je da se $33,9\%$ sulfata ukloni preko H_2S u biogasu prvog stepena. Ako bi se stripping-om uklonila frakcija slobodnog H_2S rastvorena u efluentu prvog stepena, ukupno uklanjanje sulfata iznosilo bi oko 38% .

(V) Povećanjem učinka sulfatredukcije u prvom stepenu odgovarajućom regulacijom relativnog opterećenja, i stripping-om efluenta, postignuto je da se u prvom stepenu ostvari odnos prinosa H_2S i metana 26 a u II stepenu samo 0,6. To ima za posledicu da je u digestoru prvog stepena proizvedeno gotovo isto toliko H_2S koliko i metana, a u digestoru drugog stepena 47 puta više metana od vodoniksulfida. Koncentracija H_2S u biogasu II stepena iznosila je $1,3\%$.

(VI) Svi navedeni rezultati za učinak sulfatredukcije postignuti su sa jako opterećenom otpadnom vodom sa $2,4 \text{ g SO}_4/l$.

Prilikom anaerobne obrade jako opterećene otpadne vode sa većom koncentracijom sulfata, sa $3,3 \text{ g SO}_4/l$, pokazalo se da povećana koncentracija sulfata utiče negativno i na sulfatredukciju a ne samo na metanogenezu. Na osnovu količine H_2S u biogasu i rastvorenog H_2S , izračunata brzina utroška sulfata u prvom stepenu iznosi samo trećinu brzine prilikom obrade otpadne vode sa $2,4 \text{ g SO}_4/l$: $0,308$ prema $0,907 \text{ g SO}_4/1 \times d$. Posledica nedovoljnog učinka sulfatredukcije u prvom stepenu je da se u drugom stepenu ne može dobiti biogas kvaliteta prihvatljivog za korišćenje kao goriva za bojlere i kotlove, jer sadrži previsoku koncentraciju H_2S u slučaju stripping-a efluenta prvog stepena.

(VII) Prilikom obrade jako opterećenih otpadnih voda bogatih u sulfatima najveći deo inhibicije metanogeneze je vezan za sulfatredukciju.

Mogući su različiti vidovi inhibicije metanogeneze usled sulfatredukcije. Inhibicija metanogeneze iskazana kao smanjenje prinosa metana usled utroška dela metanogenih supstrata na redukciju sulfata iznosila je u našim ogledima do oko 5% .

Inhibicija metanogeneze zavisi od koncentracije sulfata u otpadnoj vodi i značajno raste sa povećanjem koncentracije sulfata sa $2,4$ na $3,3 \text{ g SO}_4/l$, najverovatnije kao posledica povećanja koncentracije slobodnog rastvorenog H_2S u tečnoj fazi digestora.

7. ZAKLJUČAK

U radu je ispitan dvostepeni proces anaerobnog biološkog prečišćavanja melasne džibre kao modelske jako opterećene otpadne vode.

Karakterizacija procesa izvedena je na osnovu dva ključna aspekta: (1) prečišćavanja otpadne vode, i (2) proizvodnje biogasa. Ostvaren je sledeći učinak dvostepenog procesa u prečišćavanju jako opterećene otpadne vode: (1) Pri opterećenju od 7,8 g HPK/l*d, i vremenu zadržavanja 4,5 dana, postignut je kapacitet prečišćavanja od 4,3 g HPK/l*d, a efikasnost prečišćavanja od 72% iskazana preko HPK ili 84% iskazana preko organske suve materije. (2) Efikasnost proizvodnje biogasa raste uprkos porastu opterećenja, za razliku od jednostepenog procesa čija efikasnost opada sa porastom opterećenja.

Uspešnost dvostepenog procesa anaerobnog prečišćavanja odlučujuće zavisi od delovanja prvog stepena. Performanse prvog stepena se objektivnije iskazuju preko vrednosti koje su zasnovane na HPK nego preko vrednosti zasnovanih na organskoj suvoj materiji. Predložen je kriterijum Produktivnost prečišćavanja, formulisan kao odnos dnevno razgradjene i dnevno unete organske materije, umesto uobičajenog kriterijuma kapacitet prečišćavanja.

Predložena je koncepcija **dvostepenog procesa anaerobnog prečišćavanja sa razdvojenim korišćenjem biogasa** iz prvog i drugog stepena, pri čemu bi se samo biogas iz drugog stepena koristio kao energant a biogas iz prvog stepena koristio u druge svrhe ili odbacivao. Dokazana je mogućnost realizacije takve koncepcije: primenom odgovarajućeg odnosa opterećenja i vremena zadržavanja u prvom i drugom stepenu ostvareni su uslovi da najveći deo metana nastane u drugom stepenu. Formulisan je konzistentan sistem kriterijuma za ocenu uspešnosti ostvarivanja tako koncipiranog dvostepenog procesa: (1) Specifičan utrošak supstrata u prvom stepenu, (2) Odnos efikasnosti proizvodnje metana u drugom stepenu i ukupne efikasnos-

ti dvostepenog procesa, (3) Odnos količine metana proizvedene u prvom stepenu i ukupne količine metana, i (4) Koncentracija metana u biogasu drugog stepena.

Za kinetičku interpretaciju prvog stepena dvostepenog procesa anaerobnog prečišćavanja korišćen je model potrošnje supstrata i model nastajanja proizvoda Chen-a i Hashimoto-a. Model potrošnje supstrata se sa punim uspehom može primeniti za predviđanje koncentracije supstrata u efluentu, kao i kapaciteta i efikasnosti prečišćavanja, ukoliko se koriste vrednosti koje su zasnovane na HPK: proračunate vrednosti se praktično potpuno poklapaju sa eksperimentalnim. Ukoliko se koriste vrednosti zasnovane na organskoj suvoj materiji, predviđene vrednosti osnovnih parametara procesa prečišćavanja se u zadovoljavajućoj meri slažu sa eksperimentalnim samo za duža vremena zadržavanja.

Model nastajanja proizvoda-metana se može uspešno primeniti za proračunavanje količine proizvedenog metana samo za duža vremena zadržavanja.

Vrednosti kinetičkih konstanti prvog stepena, μ_m i K , dobijene modelom potrošnje supstrata, i modelom nastajanja proizvoda, su kompatibilne: model funkcioniše gotovo isto toliko uspešno sa vrednostima konstanti dobijenim drugim modelom. Kompatibilnost je utvrđena samo za vrednosti konstanti koje su zasnovane na HPK.

U kinetičkoj interpretaciji drugog stepena korišćen je model potrošnje supstrata i model nastajanja proizvoda Chen-a i Hashimoto-a. Ti modeli, originalno razvijeni za jednostepeni proces, ovde su prilagodjeni za interpretaciju drugog stepena.

Za izračunavanje koncentracije organske suve materije u efluentu drugog stepena, predložena je jednačina:

$$S_T^{II} = S_T^I * \left[\frac{S_r}{S_T^I} + \frac{\left(1 - \frac{S_r}{S_T}\right) * K_{II}}{\mu_m^{II} * \theta_{II} - 1 + K_{II}} \right]$$

koja predstavlja modifikaciju odgovarajućeg izraza u modelu potrošnje supstrata, i koja uzima u obzir promenu koeficijenta nerazgradljivosti influenta drugog stepena: S_r/S_T^I . Postignuto je odlično slaganje sa eksperimentalnim vrednostima za duža vremena zadržavanja.

Da bi se predvidela količina metana proizvedena u drugom stepenu ustanovljena su dva pristupa: (1) za proračunavanje količine metana proizvedene u drugom stepenu po jedinici organske materije unete u dvostepeni proces formulisana je jednačina:

$$B_{II} = (B_o^I - B_I) * [1 - K_{II}/(\mu_m^{II} * \theta_{II} - 1 + K_{II})]$$

(2) Za izračunavanje količine metana proizvedene u drugom stepenu po jedinici organske materije unete u drugi stepen efluentom iz prvog stepena formulisana je jednačina:

$$B_{II/I} = (B_o^{I+II} - B_I) * [1 - K_{II}/(\mu_m^{II} * \theta_{II} - 1 + K_{II})]$$

Jednačine predstavljaju modifikacije odgovarajućih izraza u modelu nastajanja proizvoda. Sa članom $(B_o^I - B_I)$ i $(B_o^{I+II} - B_I)$ je definisana promena maksimalne količine metana. Postignuto je veoma dobro slaganje predvidjenih vrednosti sa eksperimentalnim za interval kraćih vremena zadržavanja.

Za intervale vremena zadržavanja u prvom i drugom stepenu za koje se nije dobilo dobro slaganje eksperimentalnih sa vrednostima predvidjenim jednačinama i modifikovanim jednačinama modela potrošnje supstrata i modela nastajanja proizvoda, primenom regresione analize su određene jednostavne jednačine kojima se vrlo uspešno mogu proračunati koncentracija supstrata u efluentu i količina proizvedenog metana.

Ispitan je dvostepeni proces anaerobnog prečišćavanja sa korišćenjem samo biogasa iz drugog stepena kao energanta i u obradi melasne džibre kao modelske (1) otpadne vode sa veoma velikom koncentracijom suve i organske suve materije, 9,5% i 6,5%, i relativno velikom koncentracijom sulfata - 2,4 g/l; i (2) otpadne vode sa velikom koncentracijom suve i organske suve materije, 7% i 5%, i velikom koncentracijom sulfata - 3,3 g/l.

Povećanjem tzv. relativnog opterećenja, odnosno sniženjem radne temperature digestora prvog stepena, pri veoma visokom nivou opterećenja organskim materijama (55,6 g oSM/l*d), ostvareno je smanjenje aktivnosti metanogena i stimulacija aktivnosti sulfatredukujućih bakterija; odnosno, ostvaren je efekat ekvivalentan selektivnoj inhibiciji metanogeneze.

Postignuto je da se sa biogasom iz prvog stepena ukloni 34% sulfata. Uklanjanjem frakcije slobodnog H_2S rastvorenog u efluentu prvog stepena prodivavanjem, stripping-om, sa CO_2 , uklanjanje sulfata je povećano na 38%.

Dvostepeni proces anaerobnog prečišćavanja sa korišćenjem samo biogasa iz drugog stepena primenjen je sa uspehom u obradi jako opterećene otpadne vode sa 2,4 g SO_4 /l. Postignut je, sa aspekta metanogeneze, praktično dvofazni rad, uz situiranje najvećeg dela sulfatredukcije u prvom stepenu. U biogasu prvog stepena

bilo je samo 9% od ukupne količine metana a čak 81% od ukupne količine vodoniksulfida. U biogasu drugog stepena koncentracija H_2S iznosila je 1,3%, što znači da bi se ovaj biogas i bez prečišćavanja mogao koristiti kao gorivo u kotlovima.

Nisu postignuti zadovoljavajući rezultati u obradi jako opterećene otpadne vode sa koncentracijom sulfata 3,3 g/l, jer povećana koncentracija sulfata utiče negativno i na sulfatredukciju a ne samo na metanogenezu. Usled nedovoljnog učinka sulfatredukcije u prvom stepenu, u drugom stepenu se nije mogao dobiti biogas kvaliteta prihvatljivog za korišćenje kao goriva zbog previsoke koncentracije H_2S , i u slučaju stripping-a efluenta prvog stepena.

Prilikom anaerobnog prečišćavanja jako opterećenih otpadnih voda bogatih u sulfatima najveći deo inhibicije metanogeneze potiče od sulfatredukcije. Smanjenje prinosa metana usled utroška metanogenih supstrata na redukciju sulfata procenjeno je na oko 5%. Inhibicija metanogeneze zavisi od koncentracije sulfata u otpadnoj vodi i značajno raste sa povećanjem koncentracije sulfata sa 2,4 na 3,3 g/l; najverovatnije usled povećanja koncentracije slobodnog rastvorenog H_2S u digestorskoj tečnosti.

Allen, S.L., Gossell, J. (1977). Appl. Environ. Microbiol. 33, 1011-1015.

APCF (1981). Anaerobic Processes - Literature Review.

Arshady, R., Gossell, J. (1977). Kinetics of the anaerobic treatment of industrial wastewater. Water Res. Technology 17, 4, 35-42.

Beckmann, J.F. (1977). Kinetic models of biological waste treatment processes. Water Resour. Res. 13, 2, 3-11.

Beckmann, J.F. (1977). Report of the technical consultation among scientists of various countries in the field of biological wastewater treatment for design, construction and operation. Fort Collins, Colorado, USA.

Beckmann, J.F. (1977). "Ode to the anaerobic digestion" Manual of Practice No. 23, Water Pollut. Control Fed., Washington, D.C. 27, 28, pp. 1-100 (1988).

Beckmann, J.F. (1977). Biogasification in Europe. Ein Handbuch für die Planung, den Bau und den Betrieb von Anlagen für die Gasproduktion aus Abfallstoffen. 400, 200.

Beckmann, J.F. (1977). Water Resour. Res. 13, 2, 3-11 (1977), a. International symposium, 2, 3-11 (1977).

Beckmann, J.F. (1977). Anaerobic digestion: design systems. Journal WPCF 49, 3, 102-112.

Beckmann, J.F. (1977). A review of the anaerobic treatment of wastewater. Water Res. 11, 115-124.

Beckmann, J.F. (1977). Journal WPCF 49, 4, 126.

Beckmann, J.F. (1977). Lactogenic sulfur reduction in anaerobic digestion. Water Res. 11, 4, 155.

Beckmann, J.F. (1977). Appl. Environ. Microbiol. 33, 1011, pp. 1011-1015. WPCF 49, 3, 102-112, 1986. [Anaerobic Processes - Literature Review].

Beckmann, J.F., Winters, R.R. (1977). The effect of sulfate on the anaerobic digestion of wastewater sludge. Journal WPCF 49, 4, 126-132.

8. LITERATURA

- Abdul, P. i D. Lloyd (1985): The survival of antibiotic resistant and sensitive *Escherichia coli* strains during anaerobic digestion. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **22**, 5, 373-377.
- Abdul, P. i W.A. Venables (1986): Occurrence of R-plasmids in porcine faecal waste and comparison of their transfer rates in laboratory mating systems and anaerobic digesters. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **24**, 2, 149-152.
- Ahring, B. i P. Westermann (1987). *Appl. Environ. Microbiol.* **53**, 434; preko *Journal WPCF* **60**, 6, 831, 1988. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Anderson, G.K., Donnelly, T. i K.J. McKeown (1982): Identification and control of inhibition in the anaerobic treatment of industrial wastewaters. *Process Biochemistry* **17**, 4, 28-32.
- Andrews, J.F. (1971): Kinetic models of biological waste treatment processes. *Biotechnol. Bioeng., Symp.* No 2, 5-33.
- Anon.: Biogas in China, Reports at the technical consultation among developing countries on large-scale biogas technology. National office for biogas development and extension, People's Republic of China.
- Anon. (1979): "Odor control for wastewater facilities" Manual of Practise No.22, Water Pollut. Control Fed., Washington, D.C. 27, 28; preko *Dezham i sar.* (1988).
- Anon. (grupa autora) (1983): Biogasanlagen in Europa. Ein Handbuch für die Praxis. Verlag TUV Rheinland GmbH, Köln, für die Kommission der Europäischen Gemeinschaften, str. XVI.
- Anon. (1985). *Svensk Papperstidning*, 12, 30-33, 1985; u *Bumaznaja promyslennost*, 3, 22, 1987.
- Anon. (1987): Anaerobic digester mixing systems. *Journal WPCF* **59**, 3, 162-170.
- Anon. (grupa autora) (1987a): Notation for use in the description of wastewater treatment processes. *Water Res.* **21**, 2, 135-139.
- Anon. (1987b). *Journal WPCF* **59**, 4, 139a.
- Anon. (1988): Uništavanje sumporvodonika u otpadnim vodama (beleška). *Hem. ind.* **42**, 4, 168.
- Archer, D.B. (1985). *Appl. Environ. Microbiol.* **50** 1233; preko *Journal WPCF* **58**, 6, 505, 1986. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Arther, R.G., Fitzgerald, P.R. i J.C. Fox (1981): Parasite ova in anaerobically digested sludge. *Journal WPCF* **53**, 8, 1334-1338.

- Asenjo, J. i J.S. Suk (1986): Microbial conversion of methane into poly-beta-hydroxybutyrate (PHB): Growth and intracellular product accumulation in a type II methanotroph. *J.Ferment.Technol.* **64**, 4, 271-278.
- Aubart, Ch. i S. Fauchille (1983): Anaerobic digestion of poultry wastes-part 1. Biogas production and pollution decrease in terms of retention time and total solids content. *Process Biochemistry* **18**, 2, 31-34, 37.
- Bailey, P.L. (1978): Analysis with ion-selective electrodes. Heyden and Son, London - Philadelphia - Rheine, 76-116.
- Ban, S.N. i M. Glanser-Šoljan (1983): Two-step processing of wastes of food industry and agriculture with simultaneous production of energy and valuable final products. *Prehrambeno-tehnološka revija* **21**, 4, 155-164.
- Banat, I.M., Nedwell, D.B. i B.M. Talaat (1983). *J.Gen.Microbiol.* **129**, 123-129; preko Karhadkar i sar. (1987).
- Barford, J.P., Cail, R.G., Callander, J.J. i E.J. Floyd (1986): Anaerobic digestion of high-strength cheese whey utilizing semicontinuous digesters and chemical flocculant addition. *Biotechnol.Bioeng.* **28**, 11, 1601-1607.
- Barry, M. i E. Colleran (1984): Silage effluent digestion by an upflow anaerobic filter. *Water Res.* **18**, 7, 827-832.
- Basu, A.K. i E. Leclerc (1973). *Water Res.* **9**, 103-109; preko Sheehan i Greenfield (1980).
- Basu, A.K. (1975): Characteristics of distillery wastewater. *Journal WPCF* **47**, 8, 2184-2190.
- Behr, W. (1980): Methangasgewinnung aus Brennereischlempen. I Grundlagen der Methangärung. *Die Branntweinwirtschaft* **120**, 15, 246-248.
- Belay, N. i L. Daniels (1987): Production of ethane, ethylene, and acetylene from halogenated hydrocarbons by methanogenic bacteria. *Appl.Environ.Microbiol.* **53**, 7, 1604-1610.
- Benemann, J.R., Koopman i sar. (1976): Sistemska analiza biokonverzije uz pomoć mikroalgi. Mat. simpoziuma Clean fuels from biomass, urban refuse and agricultural wastes, Orlando, Florida, 27-30.01.1976. Institute of Gas Technology 1976, str. 101-126. Izvodi radova. Obrada: Gaćeša, S., Tehnološki fakultet, Novi Sad.
- Benemann, J.R. i sar. (1977). Paper presented at Symp. Clean fuels from biomass and wastes, Orlando, Florida, 25-28.01.1977; preko *Journal WPCF* **50**, 10, 2404, 1978. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Benner, R. i R.E. Hodson (1985): Thermophilic anaerobic biodegradation of C¹⁴ lignin, C¹⁴ cellulose, and C¹⁴ lignocellulose preparations. *Appl.Environ.Microbiol* **50**, 4, 971-976.
- Berg, G. i D. Berman (1980): Destruction by anaerobic mesophilic and thermophilic digestion of viruses and indicator bacteria indigenous to domestic sludges. *Appl.Environ.Microbiol.* **39**, 2, 361-368.
- Berry, D.F., Madsen, E.L. i J.-M. Bollag (1987): Conversion of indole to oxindole under methanogenic conditions. *Appl.Environ.Microbiol.* **53**, 1, 180-182.
- Bertucci, J.J., Lue-Hing, C., Zenz, D. i S.J. Sedita (1977): Inactivation of viruses during anaerobic sludge digestion. *Journal WPCF* **49**, 1642-1651.
- Bewersdorff, M. i M. Dostálek (1971): The use of methane for production of bacterial protein. *Biotechnol.Bioeng.* **13**, 1, 49-62.

- Bhadra, A., i sar. (1984). *Biotechnol.Bioeng.* **26**, 257; preko *Journal WPCF* **57**, 6, 534, 1985.(Anaerobic Processes - Literature Review).
- Bhadra, A, Scharer, J.M. i M. Moo-Young (1987): Methanogenesis from volatile fatty acids in downflow stationary fixed-film reactor. *Biotechnol.Bioeng.* **30**, 2, 314-319.
- Bhatia, D., Vieth, W.R. i K. Venkatasubramanian (1985): Steady-state and transient behavior in microbial methanification: I. Experimental results. *Biotechnol. Bioeng.* **27**, 8, 1192-1198.
- Bhatia, D., Vieth, W.R. i K. Venkatasubramanian (1985a): Steady-state and transient behavior in microbial methanification: II. Mathematical modeling and verification. *Biotechnol.Bioeng.* **27**, 8, 1199-1207.
- Bhattacharya, S.K. i G.F. Parkin (1988): Fate and effect of methylene chloride and formaldehyde in methane fermentation systems. *Journal WPCF* **60**, 4, 531-536.
- Blaut, B. i G. Gottschalk (1982). *Arch.Microbiol.* **133**, 230; preko Harper i Pohl- and (1986).
- Blobaum, R. (1980): Proizvodnja gasa u Kini. Mat. seminar Biogas and alcohol fuels productions, Chicago, 25-26.10.1979. Jerome Goldstein, Ed., Pa. 18049, 1980., str. 212-216. Izvodi radova. Obrada: Gaćeša, S., Tehnološki fakultet, Novi Sad.
- Boening, P.H. i V.F. Larsen (1982): Anaerobic fluidized bed whey treatment. *Biotechnol.Bioeng.* **24**, 11, 2539-2556.
- Bohn, H.L. (1975). *J.Air Poll.Control Assn.* **25**, 953; preko Rnds i sar. (1981).
- Bohn, H.L. (1976). *Compost Sci.* **17**, 5; preko Rnda i sar. (1981).
- Bohn, H.L. i S. Miyamoto (1973) u J. Tomlinson (Ed.). *Proc. Int. conf. Land for waste management*, Nat. Research Council, Ottawa, Canada, 104; preko Rands i sar. (1981).
- Bolle, W.L., van Breugel, J., van Eybergen, G.C., Kossen, N.W.F. i R.J. Zoetemeijer (1986): Modeling the liquid flow in up-flow anaerobic sludge blanket reactors. *Biotechnol.Bioeng.* **28**, 11, 1615-1620.
- Bolle, W.L., van Breugel, J., van Eybergen, G.C., Kossen, N.W.F. i R.J. Zoetemeijer (1986a): An integral dynamic model for the UASB reactor. *Biotechnol.Bioeng.* **28**, 11, 1621-1636.
- Bonč-Osmolovskaja, E.A., Vedenina, I.J. i V.V. Balašova (1978). Vlianie neorganičeskikh akceptorov elektrona na bakterialnoe obrazovanie metana iz kletčatki. *Mikrobiologija* **47**, 4, 611-616.
- Boone, D.R. (1982). *Appl. Environ. Microbiol.* **43**, 57; preko Poels, J., van Assche, P. i W. Verstraete (1985). *Biotechnol.Bioeng.* **27**, 12, 1692.
- Bories, A. (1985): Mise au point su la depollution et la valorisation energetique des dechets et sous-produits de distilleries par fermentation methanique. *Connaissance Vigne Vin* **19**, 2, 117-136.
- Bories, A. (1986): Aspects fondamentaux de la fermentation methanique. Sèminaire ministère environnement-ONU. Traitement et valorisation des sous-produits de la canne à sucre. Guadeloupe, 28-30.10.1986.
- Bories, A., Bazile, F., Raynal, J. i E. Michelot (1985): Methane fermentation of distillery waste water of sugar cane alcohol on a fixed biomass pilot. 3rd European Conference "Energy from biomass", Venice, 25-29.03.1985.

- Bories, A., Duvignau, M. i N. Cathala (1985a): Fixed biomass on lignocellulosic media for the methane fermentation of industrial waste water. 3rd European Conference "Energy from biomass", Venice, 25-29.03.1985.
- Bories, A. i J. Maugenet (1980): Methanisation et epuration des effluents d'industries agricoles et alimentaires. Exemple des eaux residuaires de distilleries. Communacatio presentee au Colloque International "Agriculture et energie", CENECA, Paris, 27-29.02.1980.
- Bories, A., Raynal, J. i F. Bazile (1986): Etude des performances de la fermentation methanique des eaux residuaires de melasses de canne à sucre (vinasse) et mise en oeuvre de systemes microbiens à grande echelle. Seminaire Ministère Environnement - ONU "Traitement et valorisation des vinasses et des bagasses de rhumerie", Guadeloupe, 28-30.10.1986.
- Bories, A. i D. Verrier (1983): Les perspectives d'evolution des technologies de traitement anaerobie les fermenteurs de deuxieme generation. 5emes Journees scientifiques et techniques "L' eau, la recherche, l'environnement", Lille, 25-27.11.1983.
- Bouwe, E.J. i P.L. McCarty (1985): Ethylene dibromide transformation under methanogenic conditions. *Appl. Environ. Microbiol.* **50**, 2, 527-528.
- Boyle, W.C. (1977). U "Microbial energy Conversion". H.G. Schlegel i J. Barnes (Eds.), Pergamon Press, New York; preko *Journal WPCF* **50**, 10, 2403, 1978. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Boyles, D.T. (1986): Biomass for energy - a review. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **36**, 495-511.
- Braun, R. i J. Meyrath (1981): Verwertung von Melassebrennereischlempe. *Die Branntweinwirtschaft* **121**, 7, 102-104.
- Britz, T.J., Noeth, C. i P.M. Lategan (1988): Nitrogen and phosphate requirement for the anaerobic digestion of a petrochemical effluent. *Water Res.* **22**, 2, 163-169.
- Bronn, W.K. (1975): Die Abwasserbelastung bei Hefefabriken und Melassebrennereien. *Die Branntweinwirtschaft* **115**, 22, 388-396.
- Brummeler, E., Hulshoff Pol, L.W., Dolfing, J., Lettinga, G. i A.J.B. Zehnder (1985): Methanogenesis in an upflow anaerobic sludge blanket reactor at pH 6 on an acetate-propionate mixture. *Appl. Environ. Microbiol.* **49**, 6, 1472-1477.
- Bryant, M.P., Wolin, E.A., Wolin, M.J. i R.S. Wolfe (1967). *Arch. Microbiol.* **59**, 20-31; preko Racault, I. (1986).
- Buijs, C., Heertjes, P.M. i R.R. van der Meer (1982): Distribution and behavior of sludge in upflow reactors for anaerobic treatment of wastewater. *Biotechnol. Bioeng.* **24**, 9, 1975-1989.
- Bull, M.A., Sterritt, R.M. i J.N. Lester (1984): The distribution of bacterial activity in an anaerobic fluidized bed reactor. *Water Res.* **18**, 8, 1017-1020.
- Burnett, W.E. (1973). *Water Sewage Works* **120**, 107-111; preko Sheehan i Greenfield (1980).
- Cadena, F. i R.W. Peters (1988): Evaluation of chemical oxidizers for hydrogen sulfide control. *Journal WPCF* **60**, 7, 1259-1263.
- Callander, I.J., i sar. (1987). *Biotechnol. Bioeng.* **30**, 896; preko *Journal WPCF* **60**, 6, 834, 1988.
- Calzada, J.F. i C. Rolz (1983). *Proc. Third Int. Symp. on anaerobic digestion*, Cambridge, Mass., 315; preko *Journal WPCF* **57**, 6, 535, 1985. (Anaerobic Processes - Literature Review).

- Cànova-Diaz, M. i J.A. Howell (1987): Downflow anaerobic filter stability studies with different reactor working volumes. *Process Biochemistry* **22**, 6, 198-184.
- Chao, Y.K. (1983). *Biotechnol.Letter* **5**, 555; preko *Journal WPCF* **56**, 6, 588, 1984.
- Chartrain, M., i sar. (1987). *Appl.Environ.Microbiol.* **53**, 1147; preko *Journal WPCF* **60**, 6, 831, 1988.(Anaerobic Processes - Literature Review).
- Chassin, P. (1981). *Energy From Biomass* **1**, 8; preko *Journal WPCF* **55**, 6, 628, 1983.(Anaerobic Processes - Literature Review).
- Cheh, T., Czakò, L. i J. Tòth (1984): Two-phase anaerobic fermentation of liquid swinw waste to methane. *Biotechnol.Bioeng.* **26**, 1425-1429.
- Chen, Y.R. i A.G. Hashimoto (1978): Kinetics of methane fermentation. *Biotechnol.Bioeng.*, Symp. No 8, 269-281.
- Chen, Y.R. i A.G. Hashimoto (1980): Substrate utilization kinetic model for biological treatment processes. *Biotechnol.Bioeng.* **22**, 10, 2081-2095.
- Chen, S.J., Li, C.T. i W.K. Shieh (1985): Performance evaluation of the anaerobic fluidised bed system: I. Substrate utilisation and gas production. *J.Chem.Tech. Biotechnol.* **35B**, 2, 101-109.
- Chen, S.J., Li, C.T. i W.K. Shieh (1985a): Performance evaluation of the anaerobic fluidised bed system: II. Biomass holdup and characteristics. *J.Chem.Tech. Biotechnol.* **35B**, 183-190.
- Chen, W., i sar. (1987). *Appl.Environ.Microbiol.* **53**, 542; preko *Journal WPCF* **60**, 6, 831, 1988.(Anaerobic Processes - Literature Review).
- Chou, T-Ch., Lin, Th.Y., Hwang, B.J. i Ch.Ch. Wang (1986): Selective removal of H_2S from biogas by a packed silica gel adsorber tower. *Biotechnol.Progress* **2**, 4, 203-209.
- Christoe, J.R. (1976): Removal of sulfate from industrial wastewaters. *Journal WPCF* **48**, 12, 2804-2808.
- Clark, R.H. i R.E. Speece (1970): *Advance in Water Pollution Research* **1**, 1-13; preko Aderson i sar. (1982).
- Clayton, N.E. i V.R. Srinivasan (1981). *Naturwissenschaften* **68**, 97-98; preko Colberg, P.J. i L.Y. Young (1985). *Appl.Environ.Microbiol.* **49**, 2, 345-349.
- Colleran, E., Barry, M., Wilkie, A. i P.J. Newell (1982): Anaerobic digestion of agricultural wastes using the upflow anaerobic filter design. *Process Biochemistry* **17**, 2, 12-17, 41.
- Cooper, D.E., Rands, M.B. i C.-P. Woo (1975): Sulfide reduction in fellmongery effluent by re sulfur bacteria. *Journal WPCF* **47**, 2088-2100.
- Cork, D.J. i M.A. Cusanovich (1978). *U Metallurgical Applications of Bacterial Leaching and Related Microbiological Phenomena* (Ed. by Murr, Torma and Briery), 207-221, Academic Press, New Mexico; preko Maree i Strydom (1987).
- Dahab, M.F. i J.C. Young (1981): Energy recovery from alcohol stillage using anaerobic filters. *Biotechnol.Bioeng.*, Symp. No. 11, 381-397.
- Daniels, L., i sar. (1980). *Jour.Bacteriol.* **141**, 694; preko *Journal WPCF* **53**, 6, 711, 1981.(Anaerobic Processes - Literature Review).
- De Baere, L.A., Devocht, M., van Assche, P. i W. Verstraete (1984). *Water Res.* **18**, 543-548; preko Koster (1986).
- Devlesaver, V.D., Girard, P., Scharer, J.M. i M. Moo-Young (1984): Anaerobic digestion of cellulosic wastes. *Proc. Fifth Canad. Bioenergy Rand D Seminar, Ottawa, Can.*, 26-28.03.1984., 317-322.

- Dezham, P., Rosenblum, E. i D. Jenkins (1988): Digester gas H_2S control using iron salts. *Journal WPCF* **60**, 4, 514-517.
- Dolfing, J. i J.M. Tiedje (1987). *Arch.Microbiol.* **149**, 102; preko *Journal WPCF* **60**, 6, 832, 1988.(Anaerobic Processes - Literature Review).
- Dvoraček, L., Glanser-Šoljan, M. i S. Ban (1984): Melasna džibra kao supstrat za kontinuiranu proizvodnju metana (bioplina). *Prehrambeno tehnološka revija* **22**, 1-2, 41-48.
- Eis, B.J., i sar. (1983). *Journal WPCF* **55**, 1355; preko *Journal WPCF* **56**, 6, 587, 1984.(Anaerobic Processes - Literature Review); i preko Ferguson i Benjamin (1985).
- Fannin, K.F. i C.A. Cahill (1984). *Proc. Energy Technol. XI, Applications and Economics*, R.F. Hill (Ed.), Govt. Inst., Rockville, Md., 1284; preko *Journal WPCF* **57**, 6, 535, 1985.(Anaerobic Processes - Literature Review).
- Fannin, K.F., Vana, S.C. i W. Jakubovski (1985): Effect of an activated sludge wastewater treatment plant on ambient air densities of aerosols containing bacteria and viruses. *Appl.Environ.Microbiol.* **49**, 5, 1191-1196.
- Fathepure, B.Z., Nengu, J.P. i S.A. Boyd (1987): Anaerobic bacteria that dechlorinate perchloroethene. *Appl.Environ.Microbiol.* **53**, 11, 2671-2674.
- Fedorak, P.M. i S.E. Hrudey (1984): The effects of phenol and some alkyl phenolics on batch anaerobic methanogenesis. *Water Res.* **18**, 3, 361-367.
- Fedorak, P.M. i S.E. Hrudey (1986): Anaerobic treatment of phenolic coal conversion wastewater in semicontinuous cultures. *Water Res.* **20**, 1, 113-122.
- Fedorak, P.M. i S.E. Hrudey (1986a): Nutrient requirement for the methanogenic degradation of phenol and p-cresol in anaerobic draw and feed cultures. *Water Res.* **20**, 7, 929-933.
- Fedorak, P.M., Deborah, R.J. i S.E. Hrudey (1986b): The effects of cyanide on the methanogenic degradation of phenolic compounds. *Water Res.* **20**, 10, 1315-1320.
- Fenters, J., Reed, J., Lue-Hing, C. i J. Bertucci (1979): Inactivation of viruses by digested sludge components. *Journal WPCF* **51**, 7, 689-694.
- Ferguson, J.F. i M.M. Benjamin (1985): Studies of anaerobic treatment of sulfite process wastes. *Water Res.* **17**, 113-121.
- Field, J.A. i G. Lettinga (1987): The methanogenic toxicity and anaerobic degradability of a hydrolyzable tannin. *Water Res.* **21**, 3, 367-374.
- Fitzgerald, P.R. i R.F. Ashley (1977): Differential survival of ascaris ova in wastewater sludge. *Journal WPCF* **49**, 1722-1724.
- Fox, P., Suidan, M.T. i J.T. Pfeffer (1988): Anaerobic treatment of a biologically inhibitory wastewater. *Journal WPCF* **60**, 1, 86-92.
- Fradkin, L. i F. Kremer (1981). *Proc. 35th Ind. Waste Conf. (1980)*, Purdue Univ., (Ann Arbor Sci. Publ., Inc., Ann Arbor, Mich.), 57; preko *Journal WPCF* **54**, 6, 614, 1982.(Anaerobic Processes - Literature Review).
- Furusawa, N., Togashi, I., Hirai, M., Shoda, M. i H. Kubota (1984). *J.Ferment.Tecnnol.* **62**, 589; preko Wada, A., i sar. (1986).*J.Ferment.Technol.* **64**, 2,161-167.
- Gaćeša, S., Klašnja, M., Savić, S., Amidžić, M. i Lj. Vrbaški (1984): Laboratorijska ispitivanja proizvodnje biogasa iz otpadne vode farmi svinja. Zbornik radova sa I Savetovanja energetičara Vojvodine "Energetika SAP Vojvodine", 182-191, Novi Sad, 16. i 17.03.1984.

- Gaćeša, S., Klašnja, M., Vrbaški, Lj. i J. Gaćeša (1984a): Proizvodnja biogasa iz melasne džibre na nepokretnom sloju mulja. *Hem.ind.* **38**, 10, 322-325.
- Gaćeša, S., Savić, S., Vrbaški, Lj. i B. Pekić (1984b): Proizvodnja biogasa iz otpadnih proizvoda poljoprivre i prehrambene industrije. *Goriva i maziva* **23**, 3, 131-141.
- Gaćeša, S., Vrbaški, Lj., Baras, J., Knežić, L., Klašnja, M. i F. Zdanski (1985): Biogas - proizvodnja i primena. Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1985, str. 25.
- Gaćeša, S. (nosilac), i sar. (1986). Tema: "Proizvodnja metana iz poljoprivrednih i industrijskih otpadaka i stajnjaka". Elaborat o radu u 1985.g., str. 7. SIZ NR Vojvodine, maj 1986.
- Garber, W.F. (1982): Operating experience with thermophilic anaerobic digestion. *Journal WPCF* **54**, 8, 1170-1175.
- Ghose, T.K. i A. Bhadra (1981): Maximization of energy recovery in biomethanation process. Part-I: Use of cow dung as substrate in multireactor system. *Process Biochemistry* **16**, 6, 23-25.
- Ghosh, S., i sar. (1980). *Biotechnol.Bioeng.*, Symp. No. 10, 163; preko *Journal WPCF* **53**, 6, 716, 1981. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Ghosh, S. (1981): Energy production efficiencies in anaerobic gasification processes. *Process Biochemistry* **16**, 4, 2-4, 6-7, 12.
- Ghosh, S. (1986): Comparative studies of temperature effects on single-stage and two-phase anaerobic digestion. *Biotechnol.Bioeng.*, Symp. No. 17, 365-377.
- Ghosh, S. i D.L. Klass (1978): Two-phase anaerobic digestion. *Process Biochemistry* **13**, 4, 15-24.
- Ghosh, S. i D. Klass (1979): Resource Recovery and Conservation **4**, 115; preko *Journal WPCF* **52**, 6, 1190, 1980. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Ghosh, S. i F.G. Pohland (1974): Kinetics of substrate assimilation and product formation in anaerobic digestion. *Journal WPCF* **46**, 4, 748-759.
- Ghosh, S., Ombregt, J.P. i P. Pipyn (1985): Methane production from industrial wastes by two-phase anaerobic digestion. *Water Res.* **19**, 9, 1083-1088.
- Gil-Pena, M., i sar. (1987). *Biotechnol. Lett.* **9**, 587; preko *Journal WPCF* **60**, 6, 833, 1988. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Girard, P., Scharer, J.M. i M. Moo-Young (1986): Two-stage anaerobic digestion for the treatment of cellulosic wastes. *The Chemical Engineering Journal* **33**, B1-B10.
- Glanser-Šoljan, M., Dvoraček, L. i S. Ban (1982): Fundamentalne postavke u anaerobnoj fermentaciji. *Voda i sanit.tehn.* **12**, 6, 12-19.
- Glanser, M., Dvoraček, L. i S. Ban (1986): Metanska fermentacija-mikrobiološki aspekti. *Hem.ind.* **40**, 6, 192-197.
- Goslich, V. i L. Scheider (1987): Biogasgewinnung aus Melasseschlempe. *Die Branntweinwirtschaft* **127**, 3, 30-35.
- Grbić-Galić, D. i T.M. Vogel (1987): Transformation of toluene and benzene by mixed methanogenic cultures. *Appl.Environ.Microbiol.* **53**, 2, 254-260.
- Grbić-Galić, D. i L.Y. Young (1985): Methane fermentation of ferulate and benzoate: Anaerobic degradation pathways. *Appl.Environ.Microbiol.* **50**, 2, 292-297.
- Guiot, S.R., Kennedy, K.J. i L. van den Berg (1984): Performance of the methanogenic upflow sludge blanket filter (UBF) reactor. Proc. of the Fifth Canadian Bioenergy R and D Seminar, Ottawa, Canada, 323-327, 26-28.03.1984.

- Guiot, S.R. i L. van den Berg (1985): Performance of an upflow anaerobic reactor combining a sludgr blanket and a filter treating sugar waste. *Biotechnol. Bioeng.* 27, 6, 800-806.
- Guthrie, M.A., Kirsch, E.J., Wukasz, R.F. i C.P.L. Grady (1984): Pentachlorophenol biodegradation - II. *Anaerobic. Water Res.* 18, 4, 451-461.
- Hakulinen, R., i sar. (1985). *Water Sci. Techn.(G.B.)* 17, 289; preko *Journal WPCF* 58, 6, 505, 1986. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Hall, D.O. (1983). U "Energy from Biomass", Strub, A., Chartier, P. i Schleser, G. (Eds.), Applied Science, London, str. 43-62; preko Anon.(grupa autora)(1983).
- Hamer, G. i C.-G. Hedèn (1967): Methane as a carbon substrate for the production of microbial cells. *Biotechnol. Bioeng.* 9, 4, 499-514.
- Hammer, M.S. i J.A. Borchard (1969). *Jour. San. Eng. Div. Proc. Amer. Soc. Civil Engr.* 95, SA5, 907; preko Ghosh i Pohland (1974).
- Hamoda, M.F. i K.J. Kennedy (1987): Biomass retention and performance of anaerobic fixed-film reactors treating acetic acid wastewater. *Biotechnol. Bioeng.* 30, 2, 272-281.
- Hao, S.S. (1979). *Dissertation Abs.* 39, 6085; preko *Journal WPCF* 52, 6, 1185, 1980. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Harper, S.R. i F.G. Pohland (1986): Recent developments in hydrogen management during anaerobic biological wastewater treatment. *Biotechnol. Bioeng.* 28, 4, 585-602.
- Hashimoto, A.G. (1981): Methane production and effluent quality from fermentation of beef cattle manure and molasses. *Biotechnol. Bioeng., Symp. No. 11*, 481-492.
- Hashimoto, A., i sar. (1978). *Symposium Papers: Energy from Biomass and Wastes*, Washington, D.C., Institute of Gas Technology, 379; preko *Journal WPCF* 51, 6, 1207. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Hashimoto, S., Fujita, M., Qu, J., Zhang, J. i A. Yamazaki (1986): Effects of wastewater strength on the performance of an anaerobic filter. *J. Ferment. Technol.* 64, 6, 545-551.
- Hayes, T.D., Jewell, W.J. i sar. (1979): Methane generation from small scale farms, in Biogas and alcohol fuels production. *Proc. of seminar Staf of Compost Sci/land utilization.* J.G. Press, Emmaus, USA, 88-117.
- Hayes, T.D. i T.L. Theis (1978): The distribution of heavy metals in anaerobic digestion. *Journal WPCF* 50, 1, 61-72.
- Heertjes, P.M., Kuijvenhoven, L.J. i R.R. van der Meer (1982): Fluid flow pattern in upflow reactors for anaerobic treatment of beet sugar factory wastewater. *Biotechnol. Bioeng.* 24, 2, 443-459.
- Heertjes, P.M. i R.R. van der Meer (1978): Dynamics of liquid flow in an up-flow reactor used for anaerobic treatment of wastewater. *Biotechnol. Bioeng.* 20, 1577-1594.
- Henry, M. (1985). *Symposium Papers: Energy from Biomass and Wastes IX.* D.L. Klass (Ed.), Inst. Gas Technol., Chicago, Ill., 829; preko *Journal WPCF* 58, 6, 506, 1986. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Hiatt, W.C., Carr, A.D. i J.F. Andrews (1973). *Engineering Bulletin*, Purdue University, Engineering Extension Series 142, 966-976; preko Sheehan i Greenfield (1980).
- Hilton, B.S., Oleszkiewicz, A. i Z.J. Oziemblo (1985). *Canadian Society for Civil*

- Engineering Annual Conference, 243-261. Saskatoon, SK.; preko Maree i Strydom (1987).
- Howerton, D.E. i J.C. Young (1987): Two-stage cyclic operation of anaerobic filters. *Journal WPCF* **59**, 8, 788-794.
- Hungate, R.E. (1977): Microbial Energy Conservation. H.G. Schlegel i J. Barnes (Eds.), Pergamon Press; preko *Journal WPCF* **50**, 10, 2406, 1978. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Hutten, T.J., i sar. (1980). *Antonie van Leeuwenhoek* **46**, 601; preko Harper i Pohland (1986).
- Iannotti, E.L., i sar. (1978). *Appl. Environ. Microbiol.* **36**, 55; preko *Journal WPCF* **51**, 6, 1202, 1979. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Iannotti, E.L., i sar. (1982). *Appl. Environ. Microbiol.* **43**, 136; *Journal WPCF* **55**, 6, 623, 1983. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Iannotti, E.L., Porter, J.H., Fischer, J.R. i D.M. Sievers (1979): Changes in swine manure during anaerobic digestion, in *Developments in Industrial Microbiology* **20**, 519-529. Publication of the Society for Industrial Microbiology, Arlington, Virginia 1979.
- Inden, P.P. i R. Rautenbech (1978). Symposium Papers: Energy from Biomass and Wastes, Washington, D.C., Institute of Gas Technology, 697; preko *Journal WPCF* **51**, 6, 1201, 1979. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Isa, Z., Grusenmeyer, S. i W. Verstraete (1986). *Appl. Environ. Microbiol.* **51**, 572-579; preko Yoda i sar. (1987).
- Jackson, C.J. (1966). Proc. 21st Ind. Waste Conf., Purdue University, Lafayette, Ind., 19-32; preko Sheehan i Greenfield (1980).
- Jain, M.K. i J.G. Zeikus (1987). *Appl. Environ. Microbiol.* **53**, 1387; preko *Journal WPCF* **60**, 6, 831, 1988. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Jarrell, K.F. i E.A. Hamilton (1985). *Appl. Environ. Microbiol.* **50**, 179; preko *Journal WPCF* **58**, 6, 505, 1986. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- James, S.C. i C.C. Wiles (1980). *Biotechnol. Bioeng. Symp. Ser.* **10**, 259; preko *Journal WPCF* **53**, 6, 715, 1981. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Jarrell, K.F. i M. Saulnier (1987). *Can. J. Microbiol.* **33**, 551; preko *Journal WPCF* **60**, 6, 832, 1988. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Jewell, W.J., Switzenbaum, M.S. i J.W. Morris (1981): Municipal wastewater treatment with the anaerobic attached microbial film expanded bed process. *Journal WPCF* **53**, 4, 482-490.
- Jonson, L.D. i J.C. Young (1983). *Journal WPCF* **55**, 1441; preko *Journal WPCF* **56**, 6, 587, 1984. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Karhadkar, P.P., Audic, J-M., Faup, G.M. i P. Khanna (1987): Sulfide and sulfate inhibition of methanogenesis. *Water Res.* **21**, 9, 1061-1066.
- Kaspar, H.F. i K. Wuhrmann (1987). *Appl. Environ. Microbiol.* **36**, 1; preko Poels, J., van Assche, P. i W. Verstraete (1985). *Biotechnol. Bioeng.* **27**, 12, 1692-1698.
- Keenan, J.D. (1977). *Biotechnol. Bioeng.* **19**, 867-878; preko Sheehan i Greenfield (1980).
- Kennedy, K.J. i R.L. Droste (1985): Start up of anaerobic downflow stationary fixed film (DSFF) reactors. *Biotechnol. Bioeng.* **27**, 8, 1153-1165.
- Kennedy, K.J. i R.L. Droste (1986): Anaerobic fixed film reactors treating carbohydrate wastewater. *Water Res.* **20**, 6, 685-695.

- Khan, A.W. i T.M. Trottier (1978): Effect of sulfur-containing compounds on anaerobic degradation of cellulose to methane by mixed cultures obtained from sewage sludge. *Appl. Environ. Microbiol.* **35**, 6, 1027-1034.
- Kim, B.R., Chian, E.S.K., Cross, W.H. i S.S. Cheng (1986): Adsorption, desorption, and bioregeneration in an anaerobic, granular activated carbon reactor for the removal of phenol. *Journal WPCF* **58**, 1, 35-40.
- King, G.M. i W.J. Wiebe (1980). *Appl. Environ. Microbiol.* **39**, 877; preko *Journal WPCF* **53**, 6, 713, 1981. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Kirsch, E.J. i R.M. Sykes (1971). *Progress in Ind. Microbiol.*, 166; preko Colleran i sar. (1982).
- Klass, D.L. (1983). U "Symposium Papers: Energy from Biomass and Wastes VII". D.L. Klass (ed.), *Inst. Gas. Technol., Chicago, Ill.*, 1; preko *Journal WPCF* **56**, 6, 586, 1984. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Klašnja, M., Gaćeša, S. i Lj. Vrbaški (1985): Dobijanje biogasa na nepokretnom sloju mulja iz melasne džibre. *Zbornik radova*, 16, 115-128. Tehnološki fakultet, Novi Sad.
- Klašnja, M., Gaćeša, S., Gaćeša, J. i O. Grujić (1985a): Dvostepeni postupak dobijanja biogasa iz melasne džibre na nepokretnom sloju mulja. *Zbornik radova I. jugoslovenskog simpozijuma "Biogas - teorija i praksa"*, 89-93. Donji Milanovac, 5.-7. II. 1985.
- Koster, I.W. (1986): Characteristics of the pH-influenced adaptation of methanogenic sludge to ammonium toxicity. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **36**, 10, 445-455.
- Koster, I.W. i E. Koomen (1988): Ammonia inhibition of the maximum growth rate of hydrogenotrophic methanogens at various pH-levels and temperatures. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **28**, 500-505.
- Koster, I.W. i G. Lettinga (1984). *Agric. Wastes* **9**, 205-216; preko Koster i Koomen (1988).
- Koster, I.W., Rinzema, A., de Vegt, A.L. i G. Lettinga (1986): Sulfide inhibition of the methanogenic activity of granular sludge at various pH-levels. *Water Res.* **20**, 12, 1561-1567.
- Kreipe, H. (1981): *Getreide-und Kartoffelbrennerei*. Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart, 1981, str. 252.
- Kristjanson, J.K., i sar. (1982). *Arch. Microbiol.* **131**, 285; preko *Journal WPCF* **55**, 6, 626, 1983. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Krumme, M.L. i S.A. Boyd (1988): Reductive dechlorination of chlorinated phenols in anaerobic upflow bioreactors. *Water Res.* **22**, 2, 171-177.
- Krzycki, J.A. i J.G. Zeikus (1984). *J. Bacteriol.* **158**(1), 231; preko Harper i Pohland (1986).
- Kugelman, I.J. i P.L. McCarty (1965). *Journal WPCF* **37**, 97-116; preko Anderson i sar. (1982).
- Kuo, M.C. i J.L. Jones (1978). *Symposium Papers: Energy from Biomass and Wastes*, Washington, D.C., Institute of Gas Technology, 143; preko *Journal WPCF* **51**, 6, 1201, 1979. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Laquidara, M.J., Blanc, F.C. i J.C. O Shaugnessy (1986): Development of biofilm, operating characteristics and operational control in the anaerobic rotating biological contactor process. *Journal WPCF* **58**, 2, 107-114.
- Loll, U. (1977). U "Microbial Energy Conversion". H.G. Schlegel and J. Barnes

- (Eds.), Pergamon Press, New York; preko Journal WPCF 50, 10, 2404, 1978. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Lurje, J.J. (red.) (1973): UNIFICIROVANNYE METODY ANALIZA VOD, 2. izd., Himija, Moskva, 1973.
- Lurje, J.J. (1984): Analitičeskaja himija promišljennih stočnih vod. Himija, Moskva, 1984, 184-185.
- Maciel, P. (1980): Status Imperial Valley biogas projekta. Mat. seminara: Biogas and alcohol fuels productions, Chicago, 25-26.10.1979. Jerome Goldstein, ed., Emmaus, Pa. 18049, 1980.g., str. 27-31. Izvodi radova. Obrada: Gaćeša, S., Tehnološki fakultet, Novi Sad.
- Mackie, R.I. i M.P. Bryant (1981). Appl. Environ. Microbiol. 41, 1363; preko Journal WPCF 54, 6, 613, 1982. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Malik, K.A. (1979): New potentials in microbial fuel production, recoveries and cleaning: A critical outlook. Process Biochemistry 14, 4, 4, 6-8, 23.
- Marchaim, U. (1983). Proc. Third Int. Symp. on Anaerobic Digestion, Cambridge, Mass., 343; preko Journal WPCF 57, 6, 535, 1985. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Maree J.P. i W.F. Strydom (1987): Biological sulphate removal from industrial effluent in an upflow packed bed reactor. Water Res. 21, 2, 141-146.
- McCarty, P.L. (1964). Publ. Works 95, 91-94; preko Koster i sar. (1986).
- McInerney, M.J. i M.P. Bryant (1979). The 1st Ind. Symp. on anaerobic digestion, Cardiff, 17-21.09.1979.; preko Racault (1986).
- McMillan, H.H. (1981). APWA Reporter, 10; preko Journal WPCF 54, 6, 616, 1982. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Massey, M.L. i F.G. Pohland (1978): Phase separation of anaerobic stabilisation by kinetic control. Journal WPCF 50, 9, 2204-2222.
- Mata-Alvarez, J. (1987): A dynamic simulation of a two-phase anaerobic digestion system for solid wastes. Biotechnol. Bioeng. 30, 7, 844-851.
- Matsumoto, J. (1978). Technol. Rep. Tohoku Univ. (Jap.) 43, 173; preko Journal WPCF 52, 6, 1185, 1980. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Matsumoto, J. i T. Noike (1979). Technol. Rep. Tohoku Univ. (Jap.) 44, 85; preko Journal WPCF 53, 6, 713, 1981. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- MEBAK (Methodensammlung der Mitteleuropäischen Brautechnischen Analysekommission): Brautechnische Analysenmethoden, deo I, 133, Selbstverlag der MEBAK, Freising-Weißenstephan, 1979.
- Middleton, A.C. i A.Wm. Lawrence (1977): Kinetics of microbial sulfate reduction. Journal WPCF 49, 7, 1659-1670.
- Moletta, R., Verrier, D. i G. Albagnac (1986): Dynamic modelling of anaerobic digestion. Water Res. 20, 4, 427-434.
- Monteith, H.D. i J.P. Stephenson (1981): Mixing efficiencies in full-scale anaerobic digesters by tracer methods. Journal WPCF 53, 1, 78-84.
- Mosey, F. (1982). Henze and Harremöes, Copenhagen, Denmark; preko Poels, J., van Assche, P. i W. Verstraete (1985). Biotechnol. Bioeng. 27, 12, 1692.
- Mountforth, D.O. i R.A. Asher (1979). Appl. Environ. Microbiol. 37, 670-675; preko Sherer i Sahm (1981).
- Mucha, H., Lingens, F. i W. Trösch (1988): Conversion of propionate to acetate and methane by syntrophic consortia. Appl. Microbiol. Biotechnol. 27, 581-586.

- Murray, P.A. i S.H. Zinder (1985): Nutritional requirements of Methanosarcina sp. Strain TM-1. *Appl. Environ. Microbiol.* **50**, 1, 49-55.
- Müller, H.W. i W. Trösch (1986): Screening of white-rot fungi for biological pre-treatment of wheat straw for biogas production. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **24**, 2, 180-185.
- Neul, H. (1984): Modifizierte Verfahrenstechniken bei der anaeroben Behandlung li hochbelasteter Abwässer in Lebensmittel-und vewandten Industrien. *Forum der Brauerei*, 1, 12-18.
- Ng, W.J., Wong, K.K. i K.K. Chin (1985): Two-phase anaerobic treatment kinetics of palm oil wastes. *Water Res.* **19**, 5, 667-669.
- Nishio, N. (1986). *Hakkokogaku Kaishi* **64**, 181-196; preko *J. Ferment. Technol.* **64**, 3, 270, 1986.
- Nishio, N., Kayawake, E. i S. Nagai (1985): Rapid methane production from formate or acetate in fixed bed bioreactors. *J. Ferment. Technol.* **63**, 2, 205-209.
- Norris, H. (1977). *Water Sew. Works* **90**, 2; u "Wastewater Treatment Plant Design". *Manual of Practise No. 8*, Water Pollut. Control Fed., Washington, D.C., 533; preko Dezhum i sar. (1988).
- Oleszkiewicz, J.A. i M. Olthof (1982): Anaerobic treatment of food industry wastewaters. *Food Technology* - june 1982, 78-82.
- Ono, H. (1964). *Proc. 2nd Int. Conf. Tokyo* (Edited Baars J.K.), 100-104, Pergamon, Oxford; preko Sheehan i Greenfield (1980).
- Oremland, R.S. i B.F. Taylor (1978). *Geochim. Cosmochim.* **42**, 209-214; preko Karhadkar i sar. (1987).
- Pacey, J. (1980): Prihvat gasa iz trulišta djubrišta. *Mat. seminaru Biogas and alcohol fuels productions*, Chicago 25-26.10.1979. Jerome Goldstein, ed., Emmaus, Pa. 18049, 1980.g., str. 162-164. *Izvodim radova. Obrada: Gaćeša, S., Tehnološki fakultet, Novi Sad.*
- Parkin, G.F. i S.W. Miller (1983). U *Proc. of the 37th Purdue Ind. Waste Conf.* (Bell, J.M., Ed.), Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, 729-743; preko Koster (1986).
- Parkin, G.F., Speece, R.E., Yang, C.H.J. i W.M. Kocher (1983): Response of methane fermentation systems to industrial toxicants. *Journal WPCF* **55**, 1, 44-53.
- Parkin, G.F., i sar. (1982). *J. Environ. Eng. Div., Proc. Am. Soc. Civ. Eng.* **108**, 515; preko *Journal WPCF* **55**, 6, 625, 1983. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Parkin, G.F., i sar. (1983). *Journal WPCF* **55**, 44; preko *Journal WPCF* **56**, 6, 587, 1984. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Petersen, H. (1987): *Brauerei-anlagen*. Verlag Hans Carl, Nürberg, 1987, str. 45.
- Petroff, D. (1983). *Thèse docteur-ingénieur, université Claude Bernard, Lyon J et Ecole Vètèrinaire de Lyon*; preko Racault (1986).
- Pette, K.C., i sar. (1981). *Proc. 35th Ind. Waste Conf.* (1980), Purdue Univ. (Ann Arbor Science Publishers, Inc., Ann Arbor, Mich.) 635, 1981; preko *Journal WPCF* **54**, 6, 618, 1982.
- Phelan, M.B., Crawford, D.L. i A.L. Pometto III. (1979). *Can. J. Microbiol.* **25**, 1270-1276; preko Colberg, P.J. i L.Y. Young (1985). *Appl. Environ. Microbiol.* **49**, 2, 345-349.
- Pipun, P., Verstraete, W. i J.P. Ombregt (1980): Results of a pilot scale anaerobic upflow reactor treating the wastewater of a distillery. *4. Symp. Technische*

- Pitt, W.W. i R.K. Genug (1980): Konzervacija i dobijanje energije u anaerobnim bioreaktorima sa kompaktnim slojem. Materijali IV Simpozijuma Energy from Biomass and Wastes, Lake Buena Vista, Florida, 21-25.01.1980. Institute of Gas Technology 1980., str. 451-472. Izvodi radova. Obrada: Gaćeša, S., Tehnološki fakultet, Novi Sad.
- Pohland, F.G. i S. Ghosh (1971): Developments in anaerobic treatment processes. Biotechnol.Bioeng., Symp. No. 2, 85-106.
- Pohland, F.G. i S. Ghosh (1971a). Environmental Letters 1, 4; preko Ghosh i Pohland (1974).
- Poole, A.D. (1976): Energija iz biomase: neka opšta razmišljanja. Mat. simpozijuma Clean fuels from biomass, urban refuse and agricultural wastes, Orlando, Florida, 27-30.01.1976. Institute of Gas Technology 1976., str. 441-463. Izvodi radova. Obrada: Gaćeša, S., Tehnološki fakultet, Novi Sad.
- Poole, K.M., i sar. (1984). Symposium Papers: Energy from Biomass and Wastes VIII. D.L. Klass (Ed.), Inst. Gas Technol., Chicago, Ill., 923; preko Journal WPCF 57, 6, 536, 1985.
- Povich, M.J. (1978): Proizvodnja goriva u poljoprivredi - Ograničenja uslovljena vodom i hranljivim sastojcima u zemljištu. Biochemical Engineering: Renewable Sources of Energy and chemical Feedstocks. American Institute of Chemical Engineers. Symp. Series 181, 74, 1978, str. 1-5. Izvodi radova. Obrada: Gaćeša, S., Tehnološki fakultet, Novi Sad.
- Prakasam, T.B.S. (1980): Primena tehnologije biogasa u Indiji. Mat. seminara: Biogas and alcohol fuels production, Chicago, 25-26.10.1979. Jerome Goldstein, ed., Emmaus, Pa. 18049, 1980.g., str. 202-211. Izvodi radova. Obrada: Gaćeša, S., Tehnološki fakultet, Novi Sad.
- Price, E. i P. Cheremisinoff (1981): Biogas - Production and Utilization, Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, SAD, str. 8.
- Price, E. i P. Cheremisinoff (1981a): Biogas - Production and Utilization, Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, SAD, str. 19.
- Racault, I. (1986): Contribution à l'étude du procédé de méthanisation par filtre anaérobie à flux ascendant: application au traitement des effluents d'établissements vinicoles. Thèse de 3ème cycle, Université de Poitiers.
- Rands, M.B., Cooper, D.E., Woo, C.-P., Fletcher, G.C. i K.A. Rolfe (1981): Compost filters for H₂S removal from anaerobic digestion and rendering exhausts. Journal WPCF 53, 2, 185-189.
- Reis, M.A.M., Alexandre, F.M.L.G. i M.J.T. Carrondo (1989): The effect of sulfide on sulfate reducing bacteria growth rates (poster). 5th European Conference "Biomass for Energy and Industry", Lisbon, Portugal, 9-13.10.1989.
- Riberio, C.C. i J.R.C. Branco (1981): Stillage: A resource disguised as a nuisance. Process Biochemistry 16, 3, 8-10,12-13.
- Riera, F.S., Córdoba, P. i F. Sineriz (1985): Use of the UASB reactor for the anaerobic treatment of stillage from sugar cane molasses. Biotechnol.Bioeng. 27, 1710-1716.
- Ripley, L.E., i sar. (1985). Proc. 39th Ind. Waste Conf., Purdue Univer., Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich., 73; preko Journal WPCF 58, 6, 505, 1986. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Robbins, J.E., i sar. (1979). Infection and Immunity 38, 175; preko Journal WPCF 52, 6, 1189, 1980. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Roland, W.A. i R.D. Schmid (1978). Von Wasser (ger.) 50, 177; preko Journal WPCF 52, 6, 1185, 1980. (Anaerobic Processes - Literature Review).

- Romero, L.I., Sales, D., Cantero, D. i M.A. Galan (1988): Thermophilic anaerobic digestion of winery waste (vinasses): Kinetics and process optimization. *Process Biochemistry* 23, 8, 119-125.
- Rozenwinkel, K.-H. i C.F. Seyfried (1984): Reinigung von Brauereiabwässern. *Brauwelt* 124, 28, 1229-1232.
- Rüffer, H., Slomka, T. i J. Verink (1986): Untersuchungen über die CSB-Eliminierung aus Abwässern der Hefeindustrie durch eine anaerobe, aerobe und anaerobe-aerobe Behandlung. *gwf-wasser/abwasser* 127, H.3, 129-134.
- Sales, D., Valcarcel, M.J., Martinez-Ossa, E. i L. Perez (1987): A depurative process for wine distilleries wastes. *Process Biochemistry* 22, 2, 64-66.
- Samson, R. i S. Guiot (1985a): Mixing characteristics and performance of the anaerobic upflow blanket filter (UBF) reactor. *J.Chem.Tech.Biotechnol.* 35B, 1, 65-74.
- Samsin, R., van den Berg, L., Hade, C. i R. Peters (1984): Anaerobic digestion of sheese factory effluent using industrial scale fixed-film and upflow sludge bed reactors. *Proc. of the Fifth Can. Bioenergy R and D Seminar, Ottawa, Canada, 26-28.03.1984.*, 335-339.
- Samson, R., van den Berg, L. i K.J. Kennedy (1985): Mixing characteristics and startup of anaerobic downflow stationary fixed film (DSFF) reactors. *Biotechnol.Bioeng.* 27, 1, 10-19.
- Sanders, M.C. (1977). 7th Fed. Conv. Aust. Eater and Wastewater Assoc., Canberra, 479-513; preko Sheehan i Greenfield (1980).
- Sanders, D.A., Malina, Jr., J.F., Moore, B.E., Sagik, B.P. i C.A. Sorber (1979): Fate of poliovirus during anaerobic digestion. *Journal WPCF* 51, 4, 333-343.
- Santhanathan, S. (1981): Ammonia toxicity in anaerobic digesters, Msc Dissertation, 1981. University of Newcastle-upon-Tyne; preko Anderson i sar. (1982).
- Särner, E. (1986): Pilot and full scale anaerobic-aerobic treatment of mixed wastewater from a sulphite pulp mill and a cellulose derivate manufacturing company. *Biotechnology in the Pulp and Paper Industry, The third International Conference, Stockholm, 16-19.06.1986.*, 133-136.
- Schaumberg, F.F. i E.J. Kirsch (1966). *App.Microbiol.* 14, 761; preko Ghosh i Pohland (1974).
- Schlegel, H.G. (1981). *Allgemeine Mikrobiologie*, 5. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, West Germany; preko Koster i sar. (1986).
- Schonheit, P., i sar. (1982). *Arch.Microbiol.* 132, 285; preko *Journal WPCF* 55, 6, 625, 1983. (Anaerobic Processes - Literature Review), i preko Yoda i sar. (1987).
- Sheehan, G.J. i P.F. Greenfield (1980): Utilisation, treatment and disposal of distillery wastewater. *Water Res.* 14, 257-277.
- Sherer, P. i H. Sahn (1981): Influence of sulfur-containing compounds on the growth of *Methanosarcina barkeri* in a defined medium. *European J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* 12, 1, 28-35.
- Silverio, C.M., Anglo, P.G., Montero, G.V., Pacheco, Ma.V., Alamis, Ma.L. i V.S. Luis, Jr. (1986): Anaerobic treatment of distillery slops using an upflow anaerobic filter reactor. *Process Biochemistry* 21, 6, 192-195.
- Smirnov, B.A. (red.)(1981): *Tehnologija spirta. Legkaja i pišćevaja promišćennost*, Moskva, 1981., str. 367.
- Smith, M.R. i R.A. Mah (1978). *Appl. Environ. Microbiol.* 36, 870; preko *Journal WPCF* 51, 6, 1201, 1979. (Anaerobic Processes - Literature Review).

- Smith, M.R. i R.Mah (1980). *Appl.Environ.Microbiol.* 39, 993; preko *Journal WPCF* 53, 6, 711, 1981. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Song, K. i J.C. Young (1986): Media design factors for fixed-bed anaerobic filters. *Journal WPCF* 58, 2, 115-121.
- Sorensen, J., Christensen, D. i B. Jorgensen (1981). *Appl.Environ.Microbiol.* 42,5-11; preko Karhadkar i sar. (1987).
- Speece, R.E. (1983). *Environ.Sci.Technol.* 17, 416A-427A; preko Koster i sar.(1986).
- Spillmann, S.K., Traub, F., Schwyzer, M. i R. Wyler (1987): Inactivation of animal viruses during sewage sludge treatment. *Appl.Environ.Microbiol.* 53, 9, 2077-2081.
- Sriprasertsak, P., Dhavises, G. i S. Oi (1985): Mesophilic and thermophilic methane fermentation of slop waste. *J.Ferment.Technol.* 63, 6, 567-573.
- STANDARD METHODS For the Examination of Water and Wastewater, 14th Edition, APHA-AWWA-WPCF, Washington, 1975.
- Steber, J. i P. Wierich (1987): The anaerobic degradation of detergent range fatty alcohol ethoxylates. Studies with ^{14}C -labelled model surfactants. *Water Res.* 21, 6, 661-667.
- Stover, E.L., i sar. (1985). *Proc. 39th Ind. Waste Conf., Purdue Univ., Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich.,* 57; preko *Journal WPCF* 58, 6, 507, 1986. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Stronach, S.M., Diaz-Baez, M.C., Rudd, T. i J.N. Lester (1987): Factors affecting biomass attachment during startup and operation of anaerobic fluidized beds. *Biotechnol.Bioeng.* 30, 5, 611-620.
- Switzenbaum, M.S. i S.C. Danskin (1982). *Proc. 36th Ind. Waste Conf. Purdue Univ., Ann Arbor Sci. Publ., Inc., Ann Arbor, Mich.,* 414; preko *Journal WPCF* 55, 6, 628, 1983. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Switzenbaum, M.S. i W.J. Jewell (1980): Anaerobic attachen-film expanded-bed reactor treatment. *Journal WPCF* 52, 7, 1953-1965.
- Taiganides, E.P.: *World Animal Review*, No 35, FAO.
- Tait, S.J. i A.A. Friedman (1980): Anaerobic rotating biological contactor for carbonaceous wastewaters. *Journal WPCF* 52, 2257-2269.
- Togashi, J., Suzuki, M., Hirai, M, Shoda, M. i H. Kubata (1986): Removal of NH_3 by a peat biofilter without and with nitrifier. *J.Ferment.Technol.* 64, 5, 423-432.
- Toldrá, F., Flors, A., Lequerica, J.L. i S. Vallés (1986): Fluidized bed biomethanation of acetic acid. *Appl.Microbiol.Biotechnol.* 23, 5, 336-341.
- Tyagi, R.D. i D. Couillard (1987): Bacterial leaching of metals from digested sewage sludge. *Process Biochemistry* 22, 4, 114-117.
- Ueki, K., Kotaka, K., Itoh, K. i A. Ueki (1988): Potential availability of anaerobic treatment with digester slurry of animal waste for the reclamation of acid mine water containing sulfate and heavy metals. *J.Ferment.Technol.* 66, 1, 43-50.
- van den Berg, L., Lentz, C.P. i D.W. Armstrong (1980): Anaerobic waste treatment efficiency comparisons between fixed film reactors, contact digesters and fully mixed, continuously fed digesters. *Proc. 3sth Ind. Waste Conf., Purdue Univ., Lafayette, Indiana 1980. Ann Arbor Sci. Publ.* 1980, 788-793.
- van den Heuel, J.C. i R.J. Zoetemeyer (1982). *Process Biochemistry* 17, 14; preko *Journal WPCF* 55, 6, 625, 1983. (Anaerobic Processes - Literature Review).

- van der Meer, R.R. i P.M. Heertjes (1983): Mathematical description of anaerobic treatment of wastewater in upflow reactors. *Biotechnol.Bioeng.* 25, 2531-2556.
- van der Meer, R.R. i R. de Vletter (1982): Anaerobic treatment of wastewater: the gas-liquid-sludge separator. *Journal WPCF* 54, 11, 1482-1492.
- Varel, V.H. i A.G. Hashimoto (1982). *Appl.Environ.Microbiol.* 44, 1415; preko *Journal WPCF* 55, 6, 625, 1983. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Vargas, C. i R.C. Ahlert (1987): Anaerobic degradation of chlorinated solvents. *Journal WPCF* 59, 11, 964-968.
- Vargas, C., i sar. (1987a). *Proc. 41st Ind. Waste Conf., Purdue Univ. Ext. Ser., Butterworth Pub., Boston, Mass., 339*; preko *Journal WPCF* 60, 6, 832, 1988. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Verma, S.R. i R.C. Dalala (1976). *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 4, 547; preko Sheehan i Greenfield (1980).
- Vicent, T., Paris, J.M., Lema, J.M. i E. Ibanez (1985): Thermophilic anaerobic treatment of an industrial wastewater: Startup and stability studies. *Biotechnol. Bioeng., Symp. No. 15*, 599-609.
- Vogel, T.M. i P.L. Mc Carty (1985): Biotransformation of tetrachloroethylene to trichloroethylene, dichloroethylene, vinyl chloride, and carbon dioxide under methanogenic conditions. *Appl.Environ.Microbiol.* 49, 5, 1080-1083.
- Vrati, S. (1984): Single cell protein production by photosynthetic bacteria grown on the clarified effluents of biogas plant. *Appl.Microbiol.Biotechnol.* 19, 3, 199-202.
- Wada, A., Shoda, M., Kubota, H., Kobayashi, T., Katayama-Fujimura, Y. i H. Kuraishi (1986): Characteristics of H₂S oxidizing bacteria inhabiting a peat biofilter. *J.Ferment.Technol.* 64, 2, 161-167.
- Wagener, S. i B. Schink (1987): Anaerobic degradation of nonionic and anionic surfactants in enrichment cultures and fixed-bed reactor. *Water Res.* 21, 5, 615-622.
- Wang, Y.T., Suidan, M.T. i B. E. Rittman (1986): Anaerobic treatment of phenol by an expanded-bed reactor. *Journal WPCF* 58, 3, 227-233.
- Wechs, F. (1986): Untersuchungen zur Optimierung der zweistufigen anaeroben Klärschlammstabilisierung. *Das Gas-und Wasserfach, Wasser Abwasser* 127, 3, 109-117.
- Weimer, P.J. i J.G. Zeikus (1978). *Arch. Microbiol.* 119, 175; preko Harper i Pohland (1986).
- Whitman, W.B., Sohn, S.H., Kuk, S. i R.Y. Xing (1987): Role of amino acids and vitamins in nutrition of mesophilic Methanococcus spp. *Appl.Environ.Microbiol.* 53, 10, 2373-2378.
- Wildenauer, F.X., Blotevogel, K.H. i J. Winter (1984): Effect of monensin and 2-bromoethanesulfonic acid on fatty acid metabolism and methane production from cattle manure. *Appl.Microbiol.Biotechnol.* 19, 2, 125-130.
- Wilkinson, T.G., Topiwala, H.H. i G. Hamer (1974): Interactions in a mixed bacterial population growing on methane in continuous culture. *Biotechnol.Bioeng.* 16, 1, 41-59.
- Williams, R.T. i R.L. Crawford (1985). *Appl.Environ.Microbiol.* 50, 1542; preko *Journal WPCF* 58, 6, 504, 1986. (Anaerobic Processes - Literature Review).

- Wilmot, P.D., Cadee, K., Katinic, J.J. i B.V. Kavanagh (1988): Kinetics of sulfide oxidation by dissolved oxygen. *Journal WPCF* **60**, 7, 1264-1270.
- Wolfe, Ph.M. i C.P. Koeling (1984): BASIC Engineering, Science, and Business Programs for the Apple II and Iie, str. 51-106. Brady Communications Co., Inc., Bowie, Maryland.
- Yang, S.T. i M.R. Okos (1987). *Biotechnol.Bioeng.* **30**, 661; preko *Journal WPCF* **60**, 6, 832, 1988. (Anaerobic Processes - Literature Review).
- Yang, J. i R.E. Speece (1985): Effects of engineering controls on methane fermentation toxicity response. *Journal WPCF* **57**, 12, 1134-1141.
- Yang, J. i R.E. Speece (1986): The effect of chloroform toxicity on methane fermentation. *Water Res.* **20**, 10, 1273-1279.
- Yoda, M., Kitagawa, M. i Y. Miyaji (1987): Long term competition between sulfate-reducing and methane-producing bacteria for acetate in anaerobic bio-film. *Water Res.* **21**, 12, 1547-1556.
- Young, J.C. i M.F. Dahab (1982): Operational characteristics of anaerobic packed-bed reactors. *Biotechnol.Bioeng.*, Symp. No. 12, 303-316.
- Young, L.Y. i M.D. Rivera (1985): Methanogenic degradation of for phenolic compounds. *Water Res.* **19**, 10, 1325-1332.
- Zehnder, A.J.B., Ingvorsen, K. i T. Marti (1982). 2nd Int. Symp. on anaerobic digestion, Travemünde, 6-11.09.1981., Ed. Hughes i sar., 45-68; preko Racault (1986).
- Zoetemeyer, R.J., van den Heuvel, J.C. i A. Cohen (1982). *Water Res.* **16**, 303-311; preko Racault (1986).

9. SUMMARY

MULTISTEP ANAEROBIC BIOLOGICAL PURIFICATION OF HIGHLY LOADED WASTEWATERS

The research was focused on two-stage process of anaerobic purification with separate utilization of biogas from the first and second stages, in such a way that only biogas from the second stage would be used as an energent, while biogas from the first stage should be used for other purposes, or not used at all. A possibility for realization of this conception was proved by application of appropriate relation between loading rate and retention time in the first and second stage, what finally resulted in the production of the greatest quantity of methane in the second stage. A consistent system of four criteria was formulated for evaluation of successful achievement of the process conceived in this way.

For kinetic interpretation of the first stage two models were used (substrate utilization model and product formation model). It was determined that values of kinetic constants of the first stage (μ_m and K) are compatible, that is, the model functions almost as successfully with constant values obtained by the second model.

For kinetic interpretation of the second stage the models used by Chen and Hashimoto were modified. An equation was formulated for calculation of concentration of residual substrate in effluent which represents a modification of the corespondent equation in substrate utilization model which takes into regard change of refractory coefficient of the influent of the second stage.

For predicting the quantity of methane produced in the second stage two equations were formulated: for calculating the quantity of methane (1) per unit of the organic matter added in two-stage process, and (2) per unit of the organic matter added to the second stage with effluent of the first stage. The equations represent a modification of corespondent equation in product formation model, taking into regard change of the maximum quantity of methane.

From sulphate in anaerobic conditions hydrogen sulphide (H_2S) is obtained which prevents or obstructs the application of anaerobic process of purification of a considerable amount of wastewaters. For this reason, two-stage process of anaerobic purification with utilization of biogas from the second stage only, as an energent, was examined also in a treatment of highly loaded wastewaters rich in sulphates. As a model wastewater molasses stillage was used with (1) 9.5% total solids and 2.4 g sulphate/l, and (2) 7% total solids and 3.3 g sulphate/l.

By increasing of so-called relative loading, that is by decreasing of temperature in digester of the first stage (under very high loading rate with organic matter, 55.6 g volatile solids/l \times d) decreasing of methanogens activity was reduced, as well as stimulation of activity of sulphate reducing bacteria, in other words, the effect equivalent to selective inhibition of methanogenesis was achieved.

In such a way, some 34% of total sulphate content in the stillage were transformed to H_2S and removed from the system by biogas obtained from the first stage. By stripping of effluent of the first stage with CO_2 , removing of sulphate was increased to 38%. Two-stage process with utilization only of biogas from the second stage as an energent was successfully applied in a treatment of highly loaded wastewaters with 2.4 g SO_4 /l. In biogas of the first stage there was only 9% of the total quantity of methane, and even 81% of the total quantity of hydrogen sulphide. On the other hand, in biogas of the second stage concentration of H_2S was 1.3%, what means that this biogas could be used even without purification as a fuel in boilers.

The results obtained in treatment of highly loaded wastewaters with 3.3 g SO_4 /l were not satisfactory, because the increased concentration of sulphate has a negative effect not only on methanogenesis, but on sulphate reduction, as well. Because of unsatisfactory effect of sulphate reduction in the first stage, biogas of the acceptable quality for fuel could not be obtained in the second stage, because of too high concentration of H_2S , even in the case of stripping of effluent from the first stage.

In the process of anaerobic purification of highly loaded wastewaters rich in sulphates, the greatest part of inhibition of methanogenesis is a consequence of the sulphate reduction. It has been evaluated that methane yield is decreased for 5% because of consumption of substrates of methanogenesis for reduction of sulphate. Inhibition of methanogenesis depends on concentration of sulphates in wastewater and becoms significantly higher when sulphate concentration is increased from 2.4 to 3.3 g/l, probably because of the increase of concentration of soluble free H_2S in digester liquid.

10. TUMAČ SIMBOLA KORIŠĆENIH U EKSPERIMENTALNOM DELU

- o Oznaka za influent prvog stepena ili dvostepenog procesa u celini, izuzev u dva slučaja: (1) maksimalna proizvodnja metana po jedinici unete organske materije obeležena je sa B_o , i (2) dva tzv. prethodna oglada u delu 6.2.2.1. označena su sa A_o i B_o .
- I Prvi stepen.
- II Drugi stepen.
Prilikom izračunavanja ZO, R, E, P, i B za drugi stepen je sa **II** označena tzv. **nominalna** vrednost tih parametara iskazana u odnosu na količinu organske materije u influentu prvog stepena, odnosno dvostepenog procesa u celini. Na primer: ZO_{II} (g HPK_o/l*d), B_{II} (l CH₄^{II}/g HPK_o).
- II/I Prilikom izračunavanja ZO, R, E, P, i B za drugi stepen je sa **II/I** označena tzv. **efektivna** vrednost tih parametara, iskazana u odnosu na količinu organske materije unete u drugi stepen sa efluentom prvog stepena. Na primer: $ZO_{II/I}$ (g HPK_I/l*d), $B_{II/I}$ (l CH₄^{II}/g HPK_I).
- I+II Prvi plus drugi stepen, odnosno dvostepeni proces u celini.
- III Treći stepen (ogled "trostepeno", deo 6.2.2.2.).
- I+II+III Prvi plus drugi plus treći stepen, odnosno trostepeni proces u celini (ogled "trostepeno", deo 6.2.2.2.).
- II+III Drugi plus treći stepen, kao "produženi" drugi stepen (ogled "trostepeno", deo 6.2.2.2.).

- Σ Korišćeno za označavanje celog opsega ispitivanih vremena zadržavanja ($\Sigma\theta$, poglavlje 6.1.), izuzev u interpretaciji dela rezultata oglada "trostepeno" (deo 6.2.2.2.) gde je, na slici 51, sa ΣV_{CH_4} i ΣV_{H_2S} označena količina metana, odnosno vodoniksulfida proizvedena u sva tri stepena.
- l_{Σ} Litara ukupne zapremine digestora oba stepena, korišćeno kako bi se istaklo da se vrednost odredjenog parametra posmatra u odnosu na proces u celini. Na primer, opterećenje dvostepenog procesa u celini:
 $ZO_{I+II}(\text{g HPK}_o/l_{\Sigma} * d)$.
- Oznaka za vrednosti koje se iskazuju preko organske suve materije.

$\left. \begin{matrix} A_0, A_1 \\ B_0, B_1 \end{matrix} \right\}$ Označavanje tzv. prethodnih oglada A i B serije, deo 6.2.2.2.

$\left. \begin{matrix} A_{I-XIII} \\ B_{II-XIV} \end{matrix} \right\}$ Označavanje oglada A serije (neparni brojevi I-XIII) i B serije (parni brojevi II-XIV), deo 6.2.2.2.

- B Količina metana proizvedena po jedinici unete organske materije, l/g .
- B_0 Maksimalna količina metana koja se može proizvesti pri dovoljno dugom ("beskonačnom") vremenu zadržavanja, l/g .
- calc Vrednosti pojedinih parametara izračunate kinetičkim modelom.
- CH_4 Metan.
- $CH_4\%$ Koncentracija metana u biogasu, % .
- $CO_2\%$ Koncentracija ugljendioksida u biogasu, % .

δ Gradijent, tj. promena vrednosti parametara dva posmatrana ravnotežna stanja (i) i (n), izražena na ravnotežno stanje (n), i iskazana u % . Sa i su označena ravnotežna stanja broj 2,3,5,6; a sa n ravnotežna stanja broj 1,2,4,5. Na primer:

$$\delta R = \frac{R_i - R_n}{R_n} * 100 \%$$

Δ Specifični gradijent. Gradijent odgovarajućeg parametra izražen u odnosu na odgovarajući gradijent zapreminskog opterećenja i iskazan u % . Na primer:

$$\Delta R = \frac{\delta R}{\delta ZO} 100 \%$$

- E Efikasnost prečišćavanja, % .
- exp Eksperimentalne vrednosti, označavanje korišćeno prilikom razmatranja kinetike da se istakne da je vrednost određenog parametra dobijena eksperimentom.
- f Koeficijent bionerazgradljivosti, $f = S_r/S_T$.
- HPK Hemijska Potrošnja Kiseonika, g/l, mg/l .
- IK Isparljive masne kiseline, u pravilu izražene kao sirćetna kiselina, g/l .
- H₂S Vodoniksulfid.
- H₂S % Koncentracija vodoniksulfida u biogasu, % .
- H₂S II/I(%) Procentualni odnos koncentracije H₂S u biogasu drugog stepena prema koncentraciji H₂S u biogasu prvog stepena.
- H₂S I/II(X) Odnos koncentracije H₂S u biogasu prvog stepena prema koncentraciji H₂S u biogasu drugog stepena, tj. koliko puta (X) je u prvom stepenu veća koncentracija u odnosu na drugi stepen.
- i/n Ravnotežna stanja za koja se računa Gradijent i Specifični gradijent, $i = 2,3,5,6$; $n = 1,2,4,5$.
- μ Specifična brzina rasta mikroorganizama, dan⁻¹.
- μ_m Maksimalna specifična brzina rasta mikroorganizama, dan⁻¹.
- N Ukupni azot (po Kjeldahl-u), g/l .
- NH₄ Amonijak, g/l .
- oSM **o**rganska **S**uva **M**aterija, ili gubitak žarenjem suvog ostatka, suve materije, g/l .
- P Produktivnost prečišćavanja, tj. odnos kapaciteta prečišćavanja i zapreminskog opterećenja, iskazan u %: $P = (R/ZO) 100\%$.
- P_{CH₄} Produktivnost proizvodnje metana, tj. količina metana proizvedena po jedinici zapremine digestora na dan ili zapreminska brzina proizvodnje metana, l/l×d .
- R Kapacitet prečišćavanja, kapacitet obrade, količina organske materije razgradjena u jedinici zapremine digestora na dan, g/l×d .
- r² Koeficijent determinacije, kvadrat koeficijenta korelacije.

- RSD Relativna standardna devijacija, %.
- S Koncentracija biorazgradljivog supstrata, g/l .
- S_T Koncentracija supstrata (biorazgradljivi + bionerazgradljivi), g/l .
- S_r Koncentracija bionerazgradljivog supstrata, g/l .
- SO_4 Sulfati
- SUM Suma najmanjih kvadrata.
- θ Hidrauličko vreme zadržavanja ili vreme retencije ili retencija, dan.
- θ_m Minimalno vreme zadržavanja, dan .
- V Količina, zapremina, biogasa proizvedena na dan, l/d .
- V_{CH_4} Količina, zapremina, metana proizvedena na dan, l/d .
- $V_{CH_4}^{II} / (V_{CH_4}^I + V_{CH_4}^{II})$, (%) Procentualni odnos količine metana u biogasu drugog stepena prema ukupnoj količini metana u biogasu oba stepena (u dvostepenom procesu u celini).
- $V_{CH_4}^{II} / \Sigma V_{CH_4}$ (%) Procentualni odnos količine metana u drugom stepenu prema ukupnoj količini metana u sva tri stepena (u ogledu "trostepeno", slika 51).
- $V_{H_2S}^{II/I}$ (%) Procentualni odnos količine H_2S u biogasu drugog stepena prema količini H_2S u biogasu prvog stepena.
- $V_{H_2S}^{I/II}$ (X) Odnos količine H_2S u biogasu prvog stepena prema količini H_2S u biogasu drugog stepena, tj. koliko je puta (X) količina H_2S u biogasu prvog stepena veća u odnosu na drugi stepen.
- $V_{H_2S}^I / (V_{H_2S}^I + V_{H_2S}^{II})$ (%) Procentualni odnos količine H_2S u biogasu prvog stepena prema celokupnoj količini H_2S (u biogasu oba stepena).
- $V_{H_2S}^I / \Sigma V_{H_2S}$ (%) Procentualni odnos količine H_2S u biogasu prvog stepena prema ukupnoj količini H_2S u biogasu sva tri stepena (u ogledu "trostepeno", slika 51).
- Y_{CH_4} Prinos metana, količina metana proizvedena po jedinici razgradjene organske materije, l/g .

ZO Zapreminsko opterećenje, količina unete organske materije po jedinici zapremine digestora na dan, g/l*d .

$\frac{ZO_{II} - ZO_{II/I}}{ZO_{II}}$ Specifični utrošak supstrata u prvom stepenu, %.

